

62779

**INTRODUCCIÓN AL CONOCIMIENTO SOBRE LA
CONTAMINACIÓN DEL AGUA SUBTERRÁNEA POR
FLUIDOS INMISCIBLES CON ELLA.**
(Líquidos en Fase No Acuosa).

Septiembre de 2004



MINISTERIO
DE EDUCACIÓN
Y CIENCIA



Instituto Geológico
y Minero de España

**INTRODUCCIÓN AL CONOCIMIENTO SOBRE LA
CONTAMINACIÓN DEL AGUA SUBTERRÁNEA POR
FLUIDOS INMISCIBLES CON ELLA.**
(Líquidos en Fase No Acuosa).

Septiembre de 2004



INFORME	Identificación: H1-001-04
	Fecha: 22/09/2004
TÍTULO INTRODUCCIÓN AL CONOCIMIENTO SOBRE LA CONTAMINACIÓN DEL AGUA SUBTERRÁNEA POR FLUIDOS INMISCIBLES CON ELLA. (Líquidos en Fase No Acuosa).	
PROYECTO DESARROLLO DE METODOLOGÍAS EN AGUAS SUBTERRÁNEAS PARA LA DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS HIDROGEOLÓGICOS, CRITERIOS DE PROTECCIÓN Y TÉCNICAS DE RECUPERACIÓN DE ACUÍFEROS (SICOAN 2000073)	
RESUMEN Los líquidos en fase no acuosa constituyen un problema de contaminación de gran importancia en acuíferos bajo instalaciones industriales y militares en todo el mundo. En este informe, debido a que el desarrollo de trabajos de investigación, caracterización y descontaminación en España es escaso y los trabajos realizados puntuales, se lleva a cabo una revisión de: <ul style="list-style-type: none">- Los tipos de contaminantes incluidos en el conjunto de los líquidos en fase no acuosa.- La normativa legal aplicable en casos de contaminación inducida por la presencia de dichos compuestos.- Los parámetros y características físico-químicas de estos contaminantes, tanto densos como ligeros.- Las técnicas más extendidas en la actualidad para la caracterización de acuíferos contaminados por la presencia de líquidos en fase no acuosa.- Las técnicas existentes para la remediación de dicha contaminación tanto en la zona no saturada como en la saturada.	
Revisión	
Nombre: Juan Antonio López Geta	Autores: Álvaro García García
Unidad: Hidrogeología y Aguas Subterráneas	
Fecha: 30/09/2004	Responsable: Carlos Martínez Navarrete

CORREO ELECTRÓNICO

igme@igme.es

RÍOS ROSAS, 23
28003-MADRID
TELÉFONO: 91 349 5700
FAX: 91 442 6216

1. INTRODUCCIÓN.....	5
1.1. ALCANCE DEL PROBLEMA.....	5
1.2. DESCRIPCIÓN GENERAL DE LOS LÍQUIDOS EN FASE NO ACUOSA. TIPOS Y COMPORTAMIENTO.....	8
2. MARCO LEGAL REFERENTE A LAS SUSTANCIAS NO MISCIBLES CON EL AGUA.....	13
2.1. DENTRO DE LA LEGISLACIÓN NACIONAL.....	13
2.2. DENTRO DE LA LEGISLACIÓN EUROPEA.....	16
2.3. DENTRO DE LAS LEGISLACIONES AUTONÓMICAS.....	22
3. CONCEPTOS FUNDAMENTALES ACERCA DE LA MIGRACIÓN (TRANSPORTE Y DESTINO) DE LOS NAPLS.....	23
3.1. FUERZAS QUE ACTÚAN SOBRE LOS NAPLS EN EL MEDIO SUBTERRÁNEO.....	23
3.2. MIGRACIÓN EN LA ZONA NO SATURADA.....	23
3.1.1. <i>Sistemas de distribución de fases en la zona no saturada.....</i>	<i>24</i>
3.2. MIGRACIÓN EN LA ZONA SATURADA.....	27
4. PARÁMETROS IMPORTANTES EN LA MIGRACIÓN DE LOS NAPLS.....	31
4.1. PROPIEDADES DEL NAPL.....	31
4.1.1. <i>Densidad.....</i>	<i>31</i>
4.1.2. <i>Viscosidad.....</i>	<i>31</i>
4.1.3. <i>Solubilidad.....</i>	<i>33</i>
4.1.4. <i>Presión de vapor.....</i>	<i>33</i>
4.1.5. <i>Volatilidad.....</i>	<i>34</i>
4.1.6. <i>Tensión interfacial (tensión diedra).....</i>	<i>34</i>
4.1.7. <i>Humectabilidad.....</i>	<i>35</i>
4.2. CARACTERÍSTICAS DEL MEDIO SUBTERRÁNEO.....	36
4.2.1. <i>Fuerza/presión capilar.....</i>	<i>36</i>
4.2.2. <i>Distribución del tamaño de poros/Contenido inicial en humedad.....</i>	<i>38</i>
4.2.3. <i>Gradiente estratigráfico (estructura geológica y buzamiento de los estratos).....</i>	<i>39</i>
4.2.4. <i>Velocidad del agua subterránea.....</i>	<i>39</i>
4.3. FUNCIONES DEPENDIENTES DE LA SATURACIÓN.....	39
4.3.1. <i>Saturación residual.....</i>	<i>39</i>
4.3.2. <i>Permeabilidad relativa.....</i>	<i>41</i>
5. CARACTERIZACIÓN DE MEDIOS CON PRESENCIA DE NAPLS.....	45
5.1. MÉTODOS BÁSICOS TRADICIONALES.....	49
5.1.1. <i>Sondeos de exploración y toma de muestras del suelo.....</i>	<i>49</i>
5.1.2. <i>Análisis de las aguas subterráneas.....</i>	<i>50</i>
5.1.3. <i>Medida de los niveles (agua y NAPL) en pozos.....</i>	<i>52</i>
5.2. ANÁLISIS DE LOS GASES DEL SUELO.....	54
5.3. TRAZADORES.....	56
5.3.1. <i>Ensayos de partición de trazadores entre pozos (PITT).....</i>	<i>56</i>
5.3.2. <i>Radón - 222.....</i>	<i>57</i>
5.4. SEGUIMIENTO INVERSO MEDIANTE CONCENTRACIONES EN DISOLUCIÓN.....	59
5.5. TÉCNICAS GEOFÍSICAS.....	59
5.5.1. <i>Geoadar (GPR, Ground Penetrating Radar).....</i>	<i>60</i>

5.5.2. Radar entre pozos (Cross-Well Radar)	61
5.5.3. Tomografía de Resistividad Eléctrica	61
5.5.4. Perfiles de Inducción Vertical (VIP)	62
5.5.5. Reflexión Sísmica de Alta resolución en 3 Dimensiones.....	62
5.5.6. Resistividad Electromagnética de Alta Resolución (EMR)	63
5.5.7. Geofísica de muy baja frecuencia (VLF)	63
5.6. TÉCNICAS BASADAS EN EL USO DEL PENETRÓMETRO DE CONO (CPT).....	64
5.6.1. Sonda de Membrana Permeable (Membrane Interface Probe, MIB) 65	
5.6.2. Rociado o Aspersión con Agua (Hydrosparge)	65
5.6.3. Fluorescencia Inducida por Láser (LIF)	66
5.6.4. Penetrómetro de Cono de Visión (V-CPT)	66
5.6.5. Espectroscopía Raman	66
5.6.6. Sensor Electroquímico	67
5.6.7. Muestrador discreto en profundidad o Perfilador Waterloo (Ingleton)67	
5.6.8. Inyección/extracción de Cosolventes; Inyección/extracción de Precisión (PIX)	68
5.7. MUESTREADOR DE NAPLS DE CINTA (RNS).	69
5.8. PROGRAMAS INFORMÁTICOS DE EQUILIBRIOS DE PARTICIÓN DE MULTICOMPONENTES POLIFÁSICOS	70
5.9. CONSIDERACIONES ACERCA DE LA CARACTERIZACIÓN DE NAPLS EN ROCAS DURAS (ACUÍFEROS FRACTURADOS)	71
5.10. METODOLOGÍA DE LA TRIADA	72
5.11. METODOLOGÍA DE LA "CAJA DE HERRAMIENTAS"	76
5.12. CONSIDERACIONES ACERCA DE LOS COSTES DE CARACTERIZACIÓN MEDIANTE EL USO DE DIFERENTES TÉCNICAS.....	76
6. TÉCNICAS DE REMEDIACIÓN.....	78
<i>Tipo de Contaminante</i>	81
6.1. TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS <i>IN SITU</i>	82
6.2. TRATAMIENTOS FÍSICOS Y/O QUÍMICOS <i>IN SITU</i>	85
6.2.1. Barreras reactivas de tratamiento.....	86
6.2.2. Rociado o aspersión con aire ("Air Sparging").....	87
6.2.3. Separación por aire en pozo ("In-Well Air Stripping")	88
6.2.4. Lavado con Cosolventes o Alcoholes.....	92
6.2.5. Lavado con Surfactantes.....	94
6.2.6. Inyección de vapor o separación dinámica subterránea ("Steam Injection", "Dynamic Underground Stripping").....	97
6.2.7. Calentamiento eléctrico	100
6.2.8. Electrocínética	101
6.2.9. Vitrificación <i>in situ</i>	102
6.2.10. Oxidación química <i>in situ</i>	103
6.3. TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS <i>EX SITU</i>	108
6.4. TRATAMIENTOS FÍSICOS Y/O QUÍMICOS <i>EX SITU</i>	108
6.4.1. Bombeo y tratamiento	108
6.4.2. Extracción de vapor del suelo y técnicas derivadas	110
6.5. CONTENCIÓN FÍSICA.....	112
7. GLOSARIO.	114
8. BIBLIOGRAFÍA.	118

1. Introducción.

1.1. Alcance del problema

Los líquidos en fase no acuosa (Newell *et al.*, 1994) son, en general, hidrocarburos inmiscibles, o más concretamente líquidos de solubilidad limitada en el agua, que muestran en el subsuelo comportamientos y propiedades diferentes a las de las plumas de otros contaminantes comunes de las aguas subterráneas.

Estos fluidos y las plumas de compuestos orgánicos, en fase gaseosa o disuelta, que generan se han convertido en un problema de contaminación de gran importancia en terrenos con instalaciones industriales y militares, en uso o abandonadas, en todo el mundo (INTERA, 2003).

Hasta los comienzos de la década de 1960 la cuestión de si el agua subterránea se veía afectada por contaminantes orgánicos se trataba únicamente mediante la observación de fallos en las redes de vertidos y otras cuestiones similares (GPRG, 2003). Según textos de la época los residuos orgánicos eran:

“...los más fáciles de eliminar mediante los procesos naturales de separación filtración, dilución y reacción química” teniendo en cuenta que si *“no existiesen factores poderosos de protección y purificación en la naturaleza, sería casi imposible encontrar agua [subterránea] en ningún lugar”*

por lo que la contaminación debida a ellos recibió escasa atención hasta esa fecha.

Aunque existen métodos analíticos para su determinación en el agua desde los años 50, no fue hasta la década de 1980 cuando se comenzó a tener gran número de informes que indicaban los problemas de contaminación generados por estos compuestos.

Debido al grave problema que supone la existencia de este tipo de contaminación, se han desarrollado grupos de trabajo e investigación para su identificación y elaboración de metodologías de regeneración de los acuíferos afectados por ella en muchos países, principalmente a partir de la década de 1980. Sin embargo, hasta el momento presente el desarrollo de dichos trabajos en España es escaso, siendo bastante puntuales los trabajos realizados, con tecnologías *importadas*, y escasa la investigación llevada a cabo. De éstos los más importantes son aquellos llevados a cabo por empresas privadas en el ámbito de recuperación de suelos y en menor medida de acuíferos pero en su mayoría en casos de contaminación por productos del petróleo. Así se recoge en el Libro Blanco del Agua en España (Ministerio de Medio Ambiente, 2000) elaborado al final de los años 90:

“La contaminación de las aguas subterráneas por compuestos orgánicos es un problema cuyo alcance todavía no es bien conocido en nuestro país. El origen de este tipo de contaminación es diverso, aunque frecuentemente está relacionado con la utilización inadecuada de productos fitosanitarios en agricultura. Cabe mencionar asimismo como fuentes contaminantes las fugas en depósitos y conducciones, la eliminación y vertido -urbano e

industrial- de residuos que contienen disolventes, desengrasantes, conservantes, agentes de limpieza etc. y los vertederos de residuos sólidos.

Durante la década de los años 90, la DGOH y la DGCA y, posteriormente, la DGOHCA, establecieron convenios de colaboración con el CEDEX para el estudio de este tipo de contaminación de las aguas subterráneas, dirigido hasta 1995 a unidades hidrogeológicas detríticas y, más concretamente, a zonas de regadío. Los compuestos que se han detectado con mayor frecuencia en dichos estudios y en otros trabajos puntuales realizados por diversos organismos e investigadores pertenecen al grupo de organoclorados, entre los que destacan clorobenzenos, cloroetanos, cloroetilenos, tetracloruro de carbono y hexaclorociclohexano.

Es destacable la presencia, aunque en contenidos bajos, de una gran variedad de compuestos no deseables en las aguas subterráneas de las cuencas del Duero y del Tajo. Conviene reseñar que en la práctica totalidad de los casos - en estos y en los restantes ámbitos de planificación que a continuación se mencionan - los pozos afectados no se destinan al abastecimiento de agua potable.

La contaminación debida a la utilización de productos fitosanitarios ha ocasionado en la cuenca del Guadiana la acumulación de aldrín, DDT, HCH y atrazina en zonas regables de la Mancha Occidental, que en ocasiones exceden los límites máximos autorizados para aguas potables.

En ocasiones, también se ha detectado la aparición de compuestos volátiles - tri y tetracloroetilenos, clorobenzenos y etilbenzeno - en las aguas subterráneas de la cuenca del Guadalquivir, caso de la Depresión de Granada, Almonte-Marismas y Aluvial del Barbate. En estas unidades se ha detectado asimismo contaminación procedente de derivados del petróleo. También de forma generalizada aparecen contaminantes procedentes de almazaras, refinado y envasado de aceites, tales como ácidos grasos y sus ésteres. En la depresión de Baza están presentes, aunque en bajas concentraciones, compuestos organoclorados y organofosforados; en el aluvial del Guadalquivir se ha descrito la presencia de hexaclorociclohexano.

La presencia de compuestos orgánicos ocasiona también problemas de contaminación en numerosas unidades detríticas de la cuenca del Júcar, en las que se han detectado ciertas sustancias en contenidos superiores a los permitidos. En ocasiones el problema afecta a aguas de abastecimiento a poblaciones. En las Planas de Sagunto y Valencia Sur y el Caroch Sur el dicloroetano alcanza puntualmente contenidos muy altos, del orden de 14.000, 13.000 y 17.000 ng/l, respectivamente. En la Plana de Castellón se han identificado una serie de compuestos que sólo ligeramente y de forma puntual superan los límites máximos establecidos.

La eliminación de residuos industriales en la cuenca del Ebro ha contaminado las aguas subterráneas en la cuenca alta del Gállego, indicada por la presencia de compuestos orgánicos volátiles. En las aguas subterráneas del acuífero aluvial de Vitoria se han detectado atrazinas, lindano y otros pesticidas procedentes de prácticas agrícolas.

En razón de la toxicidad de algunos de los compuestos incluidos en este grupo de contaminantes y habida cuenta del conocimiento insuficiente del alcance del problema en España, resulta necesario continuar los trabajos actualmente en curso, estableciendo criterios de muestreo basados en las características hidrogeológicas de los acuíferos y en los usos del agua y del suelo en cada caso.

Es importante recordar que la información relativa a problemas de contaminación de las aguas subterráneas procedente de determinadas fuentes de tipo puntual es inexistente o muy dispersa y difícilmente accesible. Tal es el caso de depósitos enterrados, gasolineras, fugas de alcantarillado, vías de comunicación, etc. Aunque el elevado coste de mejorar el conocimiento sobre este tipo de problemas parece en ocasiones disuasorio, sólo con una investigación rigurosa podrá determinarse si los problemas detectados hasta la fecha son los de mayor incidencia, por su gravedad y extensión, en el deterioro de la calidad de los recursos hídricos subterráneos.

No han sido muy numerosas las ocasiones en las que se ha intentado descontaminar un acuífero: la complejidad y dificultad técnicas, y el correspondiente coste económico que estas operaciones conllevan han inducido comúnmente al abandono del recurso afectado y su sustitución por agua de otro origen.

Las actuaciones en el campo de la descontaminación de acuíferos se circunscriben en nuestro país al saneamiento de zonas donde se han producido derrames de hidrocarburos procedentes de depósitos de almacenamiento (gasolineras, etc.), sin que hasta el momento se disponga de información referente a la conclusión de ninguna de las acciones en marcha destinadas a la recuperación de acuíferos contaminados por otro tipo de compuestos.

Es importante hacer notar que la Directiva Marco del Agua (DMA) promulgada en el año 2000 establece la necesidad de desarrollo de técnicas de tratamiento *in situ* con costes asumibles. Los estados miembros deben preparar un programa de medidas para conseguir un buen estado de las aguas superficiales y subterráneas al final del año 2010. Para ello se deben no solo promover el desarrollo y aplicación de nuevas técnicas sino que también son necesarias demostraciones en campo, ensayos de referencia y evaluaciones de las técnicas. Se debe llevar a cabo investigación sobre las técnicas de tratamiento activo y las de contención (Grima y López, 2001).

1.2. Descripción general de los Líquidos en Fase No Acuosa. Tipos y comportamiento

Existe un gran número de compuestos orgánicos de solubilidad limitada en el agua, con gran diversidad de características fisicoquímicas y que han sido detectados en estudios realizados en numerosos países (ver tablas 1 y 2 correspondientes a los sitios del superfondo en EE.UU., el programa del Gobierno Federal para la limpieza de los sitios con vertidos peligrosos incontrolados, ya sean abandonados, accidentales o ilegales que suponen un riesgo para la salud humana o para el medio ambiente).

El término Líquido en Fase No Acuosa, NAPL (“Non Aqueous Phase Liquid”), se utiliza para describir las diferencias físicas y químicas generalmente entre un hidrocarburo y el agua (Huling y Weaver, 1991), que tienen como resultado la aparición de una interfase entre ambos líquidos (Newell *et al.*, 1995). Ésta es una superficie física de división de los dos líquidos puros, que no impide que algunos componentes del NAPL se puedan disolver en el agua. Mediante la observación de esta superficie es posible la determinación de la inmiscibilidad, aunque existen numerosos métodos de cuantificación de las propiedades físicas y químicas de los NAPLs (Mercer y Cohen 1990 en Huling y Weaver, 1991; Newell *et al.* 1995).

Dentro de los Líquidos en Fase No Acuosa, cabe hacer una distinción entre dos grandes grupos, con características y comportamiento diferenciado, según su *gravedad específica* o peso de la fase no acuosa en relación con el agua. Éstos son (figura 1):

Líquidos Ligeros en Fase No Acuosa, LNAPLs (“Light Non Aqueous Phase Liquids”), cuya gravedad específica (densidad) es menor que la del agua.

Generalmente se trata de productos derivados del petróleo (Lee, 2003), siendo los más comunes los carburantes, que son mezclas complejas de hidrocarburos alifáticos y cíclicos, hidrocarburos policíclicos aromáticos y metales como el vanadio. También se considera como LNAPL el petróleo crudo.

Debido a que son menos densos que el agua quedan, al infiltrarse en el subsuelo, generalmente retenidos próximos a la superficie del agua subterránea (nivel freático).

Líquidos Densos en Fase No Acuosa, DNAPLs (“Dense Non Aqueous Phase Liquids”), cuya gravedad específica es mayor que la del agua.

Químicamente son compuestos semivolátiles, halogenados o no, y volátiles halogenados.

Se suelen encontrar en disolventes, conservantes de maderas (creosol, pentaclorofenol...) y breas de carbón y pesticidas entre otros, siendo los más comunes los disolventes clorados utilizados para limpieza en seco, industrias textiles y limpieza industrial de metales.

Este grupo, de manera particular, es el que presentan mayores problemas para la recuperación y restauración de los acuíferos en que se encuentran debido principalmente a dos razones: son extremadamente difíciles de localizar y de cuantificar en el subsuelo, y típicamente tienen solubilidades muy bajas en el agua, aunque mucho mayores que los límites de potabilidad generalmente admitidos (USEPA, 1994) que en nuestro país están regulados en el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano (BOE, 2003 a). Debido a que son más densos que el agua, se mueven verticalmente hacia abajo en principio a través de la zona no saturada y de la zona saturada posteriormente, dejando DNAPL *residual* atrapado en el subsuelo y *acumulaciones* de contaminantes en fase libre que se sitúan a techo de las formaciones de baja permeabilidad existentes en su recorrido, como lentejones de arcillas o limos.

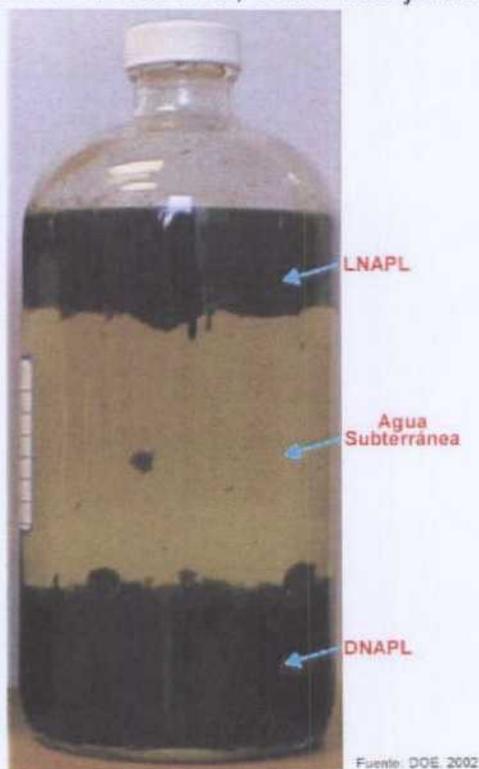


Figura 1: Muestra de agua subterránea contaminada por líquidos en fase no acuosa (NAPLs).

Los NAPLs generalmente se encuentran en áreas en las que grandes volúmenes de disolventes u otros líquidos con solubilidad limitada en el agua han sido utilizados (U. S. DOE, 2002).

Cada una de las sustancias que forman las mezclas (en ambos tipos de NAPLs) tiene diferente grado de solubilidad por lo que se trata de compuestos cuyas propiedades fisicoquímicas son cambiantes con el tiempo y con las variaciones que se producen en el medio subsuperficial en el que se localizan. Debido a su solubilidad limitada en el agua al alcanzar el límite de solubilidad la mezcla con el agua no continuará y el NAPL quedará en el terreno como un líquido separado, diferente del inicialmente puesto en contacto con el agua subterránea.

Generalmente es muy difícil, o imposible en muchos casos, la eliminación de la totalidad del NAPL existente como contaminante en un acuífero, una vez que éste se ha infiltrado en el subsuelo, sobre todo mediante la utilización de técnicas clásicas de bombeo y tratamiento del agua contaminada ("pump and treat"), ya que a menos que los sondeos se encuentren ranurados exactamente en la zona de contacto con el NAPL en la totalidad del espesor del acuífero en el que este se encuentre sólo se bombeará agua que haya estado en contacto con el NAPL (no la fase contaminante libre) y su porcentaje de eliminación será mínimo, por lo que en la actualidad se están llevando a cabo la implementación de técnicas nuevas o emergentes en sitios contaminados (Ordóñez Suárez, 2001), que buscan una mayor efectividad en la remediación.

El NAPL residual que queda atrapado en la matriz del suelo/acuífero puede funcionar como una fuente continua de contaminantes hacia el agua subterránea (Huling y Weaver, 1991; National Research Council, 1994), y actúa como una barrera efectiva contra la recuperación total de los acuíferos afectados por NAPLs, tardando ésta decenios o incluso siglos. El tiempo necesario para que la totalidad del NAPL se mezcle con el agua dependerá de la composición de éste, la cantidad del mismo introducido en el medio y la velocidad a la que fluye el agua subterránea a través de la zona contaminada por el NAPL.

Mientras que en las muestras correspondientes a las plumas de contaminantes disueltos (componentes solubles del NAPL) éstos no suelen ser visibles a simple vista y se mueven de manera similar al flujo del agua subterránea, en las correspondientes a otros componentes de los NAPL se forma una fase visible, separada y aceitosa en el subsuelo cuya migración se rige por la gravedad, la flotabilidad y las fuerzas capilares existentes, para la que el flujo del agua subterránea existente carece de importancia (figura 2).

Los mayores problemas que presenta la existencia de NAPLs en las aguas

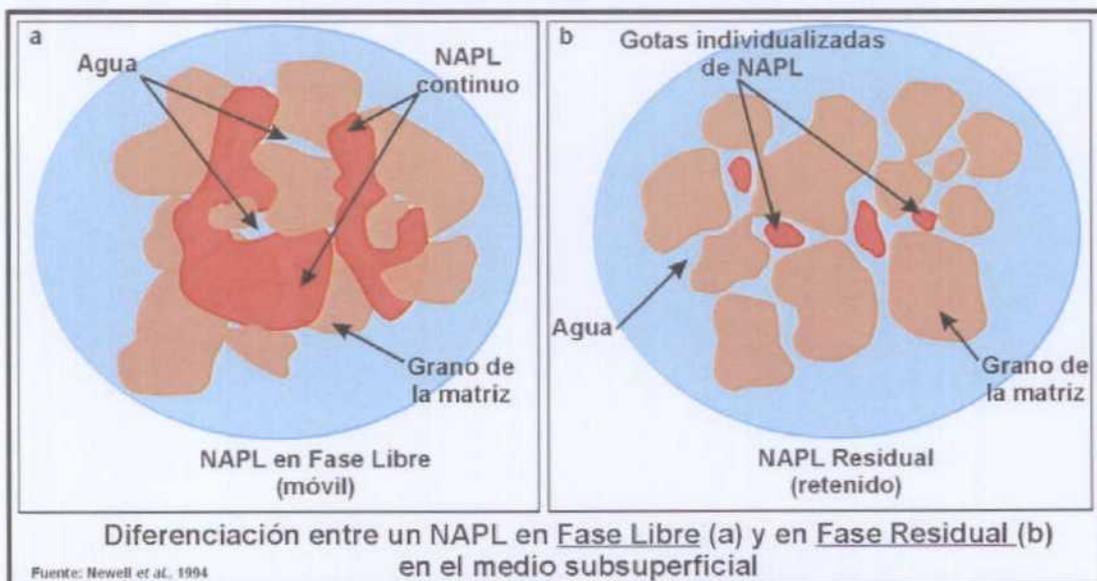


Figura 2: Distribución de las diferentes fases de un NAPL en un medio con porosidad intergranular

subterráneas son la persistencia y amplitud temporal de la contaminación que se puede producir y el efecto nocivo sobre la salud que pueden tener. Se sabe

que algunos de ellos tienen efectos cancerígenos para los humanos (como benceno, cloruro de vinilo, benzo(a)pireno), de otros se sospecha que los pueden tener (como tricloroetileno, tetracloroetileno) y algunos compuestos formadores de los NAPLs han demostrado en estudios con animales ser carcinógenos (DNAPLs como cis- y trans-1,2-dicloroetileno y LNAPLs como el MBTE (metil tert-butil éter) de las gasolinas (Rosell *et al.*, 2003)).

En los apartados siguientes se analizará brevemente la normativa legal que afecta a la presencia de este tipo de sustancias en las aguas superficiales y subterráneas y los vertidos de éstas (europea, nacional y autonómica), se realizará una aproximación a las características del transporte de los NAPLs en las zonas no saturada y saturada y a los parámetros fisicoquímicos generales que lo rigen, de los propios fluidos y del medio, que influyen en la migración de los NAPLs, y se indicarán algunos de los métodos de investigación y caracterización de acuíferos contaminados por sustancias no miscibles con el agua y las técnicas de recuperación de las mismas y regeneración de acuíferos existentes y más aplicadas en la actualidad.

Tabla 1: Compuestos con densidad menor de 1 (LNAPLs) más comunes en sitios contaminados del Superfondo (Newell *et al.*, 1995)

Compuesto	Densidad (g/cm ³)	Viscosidad dinámica (cp)	Solubilidad en agua (mg/L)	Constante de Henry (atm·m ³ /mol)	Presión de vapor (mm Hg)
Metil Etil Cetona	0,085	0,40	2,68 E+05	2,74 E-05	71,2
4-Metil-2-Pentanona	0,8017	0,5848	1,9 E+04	1,55 E-04	16
Tetrahidifurano	0,8892	0,55	3 E+05	1,1 E-04	45,6
Benceno	0,8765	0,6468	1,78 E+03	5,43 E-03	76
Etilbenceno	0,867	0,678	1,52 E+02	7,9 E-03	7
Estireno	0,9060	0,751	3 E+02	2,28 E-03	5
Tolueno	0,8669	0,58	5,15 E+02	6,61 E-03	22
m Xileno	0,8642	0,608	2 E+02	6,91 E-03	9
o-Xileno	0,880	0,802	1,7 E+02	4,94 E-03	7
p-Xileno	0,8610	0,635	1,98 E+02	7,01 E-03	9

Valores a 20°C, si no se especifica otra cosa

** Valores a 25°C

*** Valores a temperatura desconocida entre 20 y 30 °C

Tabla 2: Compuestos con densidad mayor de 1 (DNAPLs) más comunes en sitios contaminados del Superfondo (Huling y Weaver, 1991)

Compuesto	Densidad (g/cm ³)	Viscosidad dinámica (cp)	Viscosidad cinemática (cs)	Solubilidad en agua (mg/L)	Constante de Henry (atm·m ³ /mol)	Presión de vapor (mm Hg)
<i>Semi-volátiles halogenados</i>						
1,4-Diclorobenceno	1,2475	1,2580	1,008	8,0 E+01	1,58 E-03	6 E-01
1,2-Diclorobenceno	1,3060	1,3020	0,997	1,0 E+02	1,88 E-03	9,6 E-01
Aroclor 1242	1,3850			4,5 E-01	3,4 E-04	4,06 E-04
Aroclor 1260	1,4400			2,7 E-03	3,4 E-04	4,05 E-05
Aroclor 1254	1,5380			1,2 E-02	2,8 E-04	7,71 E-05
Clordano	1,6000	1,1040	0,69	5,6 E-02	2,2 E-04	1 E-05
Dieldrin	1,7500			1,86 E-01	9,7 E-06	1,78 E-07
2,4,6-Tetraclorofenol	1,8390			1,0 E+03		
Pentaclorofenol	1,9780			1,4 E+01	2,8 E-06	1,1 E-04
<i>Volátiles halogenados</i>						
Clorobenceno	1,1060	0,7560	0,683	4,9 E+02	3,46 E-03	8,8 E+00
1,2-Dicloropropano	1,1580	0,8400	0,72	2,7 E+03	3,6 E-03	3,95 E+01
1,1-Dicloroetano	1,1750	0,3770	0,321	5,5 E+03	5,45 E-04	1,82 E+02
1,1-Dicloroetileno	1,2140	0,3300	0,27	4,0 E+02	1,49 E-03	5 E+02
1,2-Dicloroetano	1,2530	0,8400	0,67	8,69 E+03	1,1 E-03	6,37 E+01
Trans-1,2-Dicloroetileno	1,2570	0,4040	0,321	6,3 E+03	5,32 E-03	2,65 E+02
Cis-1,2-Dicloroetileno	1,2480	0,4670	0,364	3,5 E+03	7,5 E-03	2 E+02
1,1,1-Tricloroetano	1,3250	0,8580	0,347	9,5 E+02	4,08 E-03	3,51 E+02
Cloruro de metileno	1,3250	0,4300	0,324	1,32 E+04	2,57 E-03	1,88 E+02
1,1,2-Tricloroetano	1,4436	0,1190	0,824	4,5 E+03	1,17 E-03	5,87 E+01
Tricloroetileno	1,4620	0,5700	0,390	1,0 E+03	8,92 E-03	1,6 E+01
Cloroformo	1,4850	0,5630	0,379	8,22 E+03	3,75 E-03	9,13 E+02
Tetracloruro de carbono	1,5947	0,9650	0,605	8,0 E+02	2,0 E-02	4,9 E+01
1,1,2,2-Tetracloroetano	1,6000	1,7700	1,10	2,9 E+03	5,0 E-04	1,4 E+00
Tetracloroetileno	1,6250	0,8900	0,54	1,5 E+02	2,27 E-02	1,1 E+01
Dibromuro de etileno	2,1720	1,6760	0,79	3,4 E+03	3,18 E-04	1,1 E+01
<i>Semi-volátiles no halogenados</i>						
2-Metil Naftaleno	1,00585			2,54 E+01	5,06 E-02	6,80 E-02
o-Cresol	1,0273			3,1 E+04	4,7 E-05	2,45 E-01
p-Cresol	1,0347			2,4 E+04	3,5 E-04	1,08 E-01
2,4-Dimetilfenol	1,0360			6,2 E+03	2,5 E-06	9,8 E-02
m-Cresol	1,0380	21,0	20	2,35 E+04	3,8 E-05	1,53 E-01
Fenol	1,0576		3,87	8,4 E+04	7,8 E-07	5,293 E-01
Naftaleno	1,1620			3,1 E+01	1,27 E-03	2,336 E-01
Benzo(a)Antraceno	1,1740			1,4 E-02	4,5 E-06	1,16 E-09
Fluoreno	1,2030			1,9 E+00	7,65 E-05	6,67 E-04
Acenafteno	1,2250			3,88 E+00	1,2 E-03	2,31 E-02
Antraceno	1,2500			7,5 E-02	3,38 E-05	1,08 E-05
Dibenz(a,h)Antraceno	1,2520			2,5 E-03	7,33 E-08	1 E-10
Fluoranteno	1,2520			2,65 E-01	6,5 E-06	E-02 E-06
Pireno	1,2710			1,48 E-01	1,2 E-05	6,67 E-06
Criseno	1,2740			6,0 E-03	1,05 E-06	6,3 E-09
2,4-Dinitrofenol	1,6800			6,0 E+03	6,45 E-10	1,49 E-05
<i>Varios</i>						
Brea de carbón	1,0280	19,98				
Creosol	1,0500	1,08				

* Viscosidad dinámica (del agua) = 1 centipoise a 20°C.

** 7,22°C (45F).

*** 15,5°C, varía con la mezcla del creosol.

2. Marco legal referente a las sustancias no miscibles con el agua.

La legislación relativa a los productos que pueden producir contaminación del agua subterránea por fluidos no miscibles con ésta, o líquidos en fase no acuosa, es extensa y corresponde a normativas de ámbito europeo, nacional e incluso autonómico en determinados casos. En muchos casos legislación aplicable a estas sustancias corresponde a la aplicable a la producción de vertidos y se encuentra estrechamente relacionada con la legislación concerniente a las aguas superficiales y a la protección de suelos (Pérez Sánchez, 2002), o incluso es la misma que para estos.

No obstante la legislación específica referida a las sustancias no miscibles, o de limitada solubilidad en el agua, no es extensa por lo que se hace necesario tener en cuenta que la contaminación de los acuíferos y por tanto de las aguas subterráneas y los vertidos que les puedan afectar se encuentran recogidos en diversas normas aplicables también en el caso de la contaminación, real o potencial, por NAPLs.

Dentro de las normas legales vigentes que pueden considerarse al tener en cuenta los líquidos en fase no acuosa cabe enumerar las recogidas a continuación en los apartados 2.1., 2.2. y 2.3.

2.1. Dentro de la legislación nacional

A efectos de la legislación nacional vigente se entiende por contaminación de las aguas *“la acción y el efecto de introducir materias o formas de energía, o inducir condiciones en el agua que, de modo directo o indirecto, impliquen una alteración perjudicial de su calidad en relación con los usos posteriores o con su función ecológica”* (BOE, 2001), lo que es aplicable a la introducción de NAPLs en el agua subterránea según se vio en el apartado 1.

Se pueden considerar las siguientes normas como aplicables a los NAPLs:

- Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación (BOE, 2002).

Mediante la promulgación de esta Ley se procede a la transposición de la Directiva 96/61/CE del Consejo, de 24 de septiembre, relativa a la prevención y el control integrado de la contaminación.

En su artículo 2, referente al ámbito de aplicación de la Ley, hace referencia a las actividades industriales que son objeto de aplicación de esta Ley y que quedan recogidas en el Anejo 1. Entre éstas se encuentran un gran número de actividades que potencialmente pueden producir la contaminación de las aguas subterráneas por fluidos no miscibles con ella. Así, el enunciado de dicho anejo recoge como tales:

“1. Instalaciones de combustión.

1.1 Instalaciones de combustión con una potencia térmica de combustión superior a 50 MW:

a) Instalaciones de producción de energía eléctrica en régimen ordinario o en régimen especial, en las que se produzca la combustión de combustibles fósiles, residuos o biomasa.

b) Instalaciones de cogeneración, calderas, hornos, generadores de vapor o cualquier otro equipamiento o instalación de combustión existente en una industria, sea ésta o no su actividad principal.

- 1.2 Refinerías de petróleo y gas:
 - a) Instalaciones para el refinado de petróleo o de crudo de petróleo.
 - b) Instalaciones para la producción de gas combustible distinto del gas natural y gases licuados del petróleo.
- 1.3 Coquerías.
- 1.4 Instalaciones de gasificación y licuefacción de carbón. [...]
- 4. Industrias químicas.
 - 4.1 Instalaciones químicas para la fabricación de productos químicos orgánicos de base, en particular:
 - a) Hidrocarburos simples (lineales o cíclicos, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos).
 - b) Hidrocarburos oxigenados, tales como alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos orgánicos, ésteres, acetatos, éteres, peróxidos, resinas, epóxidos.
 - c) Hidrocarburos sulfurados.
 - d) Hidrocarburos nitrogenados, en particular, aminas, amidas, compuestos nitrosos, nítricos o nitratos, nitrilos, cianatos e isocianatos.
 - e) Hidrocarburos fosforados.
 - f) Hidrocarburos halogenados.
 - g) Compuestos orgánicos metálicos.
 - h) Materias plásticas de base (polímeros, fibras sintéticas, fibras a base de celulosa).
 - i) Cauchos sintéticos.
 - j) Colorantes y pigmentos.
 - k) Tensioactivos y agentes de superficie. [...]"

Y en su Anejo 3 enumera la

"Lista de las principales sustancias contaminantes que se tomarán obligatoriamente en consideración si son pertinentes para fijar valores límite de emisiones. [...]"

Agua:

1. *Compuestos organohalogenados y sustancias que puedan dar origen a compuestos de esta clase en el medio acuático.*
2. *Compuestos organofosforados.*
3. *Compuestos organoestánicos.*
4. *Sustancias y preparados cuyas propiedades cancerígenas, mutágenas o que puedan afectar a la reproducción en el medio acuático o vía el medio acuático estén demostradas.*
5. *Hidrocarburos persistentes y sustancias orgánicas tóxicas persistentes y bioacumulables.*
6. *Cianuros. [...]"*

Éstas son sustancias en mayor o menor medida inmiscibles con el agua y potenciales contaminantes de larga duración en el caso de afectar a las aguas subterráneas. Asimismo, las mencionadas en el punto 4 pueden incluir algunas de las consideradas en los otros puntos.

- Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas (BOE, 2001).

El texto refundido de la Ley de Aguas indica la obligatoriedad de los planes hidrológicos de cuenca de considerar y conservar la calidad química de las aguas que son objeto de esta Ley (art. 42), entre ellas las aguas

subterráneas, y los posibles vertidos a realizar en ellas (arts. 42 y 55), dentro de los que se integran aquellos que incluyen sustancias químicas que en contacto con el agua sean inmiscibles con ella, para garantizar su calidad, mencionando específicamente que “Los planes hidrológicos de cuenca comprenderán obligatoriamente: [...] e) Las características básicas de calidad de las aguas y de la ordenación de los vertidos de aguas residuales. [...] g) Los perímetros de protección y las medidas para la conservación del recurso y el entorno afectados. i) Las directrices para la recarga y protección de acuíferos” (art. 42) y las “Facultades del organismo de cuenca en relación con el aprovechamiento y control de los caudales concedidos. [...] 4. Los organismos de cuenca determinarán, en su ámbito territorial, los sistemas de control efectivo de los caudales de agua utilizados y de los vertidos al dominio público hidráulico que deban establecerse para garantizar el respeto a los derechos existentes, permitir la correcta planificación y administración de los recursos, y asegurar la calidad de las aguas. [...]” (art. 55).

Asimismo en el Título V, de la protección del dominio público hidráulico y de la calidad de las aguas continentales, se establece en el artículo 92 que es objetivo de la protección del dominio público hidráulico dentro de esta Ley: “c) Impedir la acumulación de compuestos tóxicos o peligrosos en el subsuelo, capaces de contaminar las aguas subterráneas” dentro de las que se pueden considerar muchos de los NAPLs comunes en las aguas subterráneas existentes en zonas de intensa actividad industrial (ver tablas 1 y 2) y se regula la autorización de vertidos en los acuíferos y aguas subterráneas en su artículo 102: “Cuando el vertido pueda dar lugar a la infiltración o almacenamiento de sustancias susceptibles de contaminar los acuíferos o las aguas subterráneas, sólo podrá autorizarse si el estudio hidrogeológico previo demostrase su inocuidad.”, lo cual implica, sin lugar a dudas la toma en consideración de los NAPLs, que en muchos casos han demostrado ser perjudiciales para el hombre y el medio ambiente.

Además, en el artículo 103, se establecen limitaciones a las actuaciones industriales contaminantes mediante el establecimiento de las autorizaciones de vertido: “Las autorizaciones administrativas sobre establecimiento, modificación o traslado de instalaciones o industrias que originen o puedan originar vertidos, se otorgarán condicionadas a la obtención de la correspondiente autorización de vertido.” Estos vertidos a las aguas quedan excluidos, en su Exposición de Motivos y Artículo 1, de la Ley de Residuos, de 21 de abril de 1998 (BOE, 1998).

- Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano (BOE, 2003 a).

Que se promulga para incorporar la Directiva 98/83/CE, de 3 de noviembre de 1998, y cuyo objetivo queda definido en su artículo 1 como “[...] establecer los criterios sanitarios que deben cumplir las aguas de consumo humano y las instalaciones que permiten su suministro desde la captación hasta el grifo del consumidor y el control de éstas, garantizando su salubridad, calidad y limpieza, con el fin de proteger la salud de las personas de los efectos adversos derivados de cualquier tipo de contaminación de las aguas”.

A efectos de la consecución de dicho objetivo se establece criterio de calidad en el artículo 5 que *“El agua de consumo humano deberá ser salubre y limpia”* lo que será así *“[...] cuando no contenga ningún tipo de microorganismo, parásito o sustancia en una cantidad o concentración que pueda suponer un riesgo para la salud humana y cumpla con los requisitos establecidos en las partes A y B del anexo I”*.

En el Anexo I se recogen los valores y valores paramétricos que han de cumplir las aguas, entre ellas las provenientes de captaciones de agua subterránea, en el momento en que llegan a un potencial consumidor, y dentro de éste en los apartados B1 y B2 los valores de determinadas sustancias químicas entre las que algunas son fácilmente identificables como no miscibles con el agua (benceno, benzo(a)pireno, cianuro, 1,2-dicloroetano, hidrocarburos policíclicos aromáticos...). Los valores que se establecen para dichas sustancias coinciden en su totalidad con aquellos de la Directiva 98/83/CE (DOCE, 1998), si bien en determinados casos se establece un calendario de fechas en las que progresivamente el valor paramétrico se irá adaptando a aquel recogido en la Directiva.

- Real Decreto 606/2003, de 23 de mayo, por el que se modifica el Real Decreto 849/1986, de 11 de abril, por el que se aprueba el Reglamento del Dominio Público Hidráulico, que desarrolla los Títulos preliminar, I, IV, V, VI y VIII de la Ley 29/1985, de 2 de agosto, de Aguas (BOE, 2003 b).

En él se refleja en los artículos 257, 258 y 259 del Capítulo II de los vertidos, la posibilidad de vertidos peligrosos a las aguas subterráneas (art. 257), el estudio hidrogeológico previo a la concesión de autorización de vertido (art. 258) y los condicionamientos de éste (art. 257). Asimismo se enumera en el Anexo II del Reglamento la lista de sustancias contaminantes de las que cabe destacar:

“1. Compuestos organohalogenados y sustancias que puedan dar origen a compuestos de esta clase en el medio acuático.

2. Compuestos organofosforados.

3. Compuestos organoestánicos.

4. Sustancias y preparados o productos derivados de ellos, para las que se ha demostrado que poseen propiedades cancerígenas, mutagénicas o propiedades que puedan afectar a la función esteroideogénica, al tiroides, a la reproducción o a otras funciones endocrinas, en el medio acuático o a través del medio acuático.

5. Hidrocarburos persistentes y sustancias orgánicas tóxicas persistentes y bioacumulables.

6. Cianuros. [...]

9. Biocidas y productos fitosanitarios.”

entre los que destacan algunos NAPLs y que pueden causar los mismos efectos que ellos (cáncer...) como se vio en el capítulo 1.

2.2. Dentro de la legislación europea

La legislación europea, tanto directivas como decisiones del Parlamento y del Consejo, referentes a todas aquellas sustancias que se pueden considerar como líquidos en fase no acuosa a efectos de contaminación y remediación de las aguas subterráneas es muy variada y, en muchos casos, no específica para éstas. No obstante, la legislación en materia de medio ambiente en muchos

casos tiene en cuenta la posibilidad de afección a las aguas continentales, y dentro de ellas a las subterráneas, por sustancias o grupos de sustancias determinadas cuyas propiedades, en fase líquida, las sitúan dentro de los NAPLs.

A continuación se enumeran las más importantes y más centradas en el problema de los líquidos en fase no acuosa e inmiscibles con el agua objeto de este trabajo.

- La Directiva 75/439/CEE del Consejo, de 16 de junio de 1975, relativa a la gestión de aceites usados (DOCE, 1975 a). En ella se establece en su artículo 4 que *“Los Estados miembros tomarán las medidas necesarias para prohibir: 1. toda evacuación de aceites usados en las aguas interiores de superficie, las aguas subterráneas [...], 2. cualquier depósito y/o cualquier evacuación de aceites usados que tuvieren efectos nocivos sobre el suelo [...]”*, (pudiendo considerarse éste como parte de la zona no saturada en los acuíferos libres) y la Directiva 87/101/CEE del Consejo de 22 de diciembre de 1986 por la que se modifica la Directiva 75/439/CEE relativa a la gestión de aceites usados (DOCE, 1987). Ésta última no modifica sustancialmente a la primera pero sin embargo en las consideraciones iniciales hace referencia a la peligrosidad de los policlorofenilos y los policloroterfenilos (PCB/PCT) que pueden estar contenidos en los aceites usados, que tienen componentes clasificables como NAPLs (ver ToxFAQs™ (ATSDR, 2003) y Fichas Internacionales de Seguridad Química (Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales, 2003)).
- La Directiva 75/442/CEE del Consejo, de 15 de julio de 1975, relativa a los residuos (DOCE, 1975 b) (y sus desarrollos posteriores), modificada por la Directiva 91/156/CEE del Consejo de 18 de marzo de 1991 (DOCE, 1991 a).

En ambas directivas se trata la gestión de los residuos en relación con sus posibles riesgos, tanto para la salud como para el medio en el que son depositados. Así en el artículo 4 de la Directiva 91/156/CEE se establece que *“Los Estados miembros establecerán las medidas necesarias para garantizar que los residuos se valorizarán o se eliminarán sin poner en peligro la salud del hombre y sin utilizar procedimientos ni métodos que puedan perjudicar el medio ambiente y, en particular: sin crear riesgos para el agua, el aire o el suelo [...]”*, y posteriormente en el Anexo I se establecen las diferentes categorías de residuos dentro de los que los NAPLs pueden aparecer reflejados en *“Q1 Residuos de producción o de consumo no especificados a continuación [...] Q4 Materias que se hayan vertido por accidente [...] Q5 Materias contaminadas o ensuciadas a causa de actividades voluntarias [...] Q7 Sustancias que hayan pasado a ser inutilizables (por ejemplo, ácidos contaminados, disolventes contaminados, sales de temple agotadas, etc) Q8 (Residuos de procesos industriales [...]) Q11 Residuos de extracción y preparación de materias primas (por ejemplo, residuos de explotación minera o petrolera, etc) Q12 Materia contaminada (por ejemplo, aceite contaminado con PCB, etc) Q13 Toda materia o sustancia cuya utilización esté prohibida por la ley [...]*” y que por tanto son potenciales contaminantes de larga duración si llegan a los acuíferos.

- La Directiva 76/464/CEE del Consejo, de 4 de mayo de 1976, relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la Comunidad (DOCE, 1976).

Su artículo 6 ha sido derogado desde la fecha de entrada en vigor de la Directiva Marco del Agua (D.M.A.), de 22 de diciembre de 2000 (DOCE, 2000). El resto quedará derogado trece años después de la entrada en vigor de la D.M.A. Se aplicarán las disposiciones transitorias a la misma indicadas en el artículo 22.3 de la D.M.A., letras a y b.

Se trata del primer intento de la Comunidad para la elaboración de “[...] una primera lista, denominada lista I, que incluya determinadas sustancias individuales, escogidas principalmente por su toxicidad, persistencia y bioacumulación, con excepción de las biológicamente inofensivas o que se transforman rápidamente en sustancias inofensivas, así como una segunda lista, denominada lista II, que incluya sustancias que tengan un efecto perjudicial sobre el medio acuático que sin embargo pueda limitarse a una determinada zona [...]” según se recoge en sus considerandos. Ésta es de aplicación “[...] a las aguas subterráneas” (art. 1) y “Los Estados miembros adoptarán las medidas apropiadas para eliminar la contaminación de las aguas indicadas en el artículo 1 causada por las sustancias peligrosas incluidas en las categorías y grupos de sustancias enumerados en la lista I del Anexo, así como para reducir la contaminación de dichas aguas ocasionada por las sustancias peligrosas incluidas en las categorías y grupos de sustancias enumerados en la lista II del Anexo [...]” (art. 2) entre las que se encuentran muchas de las que son objeto de este trabajo y buscaba que “1. Los Estados miembros aplicarán un régimen de emisión cero a los vertidos en aguas subterráneas de las sustancias de la lista I. 2. Los Estados miembros aplicarán a las aguas subterráneas las disposiciones de la presente Directiva relativas a las sustancias pertenecientes a las categorías y grupos de sustancias incluidos en la lista II”.

Estas listas de sustancias incluyen gran variedad de compuestos orgánicos de los que se pueden considerar dentro de los NAPLs y que posteriormente han sido detallados en la Decisión nº 2455/2001/CE (DOCE, 2001), que será analizada más adelante.

- La Directiva 80/68/CEE del Consejo, de 17 de diciembre de 1979, relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas (DOCE, 1980).

Plantea entre sus objetivos que “1. La presente Directiva tendrá por objeto prevenir la contaminación de las aguas subterráneas por sustancias que pertenezcan a las familias y grupos de sustancias enumerados en la lista I y II del Anexo [...] y reducir o eliminar, en la medida de lo posible, las consecuencias de su contaminación actual.” siendo las mencionadas listas desarrolladas en su único Anexo.

En dicho Anexo se recoge la “LISTA I DE FAMILIAS Y GRUPOS DE SUSTANCIAS” que “[...] comprende las sustancias individuales que forman parte de las familias y grupos de sustancias enumerados a continuación [...]

1. Compuestos organohalogenados y sustancias que puedan originar compuestos semejantes en el medio acuático.
2. Compuestos organofosforados.
3. Compuestos orgánicos de estaño.
4. Sustancias que

posean un poder cancerígeno, mutágeno o teratógeno en el medio acuático o a través del mismo. [...] 7. Aceites minerales e hidrocarburos. 8. Cianuros.” que por su química y características se incluyen dentro de los denominados líquidos en fase no acuosa en muchos casos.

Esta Directiva quedará derogada trece años después de la entrada en vigor de la D.M.A.

- Directiva 91/689/CEE del Consejo, de 12 de diciembre de 1991, relativa a los residuos peligrosos (DOCE, 1991 b).

Promulgada como complemento de la Directiva 75/442/CE, de residuos, previamente modificada por la Directiva 91/156/CEE, aporta la definición de residuo peligroso mediante la elaboración de una lista en su Anexo III, en la que se establecen las propiedades que los clasifican como tales, en función de su origen y composición y, cuando corresponda, los valores límite de concentración.

En sus anexos se establecen las categorías o tipos genéricos de residuos (en forma sólida, líquida o de lodos) peligrosos según su naturaleza o la actividad que los genera (Anexo I), los constituyentes de los residuos del anexo I.b que permiten calificarlos de peligrosos (Anexo II), y las características de los residuos que permiten calificarlos de peligrosos (Anexo III).

Por medio de esta clasificación es fácil llegar a la conclusión de que muchas de las sustancias consideradas se corresponden con alguno de los NAPLs comunes detectados en emplazamientos con acuíferos contaminados (tablas 1 y 2), y la importancia de la aplicación de esta Directiva referente a su gestión como residuos.

- Directiva 96/61/CE del Consejo, de 24 de septiembre de 1996 relativa a la prevención y control integrados de la contaminación. (DOCE, 1996 b).

Mediante esta Directiva se establecen medidas para evitar, o al menos reducir, las emisiones de las actividades industriales en la atmósfera, el agua y el suelo, incluidos los residuos para alcanzar un nivel elevado de protección del medio ambiente en su conjunto, ya que considera que el tratamiento por separado de las emisiones a cada una de ellas puede potenciar la transferencia de la contaminación entre los diferentes ámbitos del medio ambiente.

Ha sido transpuesta a la legislación nacional recientemente mediante la promulgación de la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación (BOE 2002) comentada con anterioridad por lo que no se hará aquí más hincapié en ella.

- Directiva 96/82/CE del Consejo, de 9 de diciembre de 1996, relativa al control de los riesgos inherentes a los accidentes graves en que intervengan sustancias peligrosas (DOCE, 1996 c).

Corresponde a una modificación de la Directiva 82/501/CEE, de 24 de junio de 1982, relativa a los riesgos de accidentes graves en determinadas actividades industriales. Se trata de una Directiva de carácter más general que alguna de las previamente citadas, ya que no cita, de manera específica, los riesgos para el agua debidos a las sustancias peligrosas en

los accidentes graves, sino que se refiere al medio ambiente en su conjunto y a su preservación.

Su objeto, señalado en el Artículo 1, es “[...] la prevención de accidentes graves en que intervengan sustancias peligrosas, así como la limitación de sus repercusiones en las personas y el medio ambiente, con miras a garantizar de forma coherente y eficaz niveles elevados de protección en toda la Comunidad”. Por tanto, y como se ha visto en la Introducción, al ser los NAPLs contaminantes de larga persistencia en el medio y en muchos casos de probados efectos nocivos para la salud, se debe tener en cuenta esta Directiva en cualquier situación en la que un accidente produzca la incorporación de NAPLs al subsuelo, según se desprende de la relación de sustancias que queda contenida en su Anexo I.

Sin embargo, también es remarcable que en su Artículo 4, refleja que esta Directiva “[...] no se aplicará a: a) los establecimientos, las instalaciones o zonas de almacenamiento militares; [...]” que como se ha señalado en el apartado 1 son frecuentes causantes de contaminación de las aguas subterráneas por NAPLs, ni a “[...] c) el transporte de sustancias peligrosas y el almacenamiento temporal intermedio por carretera, ferrocarril, vía navegable interior y marítima o aérea, incluidas las actividades de carga y descarga y el traslado desde y hacia otro tipo de transporte con destino a muelles, embarcaderos o estaciones ferroviarias de clasificación fuera de los establecimientos a que se refiere la presente Directiva; d) el transporte de sustancias peligrosas por canalizaciones, incluidas las estaciones de bombeo, que se encuentren fuera de los establecimientos a que se refiere la presente Directiva; e) las actividades de las industrias de extracción dedicadas a la exploración y explotación de minerales en minas y canteras, así como mediante perforación; f) los vertederos de residuos.”, actividades todas ellas potenciales causantes de contaminación del agua subterránea por fluidos no miscibles con ella.

- Directiva 98/83/CE del Consejo, de 3 de noviembre, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. (DOCE, 1998).

Esta Directiva señalaba los valores paramétricos admisibles para determinados compuestos químicos en las aguas de consumo humano en su Anexo I Parte B, y ha sido transpuesta a la legislación nacional mediante el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano (BOE, 2003 a), como se ha indicado con anterioridad, por lo que no es necesario profundizar en cuestiones planteadas ya.

- Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de octubre de 2000 por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas (DOCE, 2000).

Ésta y las directivas adoptadas en el marco de ésta “[...] representan en la actualidad el principal instrumento de la Comunidad Europea para el control de los vertidos puntuales y difusos de sustancias peligrosas [...]”, establecidas éstas mediante el análisis de su riesgo intrínseco y toxicidad, las pruebas obtenidas de un seguimiento de la contaminación extensa y otros factores.

En esta Directiva se definen las sustancias peligrosas como “[...] las sustancias o grupos de sustancias que son tóxicas, persistentes y pueden causar bioacumulación, así como otras sustancias o grupos de sustancias que entrañan un nivel de riesgo análogo”.

Los controles que se establecían en la Directiva 76/464/CEE han sido sustituidos, armonizados y desarrollados por esta Directiva 60/2000/CE y en virtud de ella deben establecerse medidas específicas a nivel comunitario contra la contaminación de las aguas causada por determinados contaminantes o grupos de contaminantes que representen un riesgo significativo para el medio acuático o a través de él, incluidos los riesgos de esta índole para las aguas utilizadas para captación de agua potable. Estas medidas tienen como objetivo la reducción progresiva de los vertidos, las emisiones y las pérdidas y, en el caso de las sustancias prioritarias definidas en el punto 30 de su artículo 2, la interrupción o supresión gradual de dichos vertidos, emisiones o pérdidas en un plazo de veinte años.

- Decisión Nº 2455/2001/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 20 de noviembre de 2001 por la que se aprueba la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE (DOCE, 2001).

Establece la lista de sustancias prioritarias correspondientes al Anexo X de la Directiva 60/2000/CE, incluidas las sustancias peligrosas teniendo en cuenta las recomendaciones del apartado 5 del artículo 16 de aquella, aunque advierte de que en el caso de algunas sustancias generadas en procesos naturales entre las que se encuentran algunos fluidos inmiscibles como el agua como Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) no es posible la plena eliminación de los vertidos, emisiones y pérdidas de todas las fuentes potenciales.

La lista que establece corresponde a 33 sustancias o grupos de sustancias, bastantes de las cuales se pueden considerar de manera genérica dentro de los NAPLs (tabla 3), mediante el procedimiento COMMPS de fijación de prioridades a través de mediciones y modelos (combining monitoring-based and modelling-based priority setting).

Aparte de las directivas y decisiones previamente tratadas existen otras normas que consideran casos concretos de sustancias que pueden afectar al medio ambiente, y por tanto a los acuíferos y al agua subterránea, como la 96/59/CE del Consejo, de 16 de septiembre de 1996 relativa a la eliminación de los policlorobifenilos y de los policloroterfenilos (PCB/PCT) (DOCE, 1996 a), cuyo objeto específico no es el de la contaminación de éstos y por tanto no son tratados en este trabajo.

Hay que hacer notar, que no se ha incluido en esta lista la Directiva 1999/31/CE del Consejo, de 26 de abril de 1999, relativa al vertido de residuos (DOCE, 1999), ya que no hace referencia a la posible afección por parte de los residuos a las aguas, ni superficiales ni subterráneas, pero sí es aconsejable en el caso de tratar con contaminación de este tipo el tener en cuenta la existencia de dicha Directiva.

Tabla 3: NAPLs incluidos en la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas.

	Número CAS ⁽¹⁾	Número UE ⁽²⁾	Nombre de la sustancia prioritaria	Sustancia identificada como sustancia prioritaria
(1)	15972-0-8	240-110-8	Alacloro	
(2)	120-12-7	204-371-1	Antraceno	(X) ^(***)
(3)	1912-24-9	217-617-8	Atrazina	(X) ^(***)
(4)	71-43-2	200-753-7	Benceno	
(5)	No aplicable	No aplicable	Difeniléteres bromados ^(**)	(X) ^(****)
(7)	85535-84-8	187-476-5	C ₁₀₋₁₃ -cloroalcanos ^(**)	X
(8)	470-90-6	207-432-0	Clorofeninfos	
(9)	2921-88-2	220-864-4	Cloropinfos	(X) ^(***)
(10)	170-6-2	203-458-1	1-2-dicloroetano	
(11)	75-09-2	200-838-9	Diclorometano	
(12)	117-81-7	204-211-0	Di(2-etilhexil)ftalato (DEHP)	(X) ^(***)
(13)	330-54-1	206-354-4	Diurno	(X) ^(***)
(14)	115-29-7	204-079-4	Endosulfán	(X) ^(***)
	959-98-8		(Alfa-endosulfán)	
(15)	206-44-0	205-912-4	Fluoranteno ^(****)	
(16)	118-74-1	204-273-9	Hexaclorobenceno	X
(17)	87-68-3	201-765-5	Hexaclorobutadieno	X
(18)	608-73-1	210-158-9	Hexaclorociclohexano	X
	58-89-9	200-401-2	(Gamma-isómero, lindano)	
(19)	34 123-59-6	251-835-4	Isoproturón	(X) ^(***)
(22)	91-20-3	231-111-4	Naftaleno	(X) ^(***)
(24)	246-672-0	246-672-0	Nonifenoles	X
	104-40-5	103-199-4	(4-(para)-nonifenol)	
(25)	1808-26-4	217-302-5	Octifenoles	(X) ^(***)
	140-66-9	No aplicable	(para-ter-octifenol)	
(26)	608-93-5	210-172-5	Pentaclorobenceno	X
(27)	87-86-5	201-778-6	Pentaclorofenol	(X) ^(***)
(28)	No aplicable	No aplicable	Hidrocarburos poliaromáticos	X
	50-32-8	200-028-5	(Benzo(a)pireno)	
	205-99-2	205-911-9	(Benzo(b)fluoranteno)	
	191-24-2	205-883-8	(Benzo(g,h,i)perileno)	
	207-08-09	205-916-6	(Benzo(k)fluoranteno)	
	193-39-5	205-893-2	(Indeno(1,2,3-cd)pireno)	
(29)	122-34-9	204-535-2	Simazina	(X) ^(***)
(30)	688-73-3	211-704-4	Compuestos de tributilín	X
	36643-28-4	No aplicable	(Tributilín catión)	
(31)	12002-48-1	234-413-4	Triclorobencenos	(X) ^(***)
	120-82-1	204-428-0	(1,2,4-triclorobenceno)	
(32)	67-66-3	200-663-8	Triclorometano (cloroformo)	
(33)	1582-09-8	216-428-8	Trifluralina	(X) ^(***)

(1) CAS: Número de registro del Chemical Abstract Service

(2) Número UE: Número de registro del catálogo europeo de sustancias químicas comercializadas o de la lista europea de sustancias químicas notificadas.

(*) En los casos en los que se han seleccionado grupos de sustancias, se citan sustancias representativas típicas individuales como parámetros orientativos (entre paréntesis y sin número). Los controles que se establezcan irán dirigidos a estas sustancias individuales, sin perjuicio de que puedan incluirse, en su caso, otras sustancias representativas individuales.

(**) Estos grupos de sustancias incluyen normalmente un número considerable de compuestos individuales. En la actualidad, no es posible establecer parámetros indicativos apropiados.

(***) Esta sustancia prioritaria está sujeta a estudio para su identificación como posible "sustancia peligrosa".

(****) Sólo pentabromofeniléter (número CAS 32534-81-9).

(*****) El fluoranteno figura en la lista como indicador de otros hidrocarburos poliaromáticos más peligrosos.

2.3. Dentro de las legislaciones autonómicas

La consideración de los NAPLs en las diferentes legislaciones autonómicas no es específica y en muchos casos únicamente se tiene en cuenta a través de las normas de ámbito nacional.

En las escasas comunidades autónomas en las que existe una normativa específica, aplicable a la contaminación de las aguas subterráneas por fluidos no miscibles con ella, ésta es la referente a los residuos y vertidos. No obstante y debido a su restringido ámbito de aplicación únicamente se enumerarán aquí alguna de ellas sin entrar a hacer un análisis detallado. Así se encuentran entre ellas:

- Ley 15/2003, de 13 de junio de modificación de la Ley 6/1993, de 15 de julio, reguladora de los residuos en Cataluña (DOGC, 2003).
- Ley 1/1999, de 29 de enero, de Residuos de Canarias (BOC, 1999).
- Ley 10/2000, de 12 de diciembre, de Residuos de la Comunidad Valenciana (DOGV, 2000).
- Ley 5/2003, de 20 de marzo de Residuos de la Comunidad de Madrid (BOCM, 2003).

3. Conceptos fundamentales acerca de la migración (transporte y destino) de los NAPLs.

En este apartado se pretende mostrar, de manera sencilla, la forma que tienen los fluidos no miscibles con el agua de migrar a partir de las diferentes condiciones que encuentran al circular a través tanto de la zona no saturada como de la saturada y las diferencias entre éstas (Huling y Weaver, 1991; National Research Council, 1994; Newell *et al.*, 1995).

De manera general (Cohen y Mercer, 1993) la migración de los fluidos no miscibles con el agua en el subsuelo está controlada por:

- El volumen de NAPL liberado en el medio;
- Área de infiltración;
- Tiempo de duración del vertido;
- Propiedades del líquido en fase no acuosa;
- Propiedades del medio;
- Condiciones de flujo en el subsuelo.

Y los mecanismos de transporte, una vez que se ha producido la liberación del contaminante hacia el medio subterráneo incluyen:

- Flujo superficial;
- Flujo inmisible subterráneo;
- Disolución y transporte de solutos;
- Volatilización y transporte de gases.

3.1. Fuerzas que actúan sobre los NAPLs en el medio subterráneo

En el interior del medio subterráneo los NAPLs se ven afectados por tres tipos de fuerzas diferentes: la presión debida a la gravedad (también llamada flotabilidad o presión hidrostática), la presión capilar y la presión hidrodinámica (o fuerza hidráulica o viscosa).

La combinación de estas fuerzas sobre un NAPL le confieren una energía potencial que se puede caracterizar mediante el nivel piezométrico (energía potencial por unidad de peso del fluido), la presión (energía ejercida por unidad de volumen) o el potencial hidráulico (energía por unidad de masa). La generación de un gradiente de cualquiera de los parámetros anteriores, debida a sus variaciones con la distancia, determina el comienzo del movimiento del NAPL y puede ser usado para su caracterización.

3.2. Migración en la Zona No Saturada

De manera general (figura 3) un vertido de NAPLs en superficie tiene como consecuencia la migración vertical de éste debido a la fuerza de la gravedad y la capilaridad del suelo, siendo esta última, al llegar el NAPL a la franja capilar, también responsable de su migración lateral. Tras la primera fase de esta migración, se alcanza un momento en el que el NAPL no se mantiene por más tiempo como una fase continua, sino que va quedando aislado como glóbulos residuales.

Se denomina *saturación residual* a “la fracción de NAPL que es retenida por las fuerzas capilares en el medio poroso”.

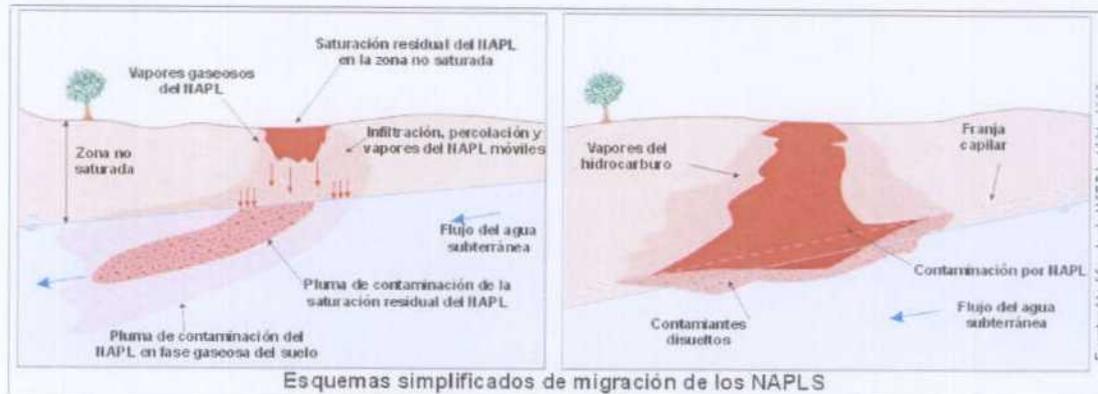


Figura 3: Migración de los LNAPLs y los DNAPLs en el medio poroso

Simultáneamente se puede producir la disolución de los componentes del NAPL, comúnmente un hidrocarburo, solubles en el agua que se infiltrarán hacia la zona saturada, con lo que ésta es susceptible de ser contaminada e incluso puede suceder que la saturación residual siga actuando como contaminante de la zona saturada debido fundamentalmente a posibles oscilaciones en el nivel freático que continúen disolviendo componentes del NAPL.

El transporte de la fase disuelta está influenciado por la advección del agua, incluyendo los efectos de dispersión mecánica, difusión molecular, partición entre el agua subterránea y el medio poroso y otras reacciones químicas como la degradación (ITRC, 2003).

Existe también la posibilidad de que se forme una fase gaseosa a partir de los focos de NAPLs en la zona no saturada que puede contaminar el agua y el suelo. A mayor densidad de vapor relativa de los gases respecto del aire, éstos se verán afectados por la gravedad y tenderán a hundirse. En las zonas más profundas, en las que el movimiento lateral no se encuentra restringido, se puede producir la diseminación de los vapores formados en el medio subterráneo. Esto es común en zonas no saturadas de potencia elevada y en zonas áridas.

En el caso de los NAPLs ligeros se puede producir, debido a la acumulación vertical de LNAPL, un descenso hidrostático de la superficie piezométrica del agua subterránea, por lo que se puede llegar a inducir el movimiento del contaminante en sentido diferente al del flujo del agua subterránea.

3.1.1. Sistemas de distribución de fases en la zona no saturada.

En la zona no saturada los NAPLs pueden existir en cuatro formas o fases diferentes, éstas (figura 4a) son:

- Fase gaseosa: los contaminantes se encuentran como vapores;
- Fase sólida: los contaminantes pueden ser adsorbidos (o sufrir partición) sobre los materiales que forman la matriz del suelo o el acuífero;
- Fase acuosa: algunos componentes de los contaminantes pueden ser disueltos en el agua dependiendo de su solubilidad;

- Fase inmisible: los contaminantes se pueden presentar como líquidos en fase no acuosa pura (NAPL) y libre.

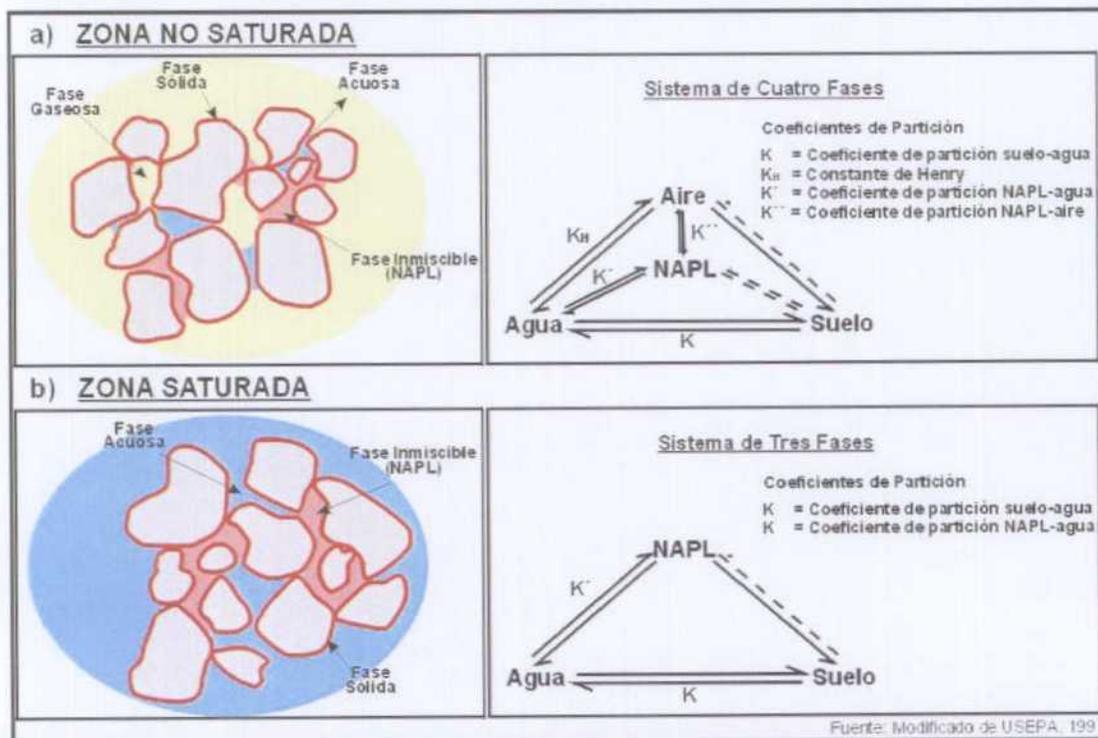
La situación más compleja es aquella en la que se presentan las cuatro fases, ya que el contaminante puede sufrir una partición hacia cualquiera de las cuatro fases y el movimiento aumenta en complejidad cuanto mayor es el número de fases implicadas (figura 4 a). Existen seis diferentes trayectorias que pueden seguir las diferentes fases en su distribución en la zona no saturada (figura 4 a).

Las relaciones entre las fases se pueden representar mediante relaciones empíricas denominadas *Coefficientes de Partición*. Éstos son específicos de cada emplazamiento y altamente dependientes de las características tanto de la matriz del suelo/acuífero como del NAPL, por lo que la distribución de las fases puede cambiar con el tiempo y/o la situación.

El NAPL correspondiente a la saturación residual es generalmente inmóvil en condiciones normales de presión del subsuelo. Asimismo los componentes solubles y volátiles de las fases líquida y gaseosa se consideran móviles e inmóvil la fase sólida adsorbida en el suelo.

En los medios con porosidad intergranular los poros de la zona no saturada pueden ser rellenados por alguna de las tres fases fluidas (gaseosa, acuosa, inmisible). La presencia de NAPL como fase inmisible continua tiene la posibilidad de ser tanto móvil como inmóvil.

La complejidad aumenta en los acuíferos fracturados, que presentan fracturas de longitudes, anchuras y aberturas variadas, y de igual modo la zona no saturada puede contener un elevado número de vías preferentes (fracturas, perforaciones artificiales...). Los NAPLs que se introducen en éstas



Fases existentes en un escenario de contaminación por NAPLs

Figura 4: Sistemas de fases de los NAPLs en la zona saturada y en la zona no saturada

formaciones recorren trayectorias complejas debido a la distribución heterogénea de conductos, fracturas y, en general, vías preferentes. El flujo puede no seguir la ley de Darcy en las fracturas abiertas y seguirla o no en las fracturas rellenas con materiales porosos.

También se puede tener una distribución heterogénea de vías preferentes en las formaciones de baja permeabilidad. Se asume que las formaciones con elevado contenido en arcilla son impermeables a los NAPLs, aunque éstos tienden a buscar zonas de mayor permeabilidad, por lo que es factible que a través de zonas de flujo preferencial lleguen hasta las formaciones inferiores (figuras 5 y 6).

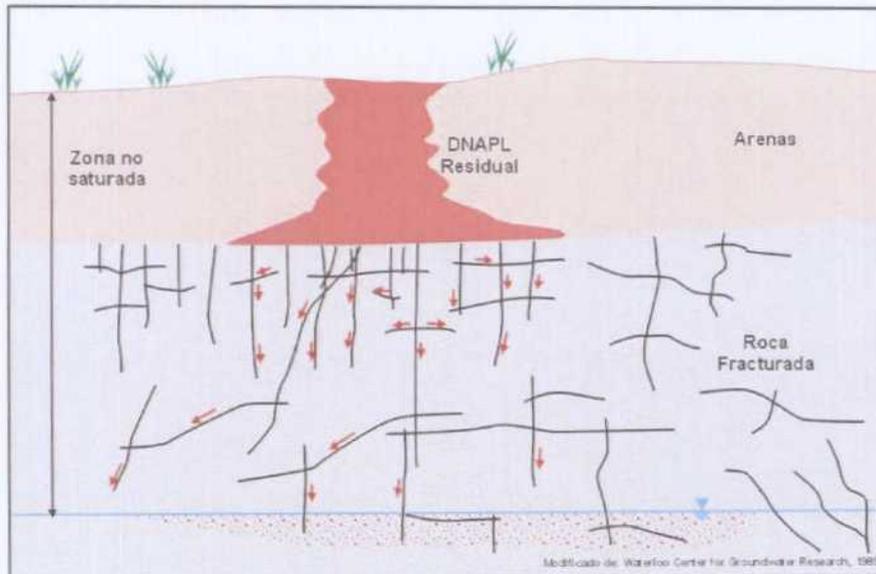


Figura 5: Migración potencial de un NAPL en un medio fracturado

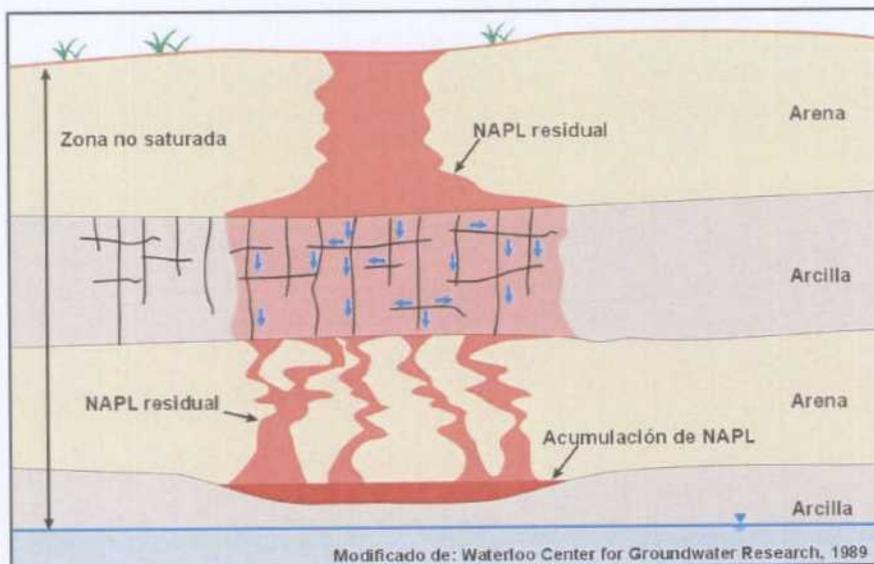


Figura 6: Un DNAPL vertido en una formación de baja permeabilidad puede seguir una distribución compleja a través de vías preferentes. El volumen de DNAPL es agotado en la zona no saturada antes de alcanzar la superficie piezométrica

Cualquier fractura o canal de disolución puede ser una vía preferencial de movimiento para el NAPL, e incluso se pueden encontrar muy próximas a su origen además de poder estar interconectadas entre sí. Una vez en estas vías preferentes el NAPL puede moverse notablemente a distancias mayores de las que cabría esperar en materiales no consolidados o en la matriz no fracturada de la roca debido a que los espacios abiertos son mucho mayores y más continuos y será menos probable que el NAPL quede atrapado en forma de pequeños glóbulos. Sin embargo fracturas irregulares y canales de disolución o fracturas sin salida pueden actuar como trampas estructurales formando acumulaciones de NAPL a medida que éste se mueve.

3.2. Migración en la Zona Saturada

La contaminación por fluidos no miscibles con el agua en la zona saturada comúnmente es debida a la presencia de DNAPLs ya que, éstos, en contacto con el agua tienden a hundirse por su mayor densidad específica, aunque también pueden existir componentes disueltos de LNAPL en el agua en la zona saturada.

En el caso en que el volumen de NAPL que entra en el acuífero sea mayor que la fracción que queda retenida como saturación residual de la zona no saturada, éste puede llegar hasta el nivel freático y contaminar el agua subterránea directamente.

La gravedad específica de los DNAPLs, como se ha indicado (tabla 2), es mayor que la del agua, así pues son susceptibles de migrar hacia el interior de la zona saturada (figura 7). Esta migración vertical continúa hasta que, eventualmente, se agota todo el volumen debido a su retención en forma de saturación residual o a que el DNAPL es interceptado verticalmente por una formación de baja permeabilidad, momento en el que el comienzo de la migración lateral del NAPL es factible, de manera similar a lo que sucede en la zona no saturada (figura 8).

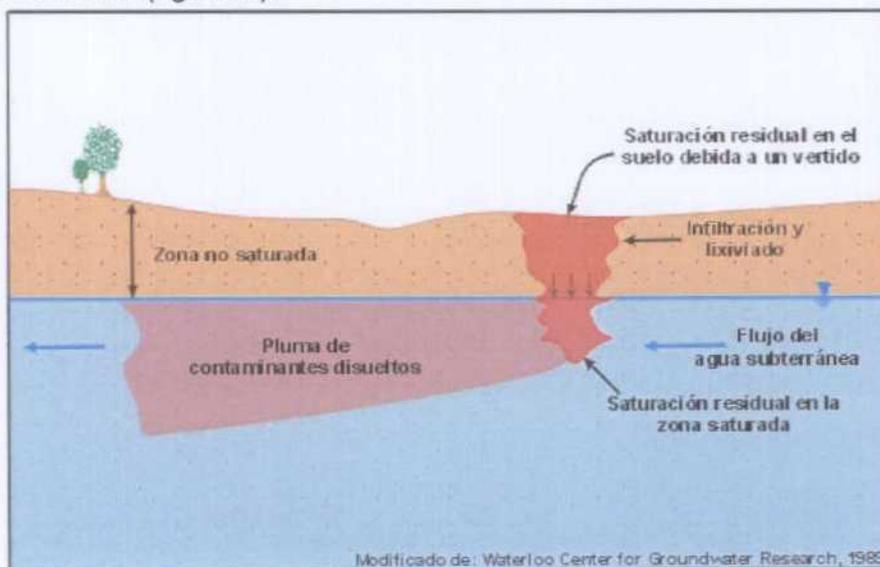


Figura 7: Vertido de un volumen suficiente de DNAPL para superar la saturación residual en la zona no saturada y consecuentemente alcanzar la zona saturada

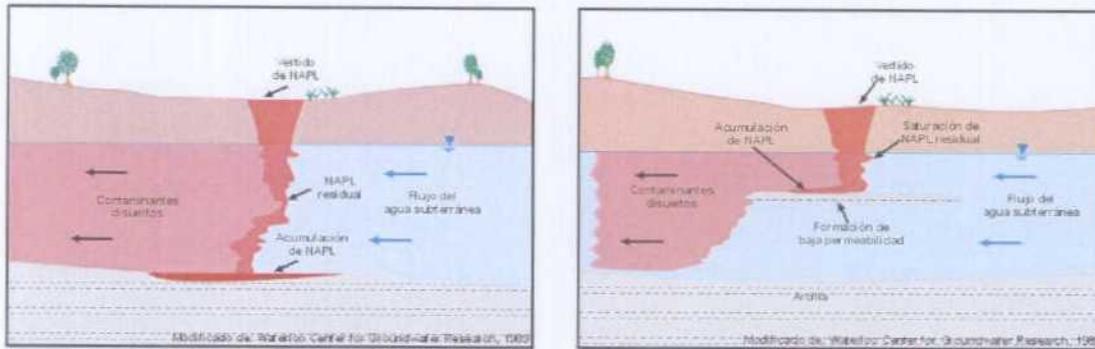


Figura 8: Migración de un NAPL hasta un límite impermeable y acumulación de NAPL colgada. En ambos casos se comienza la migración lateral del NAPL

3.2.1. Sistemas de distribución de fases en la zona saturada:

Debido a la inexistencia de fase gaseosa, la zona saturada con contenido en NAPL se considera como un sistema de tres fases (figura 4 b) consistente en fase sólida, fase acuosa y fase inmisible (contaminante libre). Su distribución es menos compleja que en el caso anterior con cuatro fases, aunque altamente dependiente de las características de la matriz del material acuífero y del NAPL.

Cuando el NAPL se presenta en forma de saturación residual, la fase móvil son los componentes solubles de ésta y la fase inmóvil la saturación residual y el NAPL adsorbido en las partículas sólidas.

Sin embargo si el DNAPL aparece como una fase continua, ésta es considerada también como fase móvil, aunque en algunos casos puede presentarse como inmóvil. Los gases procedentes de la zona no saturada pueden también afectar a la zona saturada, como se vio en el apartado precedente.

En el momento en que se alcanzan zonas o formaciones de baja permeabilidad el DNAPL comienza a migrar lateralmente. La conductividad hidráulica en la dirección vertical es típicamente menor que en la dirección horizontal (no es extraño encontrar que la primera sea entre una quinta y una décima parte de la segunda) por lo que se puede esperar un alto potencial de migración lateral de un NAPL introducido en el subsuelo. También es común el encontrar reservorios o acumulaciones de NAPL colgados al encontrarse con capas de baja permeabilidad.

La migración lateral continuará hasta que la formación de saturación residual consiga agotar todo el NAPL libre o una depresión en una formación de carácter impermeable inmovilice el NAPL, creando una situación de tipo depósito o reservorio (figuras 9 y 10 a).

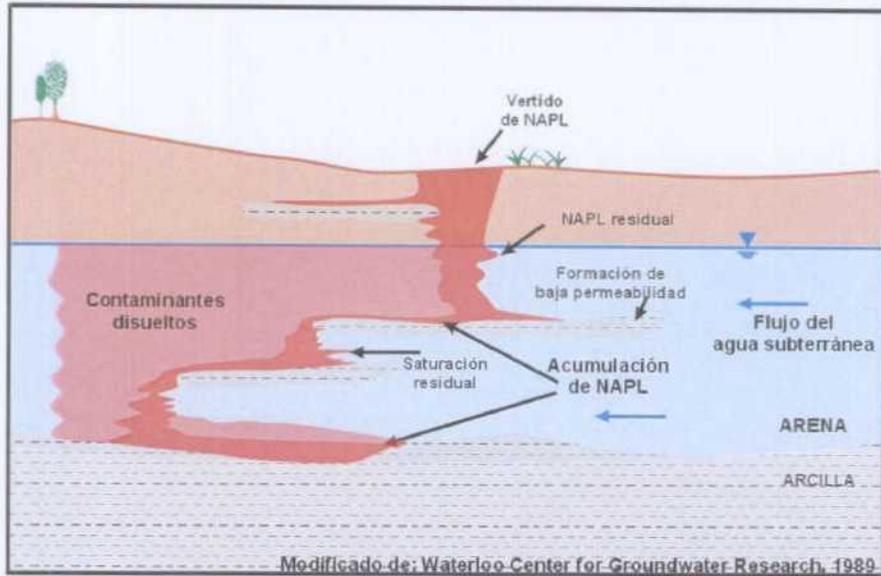


Figura 9: Acumulaciones colgadas y profundas de NAPL y migración lateral en las zonas no saturada y saturada

La migración vertical, y debido a que los componentes solubles del NAPL pueden sufrir una partición hacia el agua desde la saturación residual y desde las acumulaciones de NAPL, tiene como consecuencia la liberación de los componentes solubles a través de la totalidad de la potencia del acuífero, por lo que el agua se contamina a medida que fluye en la zona contaminada y en sus proximidades.

Su transporte depende también, en gran medida, del gradiente estratigráfico (estructura y buzamiento de las formaciones), que en ocasiones puede no coincidir con la dirección del flujo del agua subterránea, y puede condicionar que el flujo del NAPL sea en una dirección diferente de la del agua subterránea. Los estratos no horizontales de baja permeabilidad con variaciones de conductividad hidráulica pueden obligar al NAPL a moverse en una dirección diferente a la del agua subterránea y a diferentes velocidades según los contrastes de permeabilidad (figura 10 b).

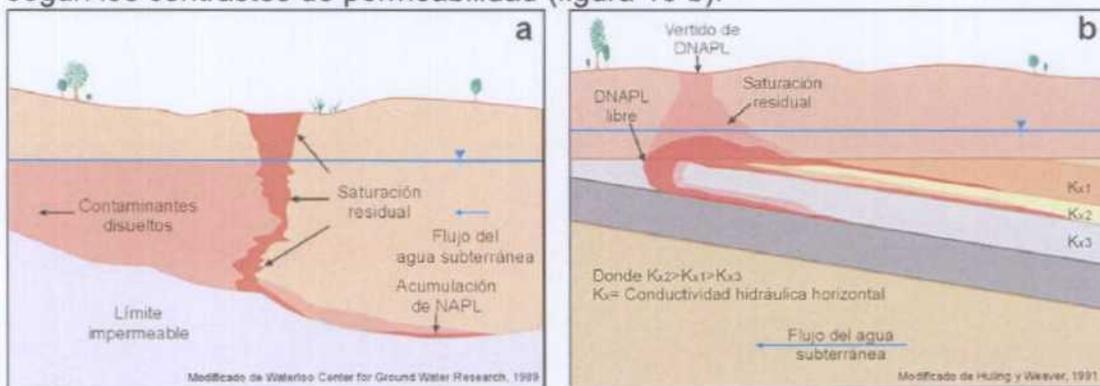


Figura 10: a) Gradiente estratigráfico diferente del gradiente del agua subterránea que provoca la diferencia en la dirección del flujo del agua subterránea y del NAPL libre;
b) Unidades estratigráficas no horizontales y con diferente conductividad hidráulica que obligan al NAPL libre a fluir en una dirección diferente a la del agua subterránea

Al igual que en la zona no saturada pueden existir vías preferentes distribuidas de forma heterogénea a través de las cuales el NAPL puede migrar de forma rápida o seguir la ley de Darcy en las fracturas rellenas de material poroso.

4. Parámetros importantes en la migración de los NAPLs.

Existen una serie de parámetros y propiedades asociadas con el medio subterráneo y el líquido en fase no acuosa que determinan en gran medida su migración. Dada su importancia se detallan a continuación, en los apartados 4.1., 4.2. y 4.3., una serie de importantes características de cada uno de ellos.

4.1. Propiedades del NAPL.

4.1.1. Densidad

La *densidad de un fluido* se define como “la masa de fluido por unidad de volumen (g/cm^3)”.

La densidad de un fluido inmisible con el agua es el parámetro que sirve para diferenciar los LNAPLs de los DNAPLs (Huling y Weaver, 1991; Newell *et al.*, 1995, GPRG, 2003). Esta propiedad varía no solamente con el peso molecular sino también con la interacción molecular y la estructura del compuesto.

En general depende de la temperatura, descendiendo con el aumento de ésta, y de la presión. Las variaciones en la densidad de un fluido afectan a su movilidad ya que la conductividad hidráulica de un medio respecto de un fluido es función de su densidad, aumenta proporcionalmente a ésta, y de su viscosidad.

Métodos equivalentes de expresar la densidad son:

- *Peso específico*;
- *Gravedad específica* (o densidad relativa) se define como “la relación entre el peso de un volumen dado de una sustancia a una temperatura y el peso del mismo volumen de agua a la misma temperatura”.

La gravedad específica determina si el fluido flota ($G.E.<1$) o se hunde en el agua ($G.E.>1$).

Su rango, en el caso de los NAPLs, se encuentra entre alrededor de $0,7 \text{ g/cm}^3$ para compuestos del petróleo y $1,2-1,5 \text{ g/cm}^3$ para compuestos clorados alifáticos (USEPA, 1994).

Se ha establecido (Mercer y Cohen, 1990, en Huling y Weaver, 1991) que una diferencia de densidad de aproximadamente el 1% entre dos fluidos tiene influencia apreciable en el movimiento de éstos en el subsuelo. Debido a que en muchos casos las diferencias de densidad de los NAPLs con el agua son entre el 10% y el 50%, es fácil advertir que se trata de un parámetro de gran importancia para la migración de los NAPLs.

4.1.2. Viscosidad

La *viscosidad de un fluido* es la “medida de su resistencia a fluir ($\text{g/cm}\cdot\text{s}$)”.

La causa principal de la viscosidad (Huling y Weaver, 1991; Newell *et al.*, 1995; GPRG, 2003) es la cohesión molecular. Las fuerzas cohesivas decrecen a medida que aumenta la temperatura y la viscosidad absoluta del fluido decrece, y cuanto menor es ésta más rápido penetra el fluido en un medio poroso.

La conductividad hidráulica de un medio poroso depende de la densidad y de la viscosidad de un fluido según:

$$K = \frac{k \cdot \rho \cdot g}{\mu}$$

- donde
- K : Conductividad hidráulica.
 - k : Permeabilidad intrínseca (dependiente del medio).
 - ρ : Densidad de la masa de fluido.
 - g : Gravedad.
 - μ : Viscosidad dinámica (absoluta) del fluido.

De ésta ecuación se deduce que tanto los fluidos menos viscosos que el agua como los de mayor densidad que ésta tienen mayor potencial para moverse en el subsuelo que el propio agua, lo que afecta a un gran número de NAPLs (tablas 1 y 2 y figura 11).

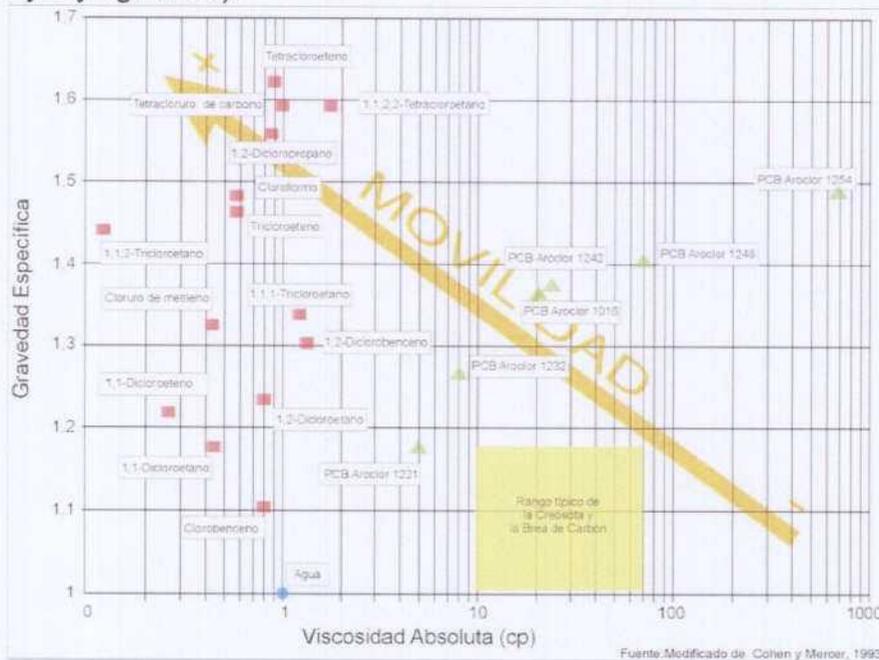


Figura 11: Gráfico de gravedad específica frente a la viscosidad absoluta. La movilidad disminuye con relaciones crecientes de densidad/ viscosidad

Experimentos de laboratorio indican que varios hidrocarburos clorados de baja viscosidad (cloruro de metileno, percloroetano, 1,1,1-TCA, TCE) se infiltran en el suelo de manera notablemente más rápida que el agua. Los valores de las densidades y viscosidades relativas de los NAPLs en relación con el agua (tablas 1 y 2) son indicativos de la velocidad con la que fluirán éstos en un medio poroso con saturación del 100 % respecto al agua.

Es importante tener en cuenta que la viscosidad de un NAPL puede variar con el tiempo a medida que pierde sus componentes volátiles más ligeros por evaporación, así se hace más viscoso y quedan sólo los componentes más pesados formando la mayor parte del compuesto.

4.1.3. Solubilidad

La *solubilidad de un compuesto químico orgánico* es “la concentración en equilibrio del compuesto orgánico en la fase acuosa” (Huling y Weaver, 1991) o “la máxima concentración de sustancia química que se disolverá bajo unas determinadas condiciones fisicoquímicas” (USEPA, 1994). La solubilidad de los compuestos orgánicos en el agua varía de manera considerable, desde infinitamente miscibles (como el etanol y el metanol) a compuestos de solubilidad extremadamente baja (como los compuestos aromáticos polinucleados).

La solubilidad de los compuestos orgánicos está influenciada por numerosos factores (Huling y Weaver, 1991), entre los que se pueden destacar:

- El *pH*, que afecta a la solubilidad de determinados compuestos. Se asume, de manera general, que los ácidos orgánicos aumentan su solubilidad al aumentar el pH mientras que las bases orgánicas actúan de manera inversa;
- La solubilidad es también función de la *temperatura*, siendo variable la intensidad y dirección de esta función en cada caso. En el caso de los DNAPLs la solubilidad de manera general aumenta con el incremento de la temperatura (Cohen y Mercer, 1993);
- La presencia de *sales o minerales* hace que se produzcan descensos moderados en la solubilidad;
- La existencia de materia orgánica disuelta, como los ácidos húmicos y fúlvicos, que generalmente aumenta la solubilidad de los compuestos orgánicos hidrófobos en el agua (Cohen y Mercer, 1993)
- En un sistema con disolventes combinados la solubilidad del compuesto orgánico aumenta de forma exponencial a medida que aumenta la *fracción del cosolvente* en la mezcla;
- En general, a mayor *peso molecular y complejidad estructural* del compuesto, menor es su solubilidad.

En situaciones en que se produce un vertido de NAPLs, en el que éstos o los gases que se generan a partir de ellos están en contacto con el agua subterránea, las concentraciones pueden variar desde no detectables hasta el límite de solubilidad del compuesto, aunque los compuestos orgánicos raramente se encuentran en el agua subterránea en cantidades cercanas a sus límites de solubilidad, ni siquiera en los casos en que existen fases orgánicas líquidas puras, siendo lo más común que no se sobrepase el 10 % de su límite de solubilidad (Cohen y Mercer, 1993).

La tasa de disolución es función de las propiedades de los diferentes componentes del NAPL (la solubilidad de éstos), de las condiciones de flujo del agua subterránea, del diferencial entre las concentraciones real y de solubilidad y de la superficie de contacto entre el agua y el NAPL.

4.1.4. Presión de vapor

La presión de vapor (Huling y Weaver, 1991) es la característica que en los compuestos orgánicos determina la velocidad de volatilización o evaporación de los gases desde la fase líquida pura.

De manera específica “la presión parcial que es ejercida sobre la superficie de las moléculas” es la *presión de vapor*.

La actividad molecular en un líquido tiende a liberar moléculas de la superficie, y esto es principalmente dependiente de la temperatura.

4.1.5. Volatilidad

La *volatilidad* (Huling y Weaver, 1991) es “una medida de la transferencia del compuesto (disuelto) de la fase acuosa a la fase gaseosa”. Depende de las propiedades físicas y químicas del compuesto, de la presencia de otros compuestos y de las propiedades físicas (velocidad, turbulencia, profundidad) de la masa de agua y la atmósfera por encima de él.

Está controlada por la solubilidad, peso molecular, presión de vapor y naturaleza de la interfase aire-agua por la que debe pasar.

La *Constante de Henry* (H_i) puede usarse para evaluar la propensión de un líquido (i) a volatilizarse. Se define como “la relación entre la presión de vapor (p_i) y la solubilidad en el agua del compuesto (fracción molar, x_i)”:

$$H_i = \frac{p_i}{x_i}$$

siendo mayor la tendencia a la volatilidad del compuesto desde la fase acuosa a mayor constante de Henry.

La existencia de compuestos volátiles orgánicos (COVs) en los gases de la zona no saturada debida a la volatilización de NAPLs conlleva la posibilidad de que éstos (Cohen y Mercer, 1993):

- Migren y finalmente se condensen en zonas no contaminadas previamente;
- Sean adsorbidos en las partículas sólidas del medio;
- Se disuelvan en el agua subterránea durante su migración hacia la zona saturada por densidad;
- Se degraden;
- Escapen a la atmósfera.

El flujo por densidad puede ser un mecanismo de transporte importante en la zona no saturada y es función de la permeabilidad de la fase gaseosa en el medio, el coeficiente de retardo y la densidad total del gas que depende del peso molecular del NAPL y de la presión de vapor saturada.

4.1.6. Tensión interfacial (tensión diedra)

La *tensión interfacial* (Huling y Weaver, 1991; Newell *et al.*, 1995, GPRG, 2003; Salager, 2002) se define como “la energía superficial libre formada entre dos líquidos inmiscibles o prácticamente inmiscibles” y se denomina *tensión superficial* a “la tensión interfacial entre un líquido y su propio vapor”. La magnitud de la tensión interfacial, expresada por unidad de superficie, es menor que la mayor de las tensiones superficiales de los líquidos.

La tensión interfacial es la representación de la coexistencia de dos líquidos a diferentes presiones y es la propiedad más importante en el control de la migración de fluidos polifásicos en el subsuelo (afecta más a las ecuaciones que regulan la migración que otros parámetros).

Su desarrollo es debido a la diferencia entre la mayor atracción entre moléculas similares dentro de cada líquido y la menor atracción entre moléculas diferentes en la superficie de separación entre los fluidos inmiscibles (Schowalter, 1979 en Cohen y Mercer, 1993).

El comportamiento único de los NAPLs en medios porosos se debe, en gran medida, a las tensiones interfaciales existentes entre el NAPL y el agua y entre el NAPL y el aire, que provocan la existencia de diferentes interfases a escala de los poros. El que el NAPL sea el fluido humectante o que exista una humectación mixta en el medio poroso puede tener un efecto principal en las características de la migración de un DNAPL en la zona saturada (Dwarakanath *et al.*, 2002, en ITRC, 2003).

La energía interfacial se produce por la diferencia entre la atracción de las moléculas en el interior de cada fase (fuerzas cohesivas) y aquellas en la superficie de contacto. Este desequilibrio en las fuerzas a las moléculas situadas en la interfase hacia el interior, lo que obliga a una contracción que lleva a una superficie de la interfase mínima (Wilson *et al.*, 1990 en Cohen y Mercer, 1993). El fluido que queda en el lado cóncavo de la interfase está a mayor presión que el fluido al otro lado y la diferencia de presión es proporcional al grado de curvatura de la interfase (Cohen y Mercer, 1993).

Cuanto mayor es la tensión interfacial entre dos líquidos menor será la posibilidad de que se formen emulsiones.

La magnitud de la tensión interfacial decrece con el aumento de temperatura y puede verse afectada por el pH, la presencia de surfactantes (ver apartado 6) y gases en disolución (Schowalter, 1979 en Cohen y Mercer, 1993).

Debido al desplazamiento de los NAPLs en el interior del agua y del agua en el interior de los NAPLs se produce el fenómeno llamado *interdigitación inmiscible* o *viscosa* (Cohen y Mercer, 1993). La distribución de las interdigitaciones es función de la densidad, la viscosidad y la velocidad de desplazamiento de los fluidos así como de la heterogeneidad del medio poroso.

La tensión interfacial se mide en unidades de energía por unidad de superficie o fuerza por unidad de longitud (generalmente esta medida se lleva a cabo mediante el método de elevación capilar de Du Noy o un tensiómetro), siendo los valores variables desde cero para líquidos totalmente miscibles hasta 72 dinas/cm, el valor de la tensión superficial del agua a 25 °C (para DNAPLs generalmente los valores se encuentran entre 15 y 50 dinas/cm (0,015-0,050 N/m) (Cohen y Mercer, 1993; USEPA, 1994).

4.1.7. Humectabilidad

El término *humectabilidad* (Huling y Weaver, 1991; Newell *et al.*, 1995, GPRG, 2003; Salager, 2002) se refiere a la afinidad relativa de las superficies por diferentes fluidos: agua, aire y fase orgánica. Se puede inferir a partir del *ángulo de contacto* (θ , "wetting angle" o "ángulo de humectación") que es "el ángulo formado entre la superficie de separación entre los dos líquidos y la superficie del sólido" y se suele medir en la fase acuosa (figura 12).

El ángulo de contacto es un indicador para determinar mediante qué fluido (agua o NAPL) será humedecido el material poroso y sus medidas deben ser interpretadas como indicadores cualitativos de la humectabilidad ya que no

tienen en cuenta las heterogeneidades, rugosidad y geometría de los poros (Wilson *et al.*, 1990 en Cohen y Mercer, 1993).

- Si éste es menor de 90° entonces se dice que el NAPL es el fluido no humectante. En este caso el agua ocupará de manera preferente los poros de menor tamaño y se encontrará sobre las superficies sólidas.
- Si el ángulo es próximo a 90° ninguno de los fluidos es atraído preferentemente hacia la superficie sólida, considerándose el fluido como *humectante neutro*, lo que en la práctica es aplicable con ángulos entre 75° y 105° .
- Si es mayor de 90° el NAPL es el fluido humectante.

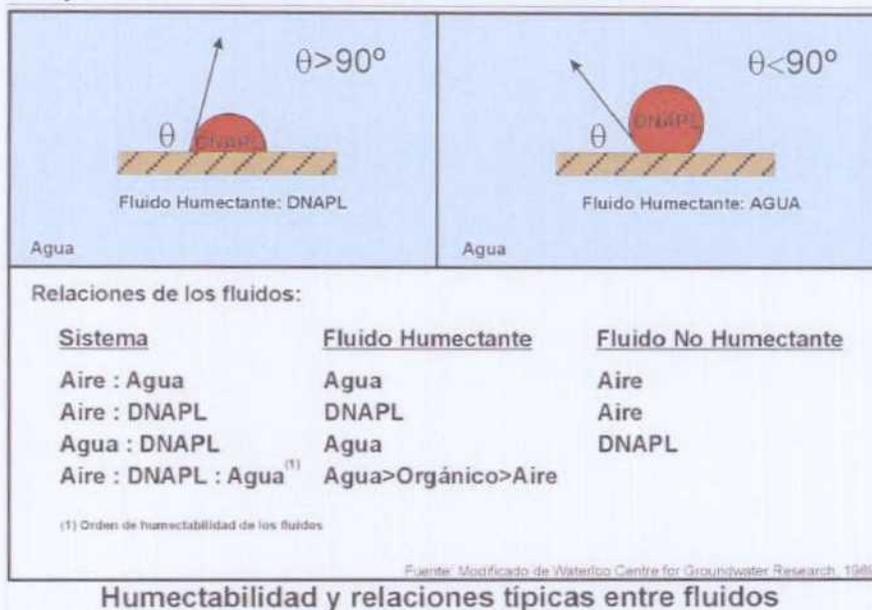


Figura 12: Esquema simplificado de las relaciones entre fluidos no miscibles

La humectabilidad, por tanto, describe, en un sistema de dos fluidos, la propagación preferencial de uno de los fluidos inmiscibles entre sí sobre las superficies sólidas.

Las relaciones de humectabilidad se ven afectadas por varios factores tales como la mineralogía del medio, química del agua y del NAPL, presencia de materia orgánica y surfactantes y la historia de saturación del medio. La mayoría de los sistemas naturales son humedecidos por el agua si no hay contaminación por NAPLs con la excepción de la materia orgánica, grafito, sulfuro, talco y silicatos similares, y un elevado número de sulfuros (Cohen y Mercer, 1993).

Se ha observado en diferentes estudios que la humectación de un medio por un NAPL generalmente aumenta con el tiempo que éste está presente en el medio, probablemente debido a los cambios sufridos por el medio en presencia del propio NAPL (Cohen y Mercer, 1993).

4.2. Características del medio subterráneo.

4.2.1. Fuerza/presión capilar

La *presión capilar* (Huling y Weaver, 1991; Newell *et al.*, 1995; GPRG, 2003) es la "diferencia entre la presión de fluido de la fase humectante y la de la no

humectante” generalmente expresada como la altura de una columna de agua equivalente, que se puede interpretar como una medida de la tendencia de un medio poroso a atraer el fluido humectante hacia su superficie o a repeler el fluido no humectante (USEPA, 1994).

La presión capilar es importante en el movimiento de los NAPLs debido a que determina la cantidad de saturación residual que quedará después de la infiltración de un NAPL a través del medio subterráneo. A mayor presión capilar, mayor saturación residual potencial.

La fuerza capilar, y por tanto la saturación residual, varía con los diferentes materiales que forman la matriz del medio, de manera general aumenta en el siguiente orden: arena, limo, arcilla.

Se puede expresar la presión capilar mediante la fórmula:

$$P_c = \Delta P = P_{nh} - P_h$$

donde

P_c = presión capilar;

P_h = presión de fluido de la fase humectante;

P_{nh} = presión de fluido de la fase no humectante.

La presión capilar se relaciona con la tensión interfacial, el tamaño de poro y el ángulo de contacto mediante la fórmula (Harrold *et al.*, 2001):

$$P_c = \frac{2 \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{r}$$

donde:

σ = tensión interfacial;

r = radio del poro lleno de agua;

θ = ángulo de contacto.

Las fuerzas capilares se deben a:

- Las fuerzas de adhesión: fuerzas atractivas de los líquidos hacia los sólidos en las paredes de los canales a través de los que se mueven;
- Las fuerzas de cohesión: fuerzas de atracción entre las moléculas del líquido.

La presión capilar depende de la geometría del espacio vacío, la naturaleza de los sólidos y líquidos, el grado de saturación y, en general, aumenta con la disminución en el ángulo de contacto y el tamaño de poro y con un incremento en la tensión interfacial.

Antes de que un fluido no humectante pueda entrar en un medio poroso, la presión capilar de los poros más grandes (menor presión capilar) ha de ser superada, esta presión capilar mínima se conoce como *presión* (o fuerza) de *entrada*.

En la zona no saturada el espacio de los poros puede ser ocupado por agua, aire (gases) o líquidos en fase no auosa inmiscibles con el agua. Aquí la presión capilar retiene el agua (fase humectante) principalmente en los poros menores en donde la presión capilar es mayor, lo que restringe la migración del NAPL (fase no humectante) a través de los poros mayores no ocupados por el agua.

La migración vertical del NAPL se puede ver limitada por la existencia de formaciones de baja permeabilidad que presentarán una mayor presión capilar. Para que el agua sea desplazada por el NAPL se necesita que la presión hidrostática ejercida por la acumulación vertical de NAPL sea superior a la fuerza capilar de la formación de baja permeabilidad (Cohen y Mercer, 1993). Para calcular la altura crítica para la que esto sucederá se utiliza la fórmula de Hobson:

$$h_c = \frac{2 \cdot \sigma \cdot \cos \theta \cdot \left(\frac{1}{r_t} - \frac{1}{r_p} \right)}{(\rho_w - \rho_0) \cdot g}$$

donde:

h_c : espesor del NAPL (columna de agua equivalente) (cm)

σ : tensión interfacial entre el NAPL y el agua (dinas/cm)

θ : ángulo de contacto medido en la fase humectante (agua)

r_t : radio de la apertura del poro

r_p : radio del poro

g : aceleración de la gravedad (980 cm/s²)

ρ_0 : densidad del fluido no miscible (g/cm³).

De la misma forma, la franja capilar obstruye la entrada del DNAPL en la zona saturada (generalmente los LNAPLs, por ser más ligeros que el agua, no penetrarán en la zona saturada). Cuando existe un volumen suficiente de DNAPL como fase libre la presión ejercida por éste excede la presión capilar de la franja capilar (presión de entrada) y el DNAPL supera el nivel freático (Huling y Weaver, 1991; GPRG, 2003).

La fórmula anterior, o diferentes variaciones de la misma, se puede utilizar para la estimación de las condiciones de migración de los NAPLs mediante las relaciones entre la presión capilar y las fuerzas hidráulicas (Mercer y Cohen, 1990; Keuper y McWhorter, 1991 en Cohen y Mercer, 1993).

4.2.2. Distribución del tamaño de poros/Contenido inicial en humedad

En los medios naturales la geometría de los poros es extremadamente irregular y compleja, esta heterogeneidad del subsuelo afecta a la distribución de presiones capilares a lo largo de las interfases entre las fases acuosas y las inmiscibles (Huling y Weaver, 1991).

La saturación residual de manera general aumenta al disminuir el tamaño de grano, y la presencia de agua en los poros más pequeños limita la existencia del NAPL a los poros mayores y por tanto reduce la saturación residual.

Se ha observado en algunos experimentos de laboratorio, llevados a cabo con DNAPLs, que la saturación residual en columnas saturadas es mayor que en columnas no saturadas e independiente de la distribución del tamaño de grano.

La saturación residual procedente de un vertido de NAPLs en la zona no saturada es altamente dependiente del contenido en humedad previo del medio poroso. Si éste es bajo las fuertes fuerzas capilares de los poros pequeños retendrán con fuerza el NAPL y si el contenido en humedad es elevado las

fuerzas capilares de los poros pequeños retendrán el agua y los NAPLs sólo aparecerán en los poros mayores.

4.2.3. Gradiente estratigráfico (estructura geológica y buzamiento de los estratos)

Al producirse una reducción de la permeabilidad del medio poroso, por un cambio litológico, se induce el flujo lateral del NAPL, por tanto la disposición estratigráfica de la formación inferior, si presenta menor permeabilidad, determinará la dirección de flujo del NAPL, tanto en la zona saturada como en la zona no saturada (Huling y Weaver, 1991), y se puede dar el caso de que la dirección del flujo del NAPL y la del agua subterránea no coincidan (figura 10 b).

4.2.4. Velocidad del agua subterránea

La *velocidad de flujo del agua subterránea* es “un parámetro dinámico que indica la medida en que ésta tiende a movilizar el hidrocarburo” (Huling y Weaver, 1991). A medida que aumenta esta velocidad, la presión dinámica y las fuerzas viscosas aumentan. La movilización de los NAPLs sucede cuando las fuerzas viscosas del agua sobre el NAPL superan las fuerzas capilares del medio poroso que lo retienen.

4.3. **Funciones dependientes de la saturación.**

4.3.1. Saturación residual

La *saturación residual* para un NAPL se define como “la relación entre el volumen de hidrocarburo atrapado en los poros y el volumen total de los poros” (Huling y Weaver, 1991; Newell *et al.*, 1995).

También se ha descrito como la saturación a la que el NAPL se vuelve discontinuo y es inmovilizado por las fuerzas capilares en forma de glóbulos bajo condiciones ambientales de flujo del agua subterránea (Cohen y Mercer, 1993; USEPA, 1994).

Los valores varían, generalmente, entre el 0,75% y 1,25% para compuestos orgánicos ligeros en medios permeables y el 20% para compuestos orgánicos pesados, aunque se han llegado a medir valores de hasta el 50% en algunos estudios (Cohen y Mercer, 1990; Huling y Weaver, 1991). Estos valores dependen de varios factores que incluyen la distribución del tamaño de los poros en el medio (estructura del suelo, heterogeneidades y distribución del tamaño de grano), la humectabilidad, las relaciones entre las viscosidades y las densidades de los fluidos, la tensión interfacial, las fuerzas de gravedad y flotabilidad y los gradientes hidráulicos (Cohen y Mercer, 1993).

En la zona no saturada con condiciones de escasa humedad la saturación residual “humedecerá” los granos en forma pendular, es decir se formará un anillo de fluido alrededor del punto de contacto de un par de granos adyacentes. Si la humedad es elevada, el fluido humectante, normalmente el agua, ocupará de manera preferente el área pendular y el líquido en fase acuosa ocupará el espacio sobrante, probablemente en forma de glóbulos aislados. El NAPL se esparcirá como una película entre las fases acuosa y gaseosa según un *coeficiente de dispersión* (“spreading coefficient”) positivo (Wilson *et al.*, 1990 en Cohen y Mercer, 1993):

$$\Sigma = \sigma_{aw} - (\sigma_{nw} + \sigma_{an})$$

donde: Σ : coeficiente de dispersión

σ_{aw} , σ_{nw} , σ_{an} : tensiones interfaciales entre aire y agua, NAPL y agua y aire y NAPL

A veces se mide la capacidad de la zona no saturada para retener un NAPL como la *capacidad volumétrica de retención*:

$$R = 1000 \cdot s_r \cdot m$$

donde R : capacidad volumétrica de retención (litros de NAPL residual por metro cúbico de medio)

s_r : saturación residual

m : porosidad

En general, en la zona no saturada los valores de saturación residual y de capacidad volumétrica de retención aumentan con el descenso de la permeabilidad intrínseca, la porosidad efectiva y el contenido en humedad. La saturación residual suele variar entre el 10 % y el 20 % en la zona no saturada (Cohen y Mercer, 1993).

Ensayos de laboratorio indican que la saturación residual aumenta con el descenso en la conductividad hidráulica en ambas zonas y que es mayor en la zona saturada (según estos ensayos en la zona no saturada la saturación residual puede llegar a ser una tercera parte de la existente en la zona saturada). El aumento de la saturación residual en la zona saturada se debe a la relación de densidades de los fluidos (NAPL/Aire, NAPL/Agua) que favorece el drenaje de la zona no saturada; como en la mayor parte de medios saturados el NAPL actúa como fluido no humectante es retenido en los poros mayores. Como fluido humectante en la zona no saturada tiende a extenderse hacia los poros adyacentes y a dejar un contenido residual menor tras de sí, proceso que es inhibido en la zona saturada (Cohen y Mercer, 1993).

Las medidas de saturación residual suelen presentar una elevada incertidumbre debido a que diferencias texturales menores y las heterogeneidades pueden afectar a sus valores de manera muy significativa. A escala de los poros la saturación residual se ve afectada por los mecanismos de rotura y circunvalación ("snap-off and bypass") que se muestran en la figura 13 como consecuencia de los cuales tiende a ser mayor con el aumento de las relaciones de aspecto de los poros (relación entre el diámetro del poro y el diámetro de la abertura del poro) y su heterogeneidad así como con la reducción de la porosidad probablemente por la reducción de la conectividad entre los poros y un descenso en el fluido no humectante en las entradas de los poros menores (Cohen y Mercer, 1993).

En un vertido aislado la formación de glóbulos de la fase residual debería de comenzar rápidamente ya que existirá únicamente una cantidad finita de NAPL, que se agotará a medida que la masa de éste se mueve en el subsuelo y es atrapada como saturación residual. En un vertido continuo el NAPL (dependiendo de las características) llenará los poros contiguos de la matriz y fluirá a través de los espacios de los poros como un cuerpo continuo, sin formar glóbulos residuales normalmente hasta que el vertido se interrumpe. La

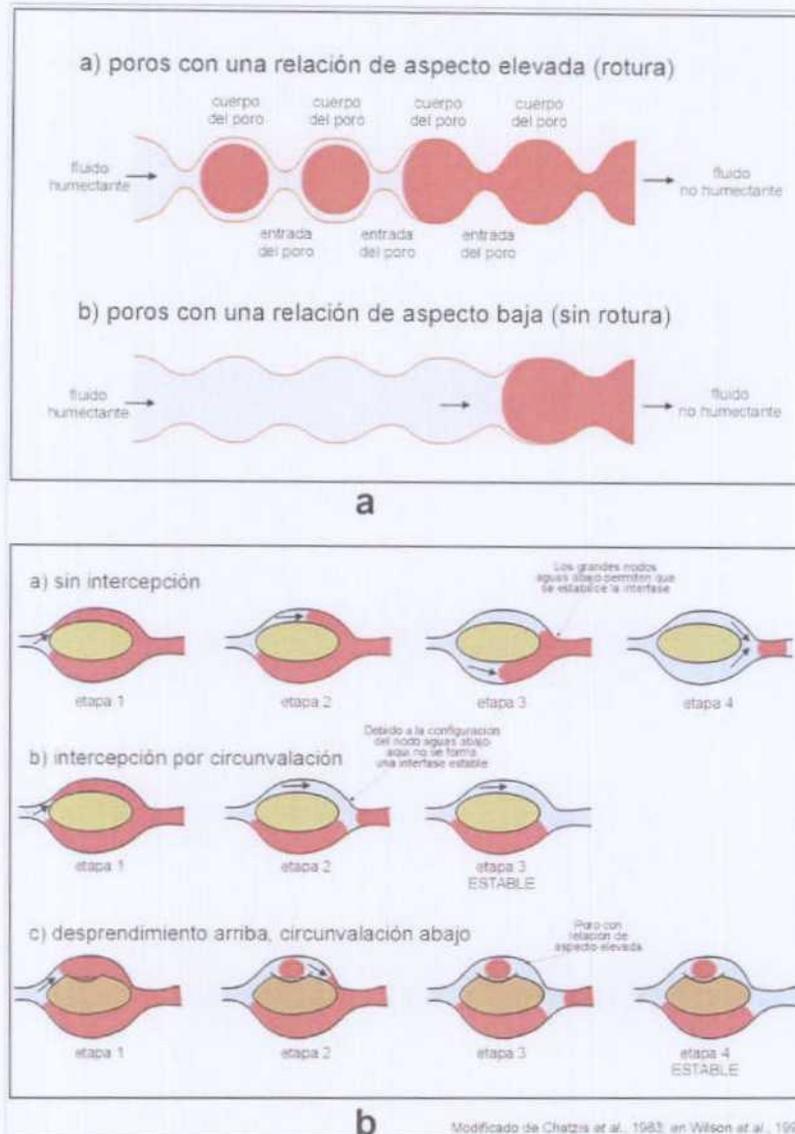


Figura 13: Esquemas de los mecanismos de intercepción capilar con diferentes relaciones de aspecto de los poros: a) rotura y b) circunvalación

liberación continuada de NAPL mantiene un flujo constante que por tanto mantendrá condiciones relativamente constantes en el subsuelo. Si se producen vertidos sucesivos a lo largo del tiempo, las características del propio NAPL pueden cambiar y estos cambios en sus propiedades pueden provocar una alteración del patrón del flujo potencial (ITRC, 2003).

4.3.2. Permeabilidad relativa

La *permeabilidad relativa* se define como “la relación de la permeabilidad de un fluido en un medio a una determinada saturación con la permeabilidad al 100 % de saturación (permeabilidad intrínseca)”. Puede tener valores entre 0 y 1 (Huling y Weaver, 1991; Newell et al., 1995; Salager, 2002; Cohen y Mercer, 1993).

Los valores de las relaciones de permeabilidades relativas son necesarios para la simulación numérica de flujo de fluidos inmiscibles, y al igual que la presión capilar se puede medir en función de la saturación y puede sufrir fenómenos de

histéresis. Debido a que las medidas en campo y en laboratorio son difíciles de llevar a cabo se utilizan aproximaciones teóricas a partir de la función presión capilar-saturación en agua (Cohen y Mercer, 1993).

Se puede representar la permeabilidad relativa para sistemas de dos fases en gráficos que muestran las relaciones entre la permeabilidad observada de cada fluido en el medio para diferentes saturaciones con la permeabilidad si la muestra estuviese 100 % saturada en ese fluido. En la zona no saturada existen relaciones similares pero más complejas debido a la posibilidad de existencia de tres fases fluidas (gaseosa, líquida e inmisible).

En los gráficos para sistemas de dos fases (figuras 14 a y 14 b) se observa como la existencia de ambos líquidos interfiere respectivamente en la movilidad del otro, reduciéndola, ya que las permeabilidades relativas de ambos no se suman en la mayoría de los casos.

En estos gráficos se observan diferentes campos o regiones en los que el comportamiento de cada una de las fases es diferente:

- Región I: presenta elevada saturación en NAPL y éste se considera como fase continua mientras que el agua es considerada como fase discontinua, por lo que la permeabilidad relativa del agua es baja. Asumiendo que el NAPL es el fluido no humectante, el agua rellenará los capilares menores y fluirá a través de poros pequeños e irregulares.
- Región II: ambas fases son continuas aunque no se sitúan necesariamente en los mismos poros, ambas fluyen de manera simultánea. Sin embargo con el aumento en la saturación de cualquiera de las fases se reduce la permeabilidad relativa de la otra proporcionalmente.
- Región III: muestra una elevada saturación en agua, mientras que el NAPL aparece como fase discontinua y su flujo es mínimo o inexistente.

En ambas gráficas existen dos puntos, S_r y S_{ir} , en los que para cada uno de los fluidos la saturación es mayor que 0 antes de que exista una permeabilidad relativa para ellos. Ambos fluidos dificultan mutuamente el movimiento del otro en diferentes grados y ambos deben alcanzar un mínimo de saturación antes de que adquieran movilidad. Estas saturaciones mínimas, para el agua y el NAPL, se denominan *saturación irreducible* (S_{ir}) y *saturación residual* (S_r) respectivamente. La razón de que éstas se alcancen antes de que su valor llegue a cero es la existencia de las fuerzas capilares que hacen que parte de los fluidos queden atrapados en el medio poroso en forma discontinua cuando la saturación queda por debajo de este valor crítico.

A escala de los poros se puede asumir que el flujo del NAPL en un sistema saturado en éste viene dado por la ley de Darcy según:

$$v = - \left(\frac{k \cdot \rho \cdot g}{\mu} \right) \cdot \left(\frac{dh}{dl} \right)$$

donde:

- v = velocidad de Darcy;
- k = permeabilidad intrínseca;
- ρ = densidad del NAPL;
- g = fuerza de la gravedad;

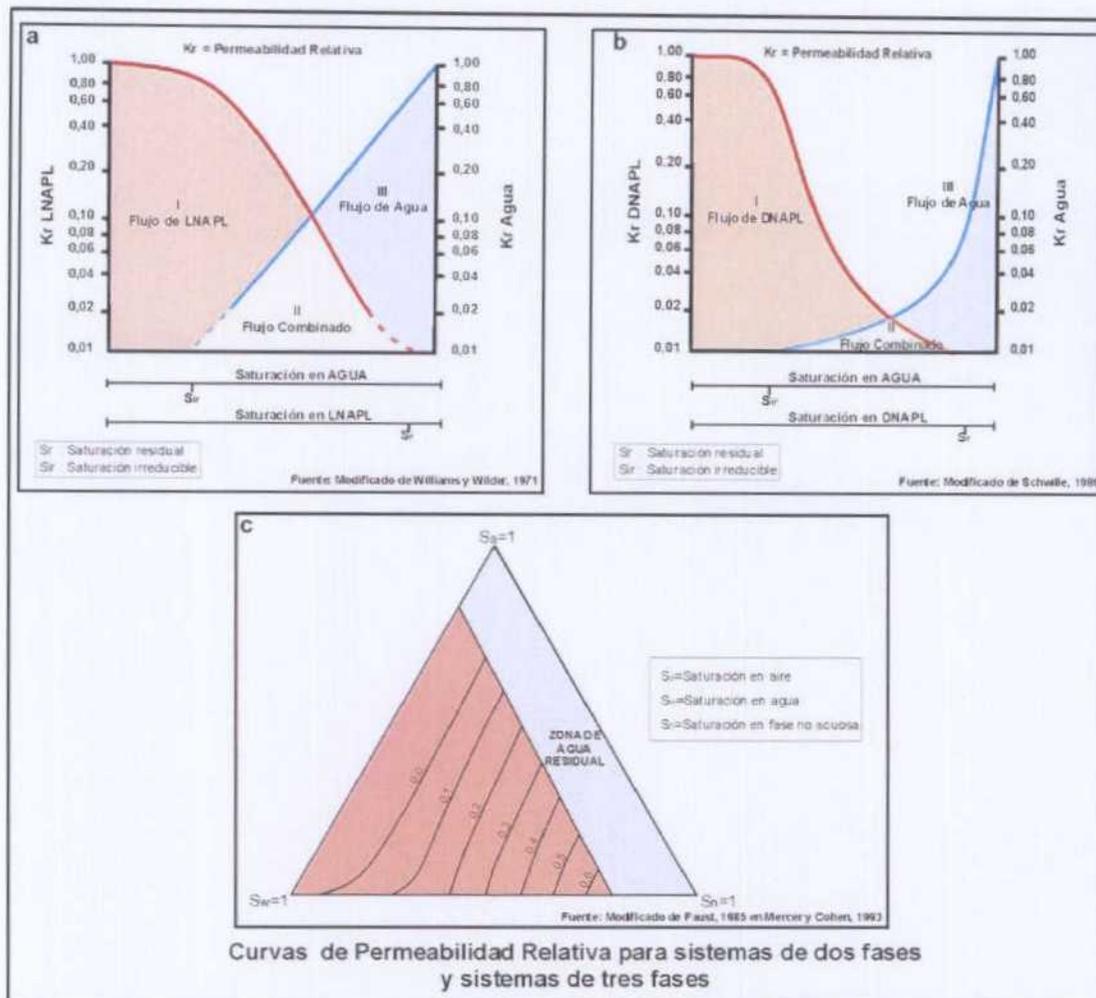


Figura 14: Gráficos de permeabilidad relativa para sistemas de dos fases, NAPL y agua (a y b), y para un sistema de tres fases, aire, agua y NAPL, en función de las saturaciones (c)

$\mu =$ viscosidad dinámica (absoluta);

$dh/dl =$ gradiente hidráulico.

De manera general la conductividad hidráulica del medio es proporcional a la densidad e inversamente proporcional a la viscosidad del NAPL, y mediante la relación existente entre ambos parámetros se puede comparar la movilidad de diferentes fluidos, siendo la movilidad potencial mayor cuanto mayor es esta relación. El movimiento a escala de los poros se puede describir mediante las relaciones anteriores, pero a escala de una contaminación real en campo existe un gran número de factores que lo condicionan (Mercer y Cohen, 1990), como son:

- Volumen de vertido;
- Tasa de vertido;
- Área de infiltración;
- Propiedades del NAPL;
- Propiedades del medio suelo/acuífero;

- Relaciones fluido/medio poroso;
- Litología y estratigrafía;
- Características a macroescala.

Se ha determinado que la existencia de pequeñas cantidades de limo o arcilla en el medio tienen gran influencia en los valores de permeabilidad relativa en cada caso.

5. Caracterización de medios con presencia de NAPLs.

La caracterización del medio subterráneo en emplazamientos contaminados por la presencia de NAPLs es compleja y, normalmente, cara. Generalmente se desconocen los detalles específicos del volumen y momento del vertido y la heterogeneidad del medio suele provocar que la migración se realice a través de trayectorias complicadas y en muchos casos impredecibles. Junto a esto, hay que tener en cuenta que leves cambios en la permeabilidad vertical pueden inducir una componente de migración horizontal importante (Huling y Weaver, 1991).

Generalmente es necesaria una inversión inicial importante en análisis químicos de las aguas subterráneas, y aunque éstos ofrecen datos acerca de la distribución de los componentes solubles en el agua, la presencia de las otras posibles fases del NAPL puede pasar inadvertida, por tanto es importante centrar la investigación en el reconocimiento de la distribución de las fases. Una caracterización completa necesita del análisis de la existencia de las cuatro posibles fases (acuosa, gaseosa, sólida e inmisible) para obtener la información necesaria.

Las consecuencias de una caracterización pobre o inadecuada son numerosas. Las investigaciones llevadas a cabo de manera incorrecta en zonas con presencia de líquidos contaminantes en fase no acuosa pueden conducir a una evaluación inadecuada del riesgo, un inadecuado diseño de las actuaciones para la remediación, inducir la contaminación de acuíferos previamente no contaminados y expandir la contaminación, e incluso se pueden implementar costosas técnicas de remediación poco efectivas y dejar zonas contaminadas no controladas sin tratar (ITRC, 2003).

Se trata de identificar en el momento de la caracterización:

- ¿Localización del contaminante?
- ¿En qué fases está presente el contaminante? ¿Existe un NAPL en fase libre y/o residual que funciona como origen y sustento de la existencia de una pluma de contaminación disuelta o en fase gaseosa?
- ¿En qué direcciones se mueven las distintas fases? ¿Representan un riesgo real o potencial para los posibles consumidores del agua que ha de ser eliminado?

La caracterización de zonas en las que se sospecha que existe una contaminación producida por la existencia de NAPLs requiere un trabajo llevado a cabo en diferentes fases como se indica, a modo de ejemplo, en la figura 15 (USEPA, 1994).

El objetivo central debe ser el establecimiento de un modelo conceptual coherente y estable, que indique qué tipo de contaminación existe, su localización y, si es posible, establecer una cuantificación de la misma para proceder a la regeneración del suelo y del agua subterránea. Los trabajos de caracterización tradicionales se centran en las fases de delimitación de la pluma de contaminación y de establecimiento de la existencia de un foco de NAPLs como origen de la contaminación, no llegándose a la determinación de

las propiedades geológicas del sistema (caracterización geológica e hidrogeológica), ni de la distribución de los NAPLs, fases necesarias para llegar al establecimiento de una estrategia de remediación coherente.

En la actualidad se están desarrollando nuevas técnicas (CMST, 2003; Kram *et al.*, 2001) mediante las que se intenta minimizar los costes de caracterización y los residuos producidos por la aplicación de técnicas invasivas, y obtener así una caracterización adecuada a las necesidades de cada caso (desarrollo de un modelo conceptual estable) para el establecimiento de la estrategia de remediación.

De manera general en los trabajos de caracterización se pueden considerar para estudios de este tipo, y partiendo de una carencia inicial de información, las siguientes etapas (Kram, *et al.*, 2001):

- Adquisición de información preliminar (generalmente mediante métodos no intrusivos) que puede indicar la potencialidad de riesgos asociados con la exposición a los contaminantes. Se obtiene una evaluación preliminar del sitio.
- Toma de datos complementarios mediante otras técnicas, en algún caso intrusivas, que suelen ser suficientes para llevar a cabo el diseño del sistema de remediación y la puesta en marcha de éste.
- Tras la aplicación de las técnicas de remediación se considera el sitio descontaminado y establece una red de control para la prevención de nuevos riesgos.
- Finalización del control y establecimiento de regulaciones.

siendo el objetivo prioritario alcanzar el final de la etapa que permita el diseño de la metodología a emplear para la remediación.

Se pueden considerar para el establecimiento de la presencia de NAPLs en el medio, de manera general, diferentes métodos que pueden ser utilizados de manera individual, si bien es recomendable, en función de las características propias de cada zona de estudio y de los trabajos previos realizados, complementarlos con otros para obtener una fiabilidad máxima.

De manera general los métodos tradicionales de caracterización se basan en la existencia de sondeos de monitorización y excavaciones (calicatas) en el suelo para la toma de muestras susceptibles de análisis y de inspección visual. La utilización de técnicas de empuje directo ("hincado") es cada vez más común como complemento a las anteriores, así como también lo son la utilización de nuevas técnicas de perforación y muestreo, sensores y ensayos no invasivos (ITRC, 2000 a). En los siguientes apartados se tratan varios de estos métodos de caracterización de NAPLs.

DIAGRAMA de FLUJO de CARACTERIZACIÓN de zonas con presencia de NAPLs

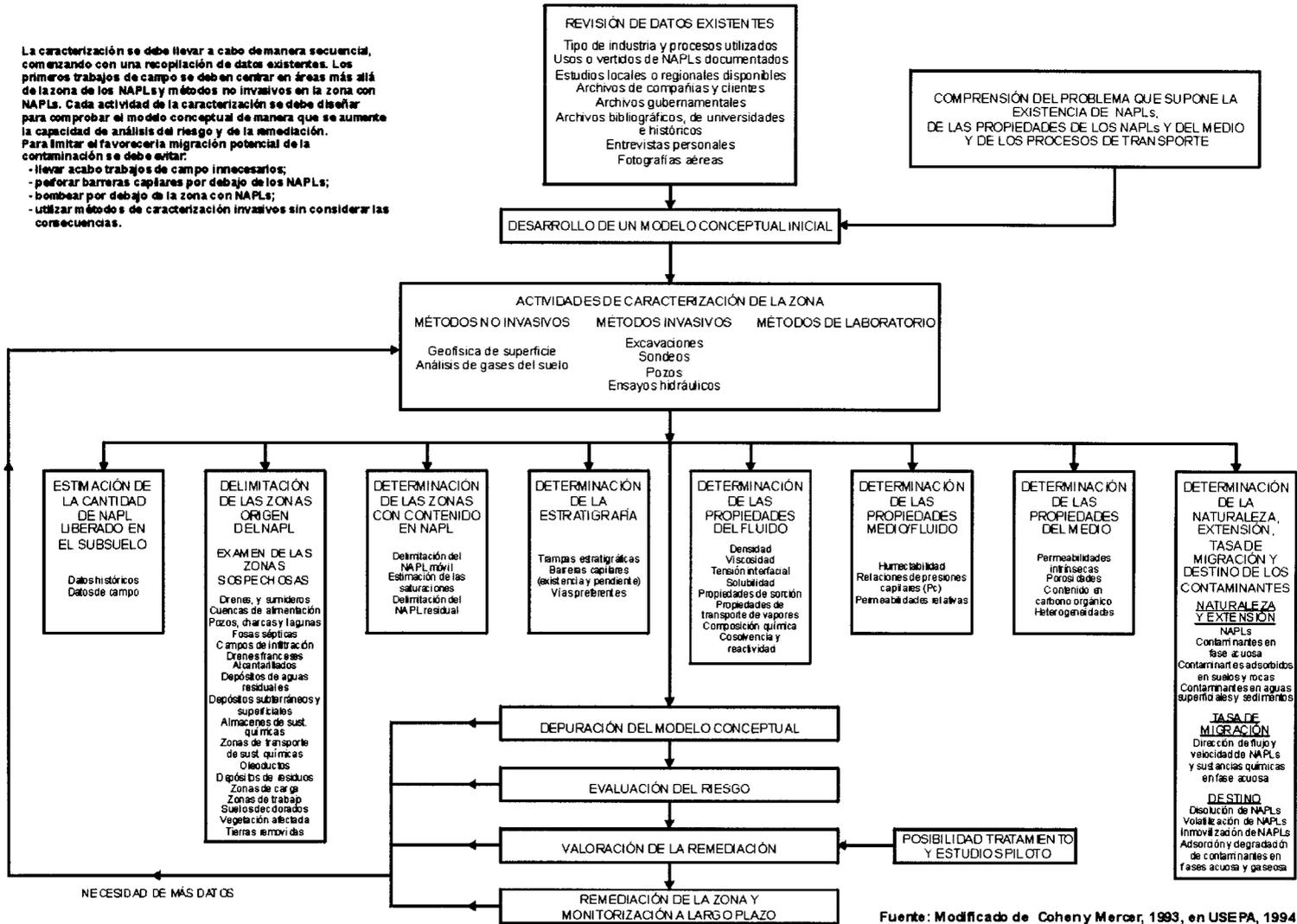


Figura 15: Diagrama de flujo para la caracterización de sitios contaminados por líquidos en fase no acuosa

En muchos casos la caracterización de sitios contaminados con NAPLs es complicada, ya que algunos de ellos son incoloros o aparecen en mínimas cantidades y no son diferenciables de la matriz del acuífero en la que se encuentran, e incluso pueden haber sido decolorados por el proceso en que se utilizaron. Sin embargo, existen técnicas de detección (fluorescencia ultravioleta, ensayos de colorantes hidrófobos, detección mediante fotoionización, análisis de los COVs y otros) que se pueden usar para la detección de NAPLs en materiales acuíferos (ITRC, 2003).

Un aspecto primordial para la limpieza posterior de emplazamientos contaminados por la presencia de NAPLs es la caracterización del volumen y extensión de los vertidos realizados al medio ambiente, y en especial la localización y delimitación de los focos de NAPL entendiendo por *foco de NAPL* la "zona subsuperficial en la que éste está presente como saturación residual, acumulaciones o NAPL móvil". Sin embargo, debido a la extrema complejidad y por tanto a la dificultad en la predicción de su comportamiento y la heterogeneidad en su distribución, a menudo estos líquidos no son detectados mediante las técnicas convencionales de caracterización. Los NAPLs en fase libre se mueven por los efectos de la gravedad y la capilaridad debidos a la existencia de un flujo multifásico en el medio, por lo que se pueden encontrar en lugares en los que no sería esperable únicamente teniendo en cuenta el flujo advectivo del agua (ITRC, 2003).

Los DNAPLs pueden ser liberados como productos químicos (tal como se fabrican y venden), aunque a menudo son vertidos como disolventes gastados o desechos que contienen fracciones apreciables de otras sustancias orgánicas. Estos co-contaminantes pueden representar un amplio rango de sustancias orgánicas (volátiles halogenados y no halogenados, y compuestos semivolátiles así como estabilizadores y antioxidantes) y sustancias inorgánicas miscibles con el NAPL y que, por tanto, migran con él en el subsuelo y pueden influir de manera significativa en las propiedades químicas y físicas del conjunto, pudiendo ayudar a su detección o complicarla (ITRC, 2003).

La porosidad secundaria generalmente proporciona vías de transporte mucho más significativas para la migración de los NAPLs que la primaria. Debido a la complejidad del establecimiento de esta porosidad secundaria, la caracterización de la contaminación por NAPLs y su difusión en el interior de rocas duras o basamentos es compleja y costosa y en algunos casos conlleva el riesgo de aumentar la extensión de la contaminación con las actividades de investigación (ITRC, 2003).

A mayor complejidad geológica mayor dificultad para caracterizar un vertido de NAPLs, aunque esta dificultad puede existir también en materiales aparentemente homogéneos en los que existan vías preferentes de migración (ITRC, 2003).

La tendencia actual más aceptada para la caracterización de sitios contaminados por fluidos no miscibles con el agua consiste en la utilización de un plan de trabajo dinámico y flexible y métodos analíticos, que ofrezcan datos en tiempo real, que ayuden en el desarrollo y el perfeccionamiento iterativo del modelo conceptual. Esta metodología es la síntesis de las metodologías desarrolladas, a partir de las experiencias de los últimos 20 ó 30 años, por

diferentes grupos y agencias federales en EEUU que utiliza técnicas innovadoras de caracterización y es conocida como la “*Metodología de la Tríada*” (ITRC, 2003) que se explicará de manera general en el apartado 5.10.

5.1. Métodos básicos tradicionales.

5.1.1. Sondeos de exploración y toma de muestras del suelo

Los análisis físicos y químicos del material del suelo y del acuífero obtenidos en perforaciones y sondeos (testigos) de exploración pueden ofrecer datos importantes para la determinación de la distribución vertical del NAPL. Los simples exámenes visuales, en principio útiles, pueden no ser suficientes debido a la imposibilidad en determinados casos de diferenciar las diferentes fases líquidas y de cuantificarlas para determinar la distribución de los NAPLs.

Sin embargo estos materiales pueden ser utilizados para determinar la profundidad a la que se encuentran las diferentes fases de los NAPLs, en aquellos casos en que sean diferenciables.

La USEPA ha indicado (USEPA, 1994, en ITRC, 2003) que concentraciones mayores del 1 % de la masa o de 10.000 mg/kg en muestras de suelos pueden ser indicadoras de la presencia de NAPLs.

Una buena situación de los puntos de muestreo permite analizar una zona mucho más amplia que mediante un simple análisis de los suelos, aunque la interpretación ha de ser cuidadosa pues se ha de considerar que se puede estar omitiendo datos en función de aspectos naturales (mal entendimiento de la geología) y de origen antrópico (zonas de alta permeabilidad al aire o trampas que impiden a los gases fluir).

La presencia de NAPLs tanto en muestras de suelos como de agua subterránea puede indicar proximidad al foco de contaminación y/o un vertido próximo de un gran volumen.

En la zona no saturada la presencia de un NAPL no volátil hará necesario tomar muestras de suelo de manera discreta, utilizando una malla con una mayor densidad en aquellas zonas en las que es esperable su aparición.

Las propiedades del suelo (densidad, fracción orgánica, porosidad, conductividad, condiciones redox...) son importantes en cualquier investigación ya que influirán en la interacción del NAPL y las plumas disueltas con la matriz de la formación y son datos a tomar en las primeras fases de la investigación ya que pueden ser importantes para el transporte y destino del NAPL.

Sin embargo hay que tener en cuenta en cualquier caso que las características humectantes de una fase pura, tal y como se establecen en laboratorio, pueden diferir mucho de las de un NAPL “contaminado” tras su utilización por lo que es recomendable la toma de muestras específicas en cada caso.

La detección de NAPLs mediante el muestreo de aguas se puede ver favorecida en los casos en que los sondeos se hallen equipados con rejillas de gran tamaño aunque debido a la dilución que se produce se puede estar enmascarando la importancia del foco contaminante, o por el contrario indicar concentraciones elevadas de contaminante e indicar erróneamente que toda la zona está contaminada por la existencia de “gotitas” de NAPL en el agua.

5.1.2. Análisis de las aguas subterráneas

Los *análisis de aguas subterráneas* para la detección de compuestos orgánicos, junto a la dirección de flujo de éstas, han sido utilizados tradicionalmente para determinar la extensión de la contaminación por NAPLs, establecer la dirección de migración de la pluma de contaminación e identificar los posibles focos del NAPL. Sin embargo estos análisis pueden no ser útiles para estos fines en algunos casos, como, por ejemplo, cuando la migración de los NAPLs ocurre en una dirección diferente a la del agua.

La cuantificación del volumen de contaminante mediante análisis de agua suele ser muy limitada, incluso en los casos en que se sabe con certeza que existen líquidos orgánicos en el medio, ya que las fases solubles de los NAPLs raramente se encuentran en concentraciones superiores al 10 % del máximo de su solubilidad. La concentración de NAPL en disolución no sólo depende de la cantidad de NAPL, sino también de las características físicas y químicas de éste, el área y tiempo de contacto con el agua y otros parámetros (retardo, biodegradación, dispersión...). En la actualidad existen técnicas comerciales para la identificación del origen y destino de los contaminantes que emplean relaciones químicas en el agua subterránea (ver apartado 5.8.).

El método más sencillo para la caracterización de la presencia de NAPLs (Kram *et al.*, 2001) consiste típicamente en la toma de muestras durante las operaciones de perforación a intervalos definidos de profundidad. Sin embargo, y debido a su simplicidad, este método no suele resultar excesivamente fiable debido a la fácil volatilización de los COVs. Este método se puede mejorar mediante la aplicación de diversas técnicas como son:

- Inhibir la volatilización mediante la inmersión inmediata de las muestras en metanol;
- Someter a las muestras en campo a “pruebas de agitación” para identificar de manera cualitativa el NAPL por su diferenciación con el agua;
- Exponer las muestras a luz ultravioleta para establecer de manera cualitativa la existencia de fluoróforos en la fase inmiscible;
- Añadir a las muestras sustancias como Sudán IV o Aceite Rojo O, que las vuelven rojo-anaranjadas en caso de existir NAPLs para identificar cualitativamente éstos;
- Analizar los gases del suelo y de los fluidos de perforación en el transcurso de ésta;
- Utilizar contenedores herméticos con muestras de agua o suelo y analizar las fases que sufren partición.

Este método es útil siempre que los puntos de muestreo sean adecuados, por lo que cuanto más densa sea la red de muestreo mayor es la probabilidad de detección de NAPLs. Es importante destacar que existe la posibilidad de la toma de muestras a intervalos de profundidad discretos mediante las herramientas de empuje directo, que se tratarán en el apartado 5.6., adaptadas para este fin.

Se puede establecer, de manera general, que si el agua de los poros presenta concentraciones próximas al límite de la solubilidad de la sustancia el foco de

contaminación se encuentra próximo, aunque siempre existe una incertidumbre asociada a la dificultad en la estimación del coeficiente de partición entre el suelo y el agua.

En la medida de lo posible se deben tomar varias muestras del propio NAPL para obtener un mejor conocimiento del mismo siendo recomendable hacer un seguimiento temporal de éste al ser sus propiedades cambiantes en el tiempo y en un mismo foco. Idealmente la toma de muestras debería ser continua al perforar para la inmediata comprobación de la posible presencia de NAPLs con colorantes hidrófobos o detectores de ionización de llama y fotoionizadores para cada NAPL concreto.

En la zona saturada, dependiendo de la geología, puede ser recomendable centrarse en la calidad del agua frente a la del suelo para la identificación de la extensión y localización del NAPL. Los intervalos discretos de muestreo ofrecen información muy útil ya que dan datos de calidad del agua precisos mostrando variaciones de los contaminantes en pequeñas distancias en la vertical que pueden ser usadas para la identificación de pequeñas acumulaciones o fases residuales.

Para llegar a la caracterización se puede complementar con ensayos de permeabilidad, instalación de pozos y evaluación de la relación fase residual /fase libre.

En la tabla 4 se enumeran varias de las técnicas incluidas en este método con sus ventajas y desventajas, siendo común a todos ellos el coste elevado y la producción de residuos de perforación excesivos.

Tabla 4: Métodos <i>Básicos Tradicionales</i> de caracterización de NAPLs (Modificado de Kram <i>et al.</i> , 2001)		
	Ventajas	Desventajas
Observación presencial del vertido	Evidencia directa del vertido	Necesidad de estimar los puntos y profundidad de muestreo Volumen difícil de cuantificar Generalmente focos pequeños
Análisis químico de muestras de suelo, roca y agua	Evidencia directa Las muestras continuas en la vertical pueden ofrecer una identificación veraz Se pueden complementar con ensayos de agitación agua/inmiscible, de agitación con colorantes hidrófobos, y otros	Carencia de una metodología de muestreo de confianza Necesidad de estimar los puntos y profundidad de muestreo Selección de submuestras sujeta a parcialidad Pérdida potencial de volátiles Migración potencial de los volátiles debida a métodos de muestreo incorrectos Fluidos de perforación (incluido el aire) pueden inducir una pérdida de NAPLs antes de la recuperación de las muestras El manejo y manipulación de rocas consolidadas y arcillas cohesivas pueden ser complejos
Evidencia visual en campo	Evidencia directa mediante centrifugado de suelo y fluido, uso de colorantes o resultados analíticos en campo	Necesidad de estimar puntos y profundidad de muestreo Volumen no cuantificable Pequeñas cantidades observadas en origen necesitan exámenes detallados al cm
"Pruebas de agitación"	Evidencia directa	Necesidad de estimar puntos y profundidad de muestreo Volumen no cuantificable fácilmente
Exposición de las muestras a luz ultravioleta	Evidencia indirecta	Necesidad de estimar puntos y profundidad de muestreo Volumen no cuantificable fácilmente Se pueden dar falsos positivos
Adición de colorantes a las muestras (como Sudán IV o Aceite Rojo O)	Evidencia directa Excelente herramienta de monitorización	Necesidad de estimar puntos y profundidad de muestreo Volumen no cuantificable fácilmente El Sudán IV se ha considerado como posible mutágeno Las condiciones de humedad y el tipo de suelo pueden condicionar la exactitud Cualitativo

Análisis de gases en muestreo de sedimentos o perforaciones	Evidencia indirecta si los valores están entre 1000 y 2000 ppm en los gases analizados (se infiere presencia de NAPLs)	Control vertical cuestionable El agua puede sesgar o inhibir la detección de volátiles Posibles falsos positivos debidos a vaciado de los equipos Se pueden liberar contaminantes si la integridad de la muestra no se mantiene Semicuantitativo La perforación puede llevar a migración vertical de contaminantes
Análisis de aguas de perforación	Evidencia indirecta Puede evitar la perforación innecesaria de barreras litológicas verticales	Control vertical cuestionable Posibilidad de dilución de las concentraciones Condiciones del subsuelo no cuantificables Algunos métodos de perforación no pueden obtener muestras de agua que reflejen la composición del agua subterránea La perforación puede llevar a la migración vertical de contaminantes
Sondeos de observación	Evidencia directa si hay recuperación real del producto Evidencia indirecta si se detectan componentes concentrados de la fase disuelta	Dificultad para la determinación de la distribución vertical y volumen del NAPL El NAPL puede no fluir fácilmente hacia el pozo, especialmente si se encuentra como saturación residual o si su potencial hidráulico no es suficiente para superar las fuerzas capilares en el filtro Cantidades relativamente grandes de NAPL deben entrar en el sondeo para ser detectadas Los NAPLs que entran en el anular pueden salir por la parte inferior del sondeo, si existe una permeabilidad que induzca la migración vertical, sin ser detectados El muestreo desde el fondo del sondeo hacia arriba puede ser difícil
Calicatas	Evidencia directa mediante observación de los materiales durante la excavación Puede ofrecer buena información litológica Se puede establecer una relación entre la distribución del NAPL y las características litológicas	Dificultad para determinar la distribución vertical y volumen del NAPL El NAPL puede no fluir fácilmente hacia la zona expuesta de la cata Profundidad limitada (máximo de 8 m) Dificultad para mantener la cata abierta en condiciones de saturación Condiciones de trabajo potencialmente peligrosas

5.1.3. Medida de los niveles (agua y NAPL) en pozos

El control de la evolución de niveles del NAPL a lo largo del tiempo puede ser un indicador de la movilidad del NAPL. Para establecer la existencia de éste en el medio se pueden utilizar varios métodos, entre ellos:

- Medida de la conductividad eléctrica o la resistividad mediante un sensor introducido en un pozo a través del que se establece un perfil de conductividad. La interfase entre el agua y el NAPL se establece claramente mediante la diferencia de conductividad entre ambos.
- Utilización de tomamuestras transparentes, que pueden servir para medir la potencia (y muestrear el NAPL) en un pozo por estimación visual.

Hay que tener en cuenta que los niveles y potencias, medidos o establecidos mediante diferentes métodos pueden ser aparentes. Trabajos de laboratorio (Mercer y Cohen, 1990) han demostrado que, en trabajos de caracterización de zonas contaminadas por líquidos en fase no acuosa, existen diferencias entre las potencias medidas y las reales de los contaminantes, que pueden ser bastante notables en el caso de contaminantes ligeros (figura 16), lo que ha de ser también aplicable a los densos (Huling y Weaver, 1991; Newell *et al.*, 1995). Estos espesores aparentes de NAPL son debidos a diferentes causas, entre las que se han mencionado:

- Si el intervalo filtrante del pozo está situado en todo el espesor del NAPL y se reduce la presión hidráulica (por bombeo por ejemplo) en el sondeo, para mantener el equilibrio hidrostático el NAPL se elevará dentro del pozo.
- Si la zona filtrante penetra dentro de la capa barrera (impermeable) inferior, la potencia aparente del NAPL será la correspondiente a la potencia real más la del intervalo en que la rejilla penetra en la capa barrera.

Se ha propuesto (Cherry y Fenstra, 1991, en ITRC, 2001) como método de estimación de la presencia de NAPL en la zona saturada, aunque bastante subjetivo, con un pozo con una intervalo filtrante grande (al menos 3 m) la existencia de una concentración de más del 1% de su solubilidad efectiva, ya que si existe contaminante generalmente se encontrará como pequeñas lentes en vías preferentes, como glóbulos o diseminado en la matriz de grano fino, que si son cortadas por la rejilla o están cerca de ella será en comparación muy pequeña y la disolución en la fase acuosa estará próxima a su límite de solubilidad y en el intervalo de la rejilla se irá diluyendo, por lo que concentraciones de un bajo porcentaje de su solubilidad indicarán la presencia de NAPL.

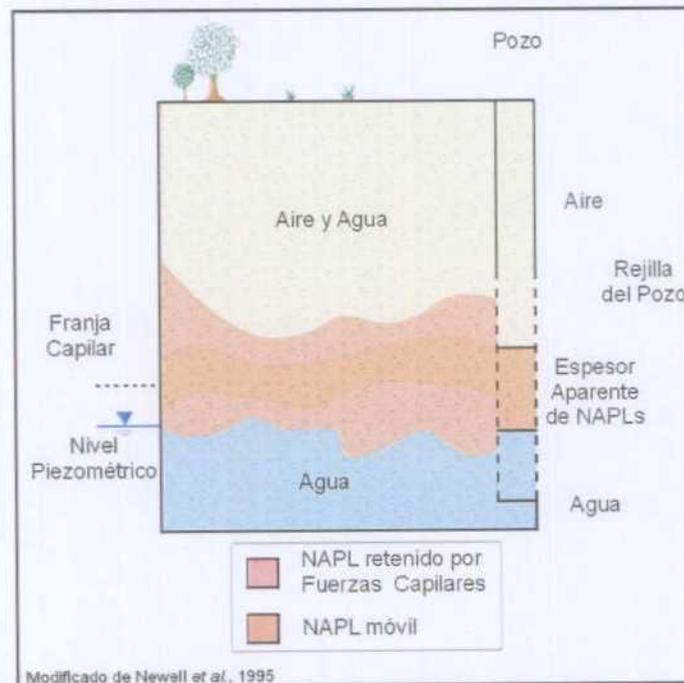


Figura 16: Espesor aparente de los NAPLs medido en un pozo y distribución de los mismos

En casos con intervalos filtrantes largos los perfiles verticales de concentración de NAPL pueden indicar la proximidad al foco cuanto mayor es la concentración. Sin embargo si la rejilla corta a un NAPL en fase disuelta las concentraciones medidas serán más homogéneas en el intervalo.

5.2. Análisis de los gases del suelo.

Una prospección de gases en el suelo (Huling y Weaver, 1991; Newell *et al.*, 1995) consiste en la toma de muestras para el análisis de la fase gaseosa del suelo con el objetivo de determinar la contaminación potencial por sustancias volátiles (compuestos orgánicos volátiles o COVs).

Se trata en general de introducir en el suelo un instrumento de toma de gases mediante presión, aplicar una leve succión, tomar la muestra y analizarla en el momento. Es aplicable únicamente en la zona no saturada (ITRC, 2003) por lo que se suele usar para tratar de identificar la localización de los focos de NAPLs en fase libre.

Es una herramienta de control inicial para la determinación de la extensión de los compuestos orgánicos volátiles (COVs) en el suelo y el agua subterránea, rápida y menos cara que la perforación de sondeos y puede ofrecer mejores resultados que éstos. Además se pueden realizar perfiles de concentración de los gases en profundidad que ayudan a localizar focos de contaminación (ITRC, 2003).



Figura 17: Esquema de instrumentación para la toma de muestras de gases del suelo

Se usa, sobre todo, para detección de hidrocarburos clorados y las fracciones más ligeras de los productos del petróleo (USEPA, 2003), destacando:

- Hidrocarburos aromáticos: bencenos, tolueno, xilenos, naftaleno;
- Hidrocarburos alifáticos: C₁-C₁₀ (como metano, butano, pentano, iso-octano, ciclohexano);

- Mezclas: gasolinas, combustibles de aviones a reacción (JP-4);
- Hidrocarburos clorados: clorometanos (como cloroformos, tetracloruro de carbono), cloroetanos, cloroetenos (como cloruro de vinilo, di-, tri- y percloroetano);
- Otros: CO₂, CS₂.

La toma de muestras se realiza con métodos "activos", con introducción de una sonda en el terreno y extracción por bombeo de los gases hacia un contenedor externo o a través de un medio absorbente, o con métodos "pasivos", mediante un absorbente situado en la superficie del terreno durante un tiempo determinado y recogida de los contaminantes por procesos de difusión o adsorción. Éstos últimos son capaces de identificar un mayor número de compuestos (USEPA, 2003). Los datos que se obtienen son de gran ayuda en el desarrollo de una investigación más detallada y ayudan en la planificación del uso de otras técnicas de tipo intrusivo, como pozos de control y sondeos de investigación necesarios para la caracterización, aunque presenta limitaciones, y la interpretación de los datos debe ser cuidadosa.

Se pueden detectar los componentes volátiles mediante instrumentos de análisis (analizadores de vapores orgánicos y otros) que dan una idea preliminar acerca de la presencia de NAPLs. La identificación de compuestos individualizados se consigue mediante la aplicación de técnicas más complejas.

Generalmente se utiliza un análisis activo o pasivo previo de los gases para la detección de "puntos calientes" y posteriormente se determina la profundidad del foco mediante un perfil vertical de gases en el suelo. Habitualmente su concentración disminuye con la distancia al foco y pueden estar mucho más diseminados que los NAPLs en función de la geología. Hay que tener en cuenta que el gas puede migrar lateralmente también por conductos naturales o de origen antrópico y en diferentes direcciones y profundidades.

Los análisis con técnicas complejas (cromatografía de gases, cromatografía de líquidos a alta presión) son más costosos pero aportan detalles específicos sobre grupos de compuestos orgánicos o compuestos individualizados. Estas técnicas no hacen diferenciación de la existencia del resto de las fases (acuosa, sólida y libre), pero atendiendo a las concentraciones existentes de gases, de menor a mayor, se puede suponer la presencia de las fases gaseosa, acuosa, sólida y libre.

En general se puede complementar con cortes geológicos, ensayos de permeabilidad y evaluación de la relación fase residual/fase libre. En la tabla 5 se muestran sus ventajas e inconvenientes.

	Ventajas	Desventajas
Análisis de los gases del suelo	Evidencia indirecta basada en la existencia de COVs en la zona no saturada Concentraciones muy elevadas (próximas a las concentraciones de vapor saturadas) pueden ser indicativas de NAPLs en la zona no saturada próximas al punto de muestreo	El NAPL subacuático no se volatiliza fácilmente Generalmente no es específico de la profundidad debido a las características de migración de los materiales Las vías preferentes pueden inducir errores de interpretación Correlaciones pobres entre las concentraciones de gas del suelo y las del suelo Se pueden dar falsos negativos debido a que las concentraciones de vapores pueden decaer rápidamente debido a su difusión

5.3. Trazadores.

Para la localización de NAPLs residuales se pueden utilizar diferentes tipos de ensayos de trazadores, tanto inyectados (PITT) como naturales o existentes en el propio medio (^{222}Rn). La existencia de NAPLs en el medio afecta a sus concentraciones, originando gradientes que se pueden correlacionar con la existencia de contaminantes. Es aconsejable el intentar la eliminación de las fases libres de contaminantes previamente a la realización de los ensayos de trazadores. Existen diversas técnicas, destacando por su utilidad y amplia difusión:

- Ensayos de partición de trazadores entre pozos.
- Radón 222.

5.3.1. Ensayos de partición de trazadores entre pozos (PITT).

Un ensayo de partición de trazadores entre pozos es un método de determinación de la localización y volumen del NAPL residual en el subsuelo (NETL, 2002), desarrollado a principio de los años 90 en la Universidad de Texas por el Dr. Gary A. Pope (ITRC, 2000 a).

Originalmente fue desarrollado para la medida de la saturación en una formación en exploraciones petroleras, y consiste en el establecimiento de un campo de flujo forzado para que los trazadores migren a través de un determinado volumen de acuífero (Kram *et al.*, 2001) en el cual se sospecha la presencia de NAPL y la inyección de una serie de trazadores, de los cuales al menos uno es inerte en contacto con los NAPLs mientras que el resto sufre partición, a distintos niveles, en el líquido orgánico. Dado que los trazadores pueden ser gases o sustancias disueltas esta técnica es aplicable tanto a la zona no saturada como a la saturada. Los trazadores son extraídos en pozos (figura 18 a, SERDP, 2000) en los que las concentraciones son medidas mediante un cromatógrafo de gases portátil. La concentración relativa de cada trazador en el pozo de extracción indica la existencia y localización del NAPL entre los pozos.

Algunos trazadores, los conservativos que no sufren partición, pasan por esta zona sin retardo mientras que otros, los no conservativos que sufren partición, sufren un retardo debido a la presencia de NAPLs. Las concentraciones debidas a la partición, medidas en los pozos de extracción, se pueden representar gráficamente (ver figura 18 b) mostrándose una similitud entre las curvas para todos los trazadores (superposición de las curvas) en las zonas carentes de NAPLs y con diferencias entre las curvas para diferentes trazadores en las zonas con presencia de NAPLs. Mediante cálculos basados en estas curvas de concentración se determina la masa y volumen de NAPL existente en la zona entre los pozos (ITRC, 2003).

Las ventajas e inconvenientes de esta técnica se indican en la tabla 6.

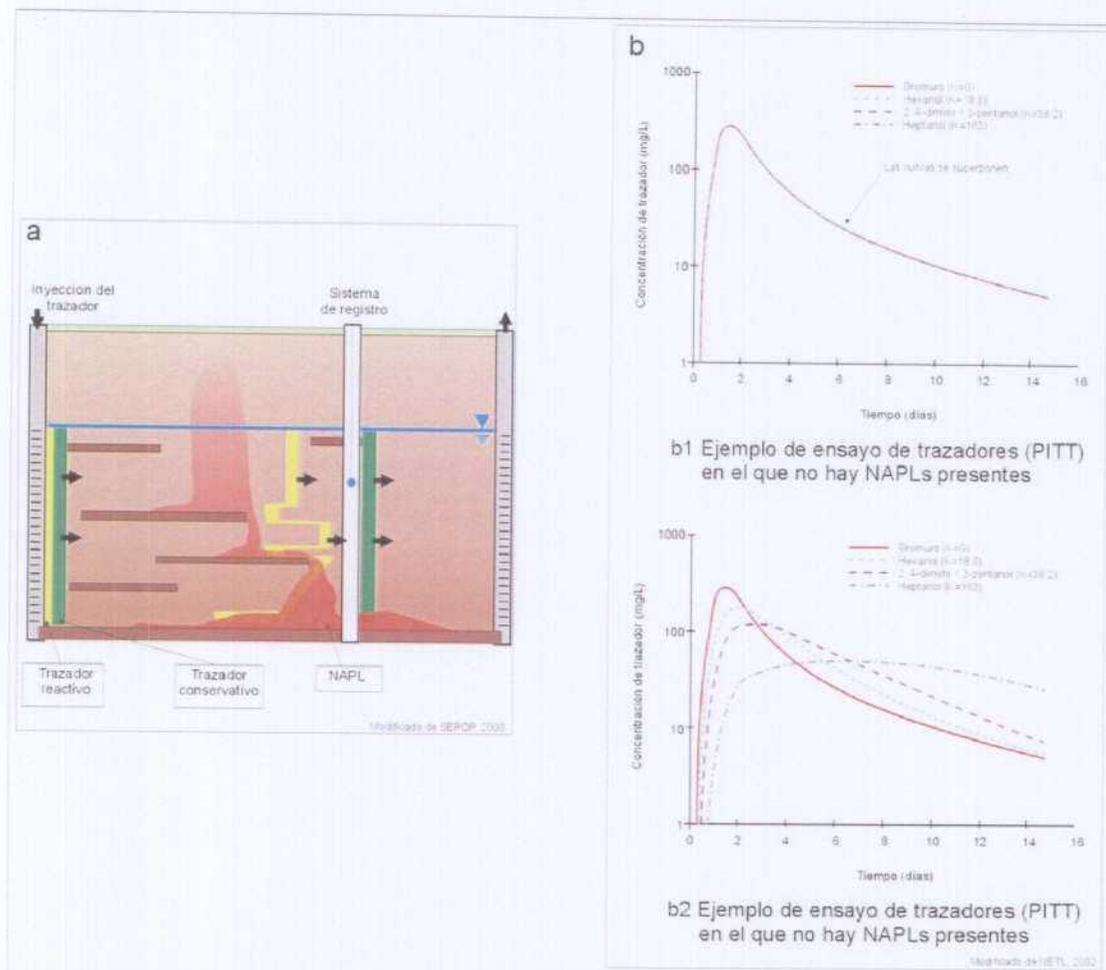


Figura 18: Esquema de un ensayo de trazadores PITT (a) y gráficos de recuperación de diferentes trazadores en ausencia y en presencia de NAPL en el medio

Tabla 6: Métodos de caracterización de NAPLs mediante *Ensayos de Partición de Trazadores entre Pozos* (Modificado de Kram *et al.*, 2001, NETL, 2002)

	Ventajas	Desventajas
Ensayos de partición de trazadores entre pozos	<p>Evidencia indirecta</p> <p>Únicos para hacer estimaciones de volúmenes de NAPLs existentes en el subsuelo y para evaluar la eficacia de los métodos de remediación</p> <p>Determina la distribución espacial del NAPL</p> <p>Caracteriza un gran volumen de subsuelo minimizando el NAPL no detectado</p> <p>Aplicable a las zonas no saturada y saturada</p>	<p>La migración de los trazadores puede seguir trayectorias diferentes a la de los NAPLs</p> <p>Trayectorias de flujo partidas y serpenteantes pueden llevar a medidas equivocadas</p> <p>En suelos ricos en materia orgánica se puede dar la partición hacia otras sustancias orgánicas, además de hacia los NAPLs</p> <p>Límites de detección inadecuados de los trazadores pueden conducir a la subestimación de la saturación del NAPL, en especial en estratos de baja permeabilidad</p> <p>Los trazadores pueden no particionarse en suelos de baja permeabilidad, que inhiben el flujo del agua subterránea</p> <p>La heterogeneidad del medio poroso y la saturación variable en NAPL pueden disminuir la exactitud del método</p> <p>El volumen calculado puede ser erróneo</p>

5.3.2. Radón - 222.

El gas noble radón 222 (^{222}Rn) es un gas inerte que se presenta de forma natural, por la descomposición radiactiva del uranio 238 (^{238}U), como gas disuelto en el fluido de los poros de cualquier acuífero y en los gases del suelo, con una solubilidad elevada en un amplio rango de NAPLs. Por tanto y debido

a los problemas que se pueden presentar en la aplicación de otras técnicas de caracterización (inexistencia de COVs, infraestructuras para muestreo escasas, escaso conocimiento de la bioactividad existente en el medio de la que dependen los derivados de los NAPLs presentes...) se considera que, ya que el NAPL presente en el subsuelo atrapa el radón existente y por tanto produce una disminución en su concentración en el entorno de la zona contaminada (figura 19), la contaminación puede ser indirectamente localizada mediante un muestreo sistemático de radón en una malla que cubra el área potencialmente contaminada (Schubert, et al., 2002).

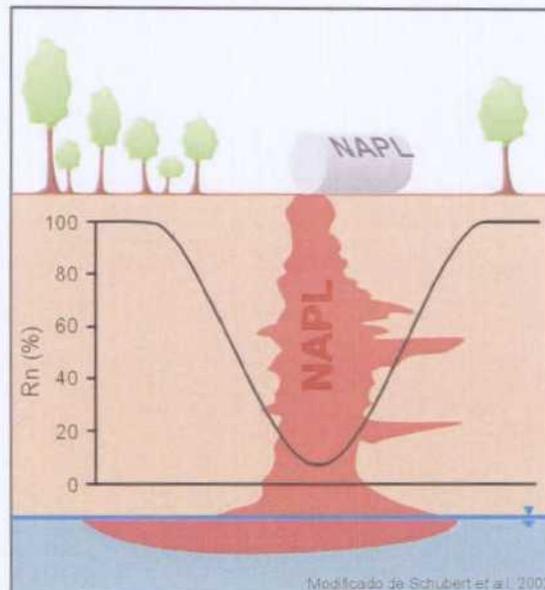


Figura 19: Corte esquemático de la reducción de radón en profundidad debido a la existencia de NAPLs

El factor del que más depende el descenso del radón presente en el suelo es el coeficiente de partición entre el NAPL y el aire (zona no saturada) específico para cada fluido en fase no acuosa o para cada mezcla compleja de varios de estos fluidos (como gasolina, diesel o queroseno).

Las muestras deben ser tomadas al menos a una profundidad de 0,7 m para que los niveles de radón no se vean afectados por las condiciones atmosféricas cambiantes cada día, aunque la lluvia puede afectar a la concentración de ^{222}Rn a profundidades superiores.

La profundidad hasta la que el método es aplicable depende de la saturación de los poros por el NAPL, la permeabilidad al gas del suelo y el coeficiente de difusión del suelo. Cuanto más denso y/o húmedo sea éste menor será la profundidad a la cual el radón está influido por la presencia de un NAPL.

En la tabla 7, se exponen las ventajas e inconvenientes de la utilización de ^{222}Rn para la caracterización de NAPLs.

Tabla 7: Métodos de caracterización de NAPLs mediante las tasas de *Flujo de Radón* (Modificado de Kram *et al.*, 2001; Schubert *et al.*, 2002)

	Ventajas	Desventajas
Tasas de flujo de radón	<p>Evidencia indirecta basada en los déficits en la concentración de Rn en el agua debidos a la partición hacia la fase orgánica</p> <p>Rápido equilibrio del Rn</p> <p>Muestreo pasivo (inyección innecesaria por su existencia natural)</p> <p>Puede ayudar a la evaluación de la efectividad de la remediación</p>	<p>Dificultad logística</p> <p>Carencia de una metodología de muestreo fiable</p> <p>Necesidad de procedimientos de muestreo y análisis especializados</p> <p>Coefficientes de partición de ²²²Rn específicos para cada sitio entre NAPL y agua difíciles de obtener, y en muchos casos similares que impiden la identificación del NAPL</p> <p>Necesidad de estimar puntos y profundidad de muestreo</p> <p>Complicación en las áreas con distribución altamente variables de Rn de fondo</p> <p>Factores geológicos pueden llevar a bajas correlaciones entre la concentración de Rn y la presencia de NAPL</p> <p>Escasa profundidad de aplicación del método, generalmente solo en la zona no saturada</p>

5.4. Seguimiento Inverso mediante concentraciones en disolución.

Un método utilizado de forma habitual en la identificación de focos de contaminación por NAPLs es el análisis de las concentraciones de contaminantes orgánicos volátiles (COVs) en sondeos de control. Mediante las concentraciones diluidas aguas abajo del foco en los pozos y la aplicación de modelos físicos y analíticos se puede llegar a la identificación de los focos, teniendo en cuenta la distribución de las trayectorias de flujo siguiendo las trayectorias en sentido inverso aguas arriba en la dirección del flujo, para lo que se suelen utilizar simulaciones de ordenador (Kram *et al.*, 2001).

Algunas de sus características quedan reflejadas en la tabla 8.

Tabla 8: Métodos de caracterización de NAPLs por *Seguimiento Inverso mediante Concentraciones en Disolución* (Modificado de Kram *et al.*, 2001)

	Ventajas	Desventajas
Seguimiento inverso mediante concentraciones en disolución	<p>Evidencia indirecta, siempre que las condiciones sean ideales (volumen en origen significativo, condiciones que impidan que se degrade la contaminación)</p> <p>La distribución espacial de materiales disueltos puede indicar a veces la distribución espacial del NAPL</p> <p>Se ha sugerido que la existencia de concentraciones acuosas saturadas al 10% o al 1% indican la existencia de una fase de NAPL libre</p> <p>Si las muestras de agua se toman cerca de zonas próximas al NAPL y la zona de entrada al pozo es comparable a la zona con NAPL se pueden esperar concentraciones en disolución como las anteriores</p> <p>Las concentraciones saturadas en el agua subterránea sólo se encuentran inmediatamente junto al origen y en una fina capa en la zona aguas abajo próxima</p> <p>Las técnicas de empuje directo usadas para elaborar perfiles verticales de concentraciones disueltas ofrecen una alta probabilidad de detectar picos de concentración</p> <p>Variaciones temporales extremas de las concentraciones disueltas en un sondeo de control pueden indicar que éste está situado en el margen de una pluma de contaminación</p>	<p>Las concentraciones pueden no ser indicativas de a qué distancia del foco se tomó la muestra</p> <p>Concentraciones efectivas menores del 1% en agua no indican la inexistencia de NAPL</p> <p>El muestreo activo, el espaciado de los pozos de control y la longitud de las rejillas de los pozos pueden diluir las concentraciones</p> <p>El porcentaje del 1% debe ser tomado con cuidado ya que las plumas originadas en grandes zonas pueden mostrar concentraciones de más del 1% a distancias elevadas aguas abajo del foco</p> <p>Necesidad de estimar los puntos y profundidad de muestreo</p> <p>Los pozos de control convencionales no permiten la detección de picos de concentraciones disueltas ya que las rejillas suelen ser excesivamente largas, situadas en lugares no adecuados y escasas en número</p> <p>Zonas altamente conductivas pueden mostrar menores concentraciones en materiales de grano grueso bien lavados</p>

5.5. Técnicas geofísicas.

Las investigaciones geofísicas, de superficie y subterráneas, generalmente no son capaces de identificar de manera directa la existencia de NAPLs en el medio, pero pueden ayudar en el establecimiento de la estructura geológica y

las trayectorias a través de las que éstos pueden migrar (Kram *et al.*, 2001) y trampas estratigráficas en las que se pueden acumular (ITRC, 2003).

La mayor parte de estas técnicas emplean métodos no invasivos, o escasamente invasivos mediante la utilización de sondeos previamente existentes, evitando así la inducción de la migración de los NAPLs que puedan existir como acumulaciones en fase libre (ITRC, 2000 a).

Las investigaciones geofísicas en superficie consisten generalmente en una fuente de energía y unos receptores situados en la superficie. Los impulsos de energía (electromagnéticos, acústicos) se transmiten y propagan a través del subsuelo mediante reflexión o refracción en las superficies entre los diferentes estratos o materiales que ofrecen diferentes señales de respuesta que son recibidas en superficie en diferentes puntos. Se pueden identificar anomalías en los datos obtenidos, que pueden representar posibles trayectorias de migración de los NAPLs, aunque siempre es recomendable la toma de muestras de confirmación.

Las investigaciones subterráneas son similares excepto en que se trata de técnicas intrusivas debido a que la fuente o los receptores se sitúan por debajo de la superficie del terreno.

Existen diferentes técnicas geofísicas aplicables en la caracterización de acuíferos contaminados por NAPLs. En los siguientes subapartados se presentan algunas de éstas (ITRC, 2000 a).

5.5.1. Geoadar (GPR, Ground Penetrating Radar)

Funciona mediante el mismo principio que las técnicas de reflexión sísmica y de sónar, mediante un transmisor y un receptor de radio conectados a una antena de transmisión y una antena de recepción sobre la superficie del suelo. Se emiten pulsos electromagnéticos de alta frecuencia, cuya propagación es controlada por las propiedades dieléctricas de los materiales geológicos. Parte de la energía es reflejada en sentido contrario, y las señales son amplificadas, transformadas en frecuencias de audio, grabadas, procesadas y visualizadas (Bermejo Carbonell *et al.*, 2001). A medida que la unidad es movida por la superficie, se obtiene una sección continua del subsuelo y se distinguen las zonas no homogéneas.

Está limitado en profundidad por las pérdidas de absorción debidas a la conductividad eléctrica de los materiales. La penetración de la señal suele ser mejor en áreas con suelos y zonas no saturadas secas y arenosas antes que en aquellas húmedas y arcillosas o conductivas (ITRC, 2000 a, 2003; Bermejo Carbonell *et al.*, 2001).

Se pueden identificar rasgos subsuperficiales como interfases suelo/suelo, suelo/roca y saturado/no saturado. Además se pueden detectar hidrocarburos sobre la superficie del agua subterránea y la geometría de las plumas de contaminación y, aunque no es claro que pueda ser usado para detectar DNAPLs, algunos de éstos con propiedades dieléctricas (PCE, TCE...) aparecerán como anomalías o "puntos brillantes" al usar el GPR.

Como limitaciones presenta la carencia de lecturas directas (ITRC, 2000 a, 2003), la necesidad de elevadas concentraciones de contaminantes disueltos para que las identificaciones sean correctas, las anomalías deben ser

interpretadas según la información previa disponible, y los resultados son altamente dependientes del tipo y de las condiciones de humedad del suelo.

Se trata, por último, de un método altamente cualitativo y que requiere de una interpretación fuertemente subjetiva (ITRC, 2003).

5.5.2. Radar entre pozos (Cross-Well Radar)

Se basa en el mismo principio que el GPR, aunque supera algunas de las limitaciones de éste. Las antenas en este caso son bajadas a pozos de observación mediante un cable, la emisora en un pozo y la receptora en otro diferente (ITRC, 2000 a; TRX, 2003), sufriendo entre ellas cambios las ondas de radar, en función de la geología y los fluidos existentes en los poros.

Dado que las propiedades electromagnéticas del agua y los NAPLs (generalmente DNAPLs si se trata de la zona saturada) difieren considerablemente, las concentraciones de éstos pueden ser medidas mediante la interpretación de la atenuación de las ondas de radar en el subsuelo. Sin embargo las concentraciones de NAPL deben ser elevadas para atenuar las ondas de manera efectiva, por lo que debería ser utilizado junto con registros dieléctricos para mejorar la interpretación, ya que éstos dan información geológica y de los fluidos de los poros cerca del pozo.

Está limitado porque su funcionamiento no es tan bueno en la zona no saturada como en la saturada donde las diferencias entre agua y NAPL son más evidentes, está limitado por las concentraciones de contaminantes existentes y la distancia entre pozos tiene una gran influencia ya que a mayor distancia más difícil es la diferenciación de las ondas del ruido de fondo. Su aplicación queda limitada a la identificación de los focos las plumas de contaminantes (ITRC, 2003).

5.5.3. Tomografía de Resistividad Eléctrica

También llamada tomografía de impedancia eléctrica. Compara la resistividad eléctrica y las medidas de fases de los materiales para distinguir suelos contaminados de no contaminados (ITRC, 2000 a). La resistividad de éstos depende del tipo, el grado de saturación y la geoquímica local.

Se lleva a cabo mediante la colocación de un número de electrodos en dos sondeos separados, situando en uno el transmisor y en el otro el receptor, y tomando medidas de resistividad eléctrica entre ellos. También es posible su utilización mediante la situación del primer electrodo en el suelo y el segundo en un sondeo.

Se trata de una técnica cuyos resultados son sólo cualitativos, sin datos para la cuantificación, y que es utilizada en la cartografía de fugas de tanques subterráneos, plumas de contaminación y evaluación de las técnicas de remediación, lo que viene dado por la sensibilidad que tiene a los cambios que se producen en el medio (ITRC, 2003). En el caso de que los contaminantes sean densos, éstos ofrecen registros de resistividad menor que el agua mediante los que se diferencian de ella.

Se ve limitada por posibles interferencias por revestimientos de acero en sondeos, tuberías, oleoductos o cables eléctricos enterrados. Tiene una efectividad menor en rocas consolidadas obteniéndose los mejores resultados en arenas, limos arcillas..., y es incapaz de diferenciar el tipo de contaminante.

Al igual que en casos precedentes se trata de una técnica de interpretación subjetiva (ITRC, 2003).

5.5.4. Perfiles de Inducción Vertical (VIP)

Se trata de un proceso de inducción electromagnética, mínimamente invasivo, entre la superficie y un sondeo que ofrece una imagen en tres dimensiones de la resistividad del subsuelo. Debido a que los hidrocarburos son aislantes eléctricos y desplazan la humedad del suelo, se puede medir un contraste de resistividad con los materiales "autóctonos" de la zona y se puede llegar a un modelo tridimensional de la contaminación (ITRC, 2000 a).

Se realiza un perfil electromagnético continuo mediante la colocación sucesiva del transmisor en diversos puntos en superficie y el receptor en el sondeo moviéndose en la vertical dentro de este, midiendo los campos electromagnéticos primarios y secundarios. Los primarios ofrecen longitudes de onda grandes y largas mientras que la respuesta de los secundarios es una longitud de onda corta debida a corrientes espirales alrededor de contrastes de resistividades. Los datos que se obtienen son tratados para eliminar el campo primario y calcular y verificar el secundario que se convierte a resistividad aparente y se compara con las propiedades físicas del suelo.

Los mapas de isoresistividades se usan para conocer el contexto geológico del emplazamiento y para la delimitación y delineación de la extensión de las plumas de contaminación existentes.

Los resultados se ven afectados por la existencia de acero en el revestimiento de los pozos, por las protecciones catódicas en oleoductos y líneas eléctricas cercanas, y son necesarias buenas calibraciones. La efectividad es menor en rocas consolidadas y no consolidadas que en sedimentos sueltos como arenas, limos y arcillas y no discrimina los diferentes tipos de contaminantes.

5.5.5. Reflexión Sísmica de Alta resolución en 3 Dimensiones

Se utiliza para la detección de distintos materiales en función de sus diferentes densidades, entre 1 y 1000 m de profundidad. Esta técnica se basa en que al producirse un impacto en superficie, las ondas acústicas se propagan por el subsuelo hasta que son rebotadas o reflejadas hacia la superficie cuando se encuentran con un material de impedancia acústica diferente (ITRC, 2000 a, 2003). El tiempo de tránsito de las ondas acústicas se utiliza para calcular la profundidad y potencia de los diferentes materiales.

No detecta de manera específica los NAPLs, pero puede detectar características del medio y canales que sirvan de vías preferentes para su migración y para obtener un modelo geológico. Todos estos datos necesitan ser complementados con otros estudios.

Los emisores y receptores de ondas sísmicas pueden configurarse de maneras diferentes. Éstos pueden estar todos en superficie siendo recogidas las ondas refractadas en superficie en un sismógrafo y mediante correlación con los datos de estratigrafía existentes se puede obtener la profundidad del agua subterránea, las capas de arcillas y confinantes. También se pueden situar todos en el fondo de sondeos y se procede de forma similar moviendo los geófonos en la vertical y repitiendo el proceso cuantas veces sea necesario.

Al igual que en el resto de métodos geofísicos es aconsejable complementarla con la toma de muestras de confirmación de la existencia de contaminantes.

No se trata de una técnica específica para la detección de NAPLs y la resolución espacial puede hacer que no sirva para detectar NAPLs en forma de saturación residual. Además, como sucede con otras técnicas geofísicas necesita de buenas calibraciones para que los datos obtenidos sean fiables.

Su mayor ventaja práctica es su uso potencial en casos de contaminación de rocas duras o acuíferos fracturados para la detección de las fracturas u otras estructuras de porosidad secundaria (ITRC, 2003).

5.5.6. Resistividad Electromagnética de Alta Resolución (EMR)

En este caso se emplea como emisor un cable en superficie para inducir un campo magnético de baja frecuencia, que emite una señal de elevada longitud de onda, variable con el tiempo, y se sitúa el receptor, que mide las señales del flujo del campo magnético, en un sondeo. La señal es emitida de manera continua y el receptor recoge medidas del voltaje a intervalos fijos de profundidad (ITRC, 2000 a). Este proceso se repite situando el emisor en otros puntos de la malla previamente definida al efecto.

Mediante la EMR se pueden identificar grandes anomalías de resistividad, representativas de ubicaciones potenciales de los NAPLs (DNAPLs), ya que éstos suelen tener mayor resistividad que el terreno circundante.

Su mayor ventaja es que se puede usar en instalaciones con estructuras metálicas, con hormigón armado, sobre carreteras y caminos asfaltados, y sobre masas de agua superficial, y además se puede utilizar como control de seguimiento de las operaciones y resultados obtenidos durante la remediación. La posibilidad de resintonizar el emisor y el receptor permite trabajar con ruido eléctrico de fondo elevado.

Sin embargo es necesaria una revisión de todos los datos previos existentes para una correcta interpretación de resultados, y el sondeo del receptor no se debe situar en el área que se sospecha contaminada para obtener mejor los niveles de fondo. La identificación puede quedar limitada a entre el 60 y el 80 % del total de la pluma de contaminante debido a la complejidad litológica.

5.5.7. Geofísica de muy baja frecuencia (VLF)

Se trata de una técnica eficaz para la detección de conductores grandes y rectos eléctricamente cargados que se utiliza en la búsqueda en profundidad de fracturas, huecos, límites de vertederos e instalaciones conductivas enterradas (Hutchinson y Barta, 2002).

Se basa en la obtención de registros de las respuestas a corrientes inducidas en el terreno mediante transmisores militares de alta potencia que operan en el rango de 15 a 30 kHz y propagan ondas electromagnéticas induciendo corrientes verticales secundarias a través de los conductores lineales que se desea localizar (Hutchinson y Barta, 2002).

Es una técnica de fácil uso, despliegue y procesamiento, pero su uso queda limitado por la falta de control sobre el transmisor (de uso militar), que puede ser subsanada con un transmisor comercial lo que da una menor fiabilidad. Otro inconveniente es la posibilidad de que se produzcan interferencias por

actividades antrópicas, así como la toma de datos en un único punto y profundidad de trabajo relativamente somera (Hutchinson y Barta, 2002).

Su máxima utilidad en el caso de estudios de caracterización de contaminación del agua subterránea por NAPLs es la detección de vías preferentes de migración de los contaminantes causadas por la existencia de porosidad secundaria como fracturas, canales de disolución y otros y por tanto su empleo en la caracterización de acuíferos fracturados en rocas duras (ITRC, 2003)

En la tabla 9 se muestran esquemáticamente las ventajas e inconvenientes que presentan algunas de las técnicas geofísicas de superficie y de profundidad.

	Ventajas	Desventajas
Geofísica superficial	Evidencia indirecta basada en vías preferentes de migración potenciales Pueden proporcionar evidencias directas mediante contrastes acústicos o electromagnéticos siempre que las condiciones sean ideales (volúmenes de producto significativos, suficientes contrastes entre el área de origen y los niveles de fondo)	Las anomalías pueden no ser indicativas de los contrastes entre el área de origen y el nivel de fondo Las profundidades de los focos supuestos no sean conocidas sin "disparos verdaderos" intrusivos Resolución insuficiente para la detección de "glóbulos" a escala centimétrica o menor, generalmente la resolución impide la detección de volúmenes de NAPLs de menos de 1m ³ Posibilidad de existencia de interferencias por actividades antrópicas
Geofísica subsuperficial	Evidencia indirecta basada en vías preferentes de migración potenciales Pueden proporcionar evidencias directas mediante contrastes acústicos, electromagnéticos, gamma o de neutrones siempre que las condiciones sean ideales (volúmenes de producto significativos, suficientes contrastes entre el área de origen y los niveles de fondo, porosidad y contenido en humedad)	Las anomalías pueden no ser indicativas de los contrastes entre el área de origen y el nivel de fondo Las profundidades de los focos supuestos no sean conocidas sin "disparos verdaderos" intrusivos Resolución insuficiente para la detección de "glóbulos" a escala centimétrica o menor, generalmente la resolución impide la detección de volúmenes de NAPLs de menos de 1m ³ Posibilidad de existencia de interferencias por actividades antrópicas La porosidad y el contenido en humedad pueden interferir con algunos métodos (como los logs de neutrones)

5.6. Técnicas basadas en el uso del Penetrómetro de cono (CPT).

El penetrómetro de cono es una herramienta desarrollada para la toma de datos de las propiedades de los suelos en trabajos de ingeniería (USEPA, 1994), consistente generalmente en un camión con un sistema de empuje hidráulico que fuerza una herramienta hacia el interior del terreno para su caracterización (Eddy-Dilek, *et al.*, 2003).

Mediante el penetrómetro de cono estándar se recoge información estratigráfica de la formación, a través de la presión registrada en la punta del cono y la fricción lateral (ITRC, 2000 a), a medida que éste es introducido en el subsuelo. La resistencia es interpretada como una medida de la presión de los poros y por tanto proporciona información relativa de la estratigrafía del subsuelo. Al ir profundizando el penetrómetro, los diferentes instrumentos de medida acoplados en él son llevados a las diferentes profundidades de muestreo (Kram *et al.*, 2001).

Las características del penetrómetro de cono incluyen un registro continuo de la estratigrafía/permeabilidad, medida *in situ*, resultados inmediatos, escaso tiempo necesario, precisión en la definición de la estratigrafía, posibilidad de toma de muestras *in situ*, costes relativamente bajos e invasividad reducida respecto a otras técnicas.

Las plumas de productos del petróleo y de hidrocarburos clorados se pueden detectar de una manera eficaz mediante el uso del penetrómetro combinado con diferentes sensores de medida *in situ* acoplados en el mismo (ver tabla 10).

La principal limitación de estas técnicas es su dependencia de la litología existente, siendo apto para la mayor parte de los terrenos sedimentarios poco compactados, sin cementar, de tamaños medios a finos (ITRC, 2003). Actualmente se han desarrollado nuevas herramientas más robustas con diferentes sensores simultáneos acoplados que permiten combinar datos litológicos e información química, mediante los cuales se puede incluso llegar a una estimación cuantitativa de la contaminación por NAPLs.

En trabajos llevados a cabo en diferentes lugares, como el Savannah River Site de EE.UU. (Eddy-Dilek, 2003; GNET, 2003), se ha demostrado que la utilización de estas técnicas son una manera más barata de explorar el terreno que los pozos estándar de monitorización (aproximadamente un 67% de reducción de costes) y que permiten el muestreo de un área mayor (GNET, 2003).

Existen sensores muy variados que se pueden acoplar a un penetrómetro de cono para su uso en la caracterización de NAPLs como contaminantes de las aguas subterráneas. En los siguientes subapartados se describen varios de estos sensores.

5.6.1. Sonda de Membrana Permeable (Membrane Interface Probe, MIB)

Se utiliza para la detección de contaminantes orgánicos volátiles (COVs) durante la inserción del CPT. En el exterior de la sonda se sitúa una fina membrana sobre una pantalla de acero inoxidable, que se calienta entre 100 y 120°C, induciendo la difusión de los componentes volátiles de los contaminantes hacia la línea transportadora de gas, comúnmente de nitrógeno (ITRC, 2000 A), que los transfiere al analizador situado en la superficie.

El análisis puede llevarse a cabo en el nivel de muestreo mediante un ionizador de llama o un fotoionizador para detectar la cantidad total de COVs o de manera más cuantitativa mediante un cromatógrafo de gases o espectrómetro de masas.

Generalmente se utiliza conjuntamente con un cono con sensores eléctricos para determinación de la litología.

Cada medida tarda entre 30 y 60 segundos, y los límites de detección actualmente se encuentran entre 100 y 200 µg/L (ppb) para la mayor parte de los analitos (Costanza y Davis, 2000 en ITRC, 2003) y de 200 mg/L para los casos concretos de tricloroetileno y percloroetileno (Eddy-Dilek et al., 2003).

5.6.2. Rociado o Aspersión con Agua (Hydrosparge)

Se trata de un sistema que incorpora en un penetrómetro adaptado un pequeño tomamuestras, un instrumento aspersor y en superficie un detector situado en el camión desde el que se despliega el CPT (Kram *et al.*, 2001). La sonda se lleva hasta la profundidad deseada del agua subterránea y se admite una muestra de agua en el tomamuestras que es rociada mediante burbujas de helio inerte que actúa como portador de los COVs hacia la superficie donde será analizado mediante espectrometría o cromatografía de los gases.

Necesitan de muestras del agua para la confirmación de la existencia de NAPLs y es recomendable combinarlo con sensores de litología para una mejor caracterización.

5.6.3. Fluorescencia Inducida por Láser (LIF)

Se trata de un sensor acoplable a un CPT, para estimación discreta en profundidad de contaminantes con fluorescencia, como algunos hidrocarburos, mediante los espectros de excitación y emisión de fluorescencia que se produce en los casos en los que los compuestos de carbono presentan dobles enlaces (Eddy-Dilek *et al.*, 2003; Kram *et al.*, 2001).

Aunque muchos NAPLs en sí mismos no tienen fluorescencia a longitudes de onda de excitación estándar, la materia orgánica o los co-contaminantes (componentes del NAPL) que sí la tienen se pueden filtrar de manera preferente en el interior de los NAPLs. Su utilización es recomendable para caracterizar los focos ya que sólo es sensible a altas concentraciones o contaminantes en fase separada.

Proporciona buenos resultados en el caso de tratarse de contaminación por compuestos del petróleo (Kram *et al.*, 2001) y generalmente no puede ser usado de forma directa para la detección de disolventes clorados (GNET, 2003). No es aplicable en ningún caso a compuestos en los que no existen componentes fluorescentes (Eddy-Dilek, 2003).

5.6.4. Penetrómetro de Cono de Visión (V-CPT)

Esta técnica utiliza un penetrómetro de cono eléctrico equipado con una o dos cámaras en color en miniatura, lentes de enfoque y un sistema de iluminación mediante un diodo emisor de luz blanca que permite la visualización del terreno a medida que avanza la sonda. Las cámaras se montan en el interior de la sonda con visores a través de una ventana de zafiro.

Se obtiene un registro continuo y de muy alta resolución de la estratigrafía, pudiendo obtenerse datos de lentejones de arcillas anómalos, fracturas y superficies entre capas, así como la posible existencia de glóbulos de NAPL (Eddy-Dilek *et al.*, 2003; Kram *et al.*, 2001; ITRC, 2000 a).

Actualmente existen diferentes desarrollos de este sistema como por ejemplo el Sistema de Imágenes de Vídeo del Suelo, GeoVis (Video Imaging System). Este es un sistema de adquisición de información visual del subsuelo que se incorpora en el CPT desarrollado por SPAWAR (Space and Naval Warfare Systems Command) en Estados Unidos.

Ha sido utilizado para detectar DNAPLs y otros compuestos coloreados en el subsuelo y tiene una resolución para detectar partículas de hasta 10 μm (U.S. DOE, 2002).

5.6.5. Espectroscopía Raman

La sonda de espectroscopía Raman puede ser usada junto con el CPT para identificación *in situ* y diferenciación de NAPLs. Se trata de una técnica de dispersión luminosa que puede identificar varios compuestos químicos específicos mediante las variaciones de longitud de onda de sus espectros (Kram *et al.*, 2001).

La espectroscopía Raman se utiliza para detectar la luz dispersada de manera inelástica a partir de la radiación incidente, las variaciones en ésta se correlacionan con las formas de vibración específicas de cada compuesto, así que se generan espectros específicos para cada uno de ellos.

Se puede llevar a cabo con una fuente de luz monocromática, como el láser, con lo que se produce de manera simultánea la fluorescencia y la dispersión, siendo posible que la señal de la primera enmascare el espectro Raman. Dado que la longitud de onda de la fluorescencia es fija se suele alterar la longitud de onda de la fuente de luz para descubrir la señal Raman.

Existen diseños de espectrógrafos Raman con fibra óptica que pueden ser montados en una sonda de un CPT, siendo únicos ya que permiten la identificación *in situ* de un gran número de compuestos entre los que se encuentran algunos NAPLs (como TCE, PCE,...). No obstante sólo es una técnica útil para concentraciones elevadas de contaminantes o para contaminantes en fases puras separadas (Eddy-Dilek *et al.*, 2003).

5.6.6. Sensor Electroquímico

Es ésta una técnica utilizada para la detección de vapores de hidrocarburos clorados en suelos mediante sensores sensibles a la presencia de Cl.

Consiste en llevar la sonda hasta la máxima profundidad deseada, en la cual los vapores van pasando a través de un punto de toma de muestras y son llevados neumáticamente al sensor situado en el interior de la sonda. Los niveles de Cl se miden progresivamente a medida que la sonda es elevada hacia la superficie. La señal del sensor, que ha de ser calibrada regularmente para obtener una semicuantificación, es proporcional al contenido en Cl de los gases.

Puede ayudar en la ubicación de técnicas más intrusivas posteriores por debajo del nivel del agua subterránea en la zona saturada y es recomendable combinarlo con ensayos de permeabilidad, instalación de pozos y otras técnicas.

5.6.7. Muestrador discreto en profundidad o Perfilador Waterloo (Ingleton)

Es una metodología desarrollada en el Waterloo Center for Groundwater Research de la Universidad de Waterloo (Ontario, Canadá), a partir de un penetrómetro con una punta de acero inoxidable con una serie de "puertos circulares" (aberturas para toma de muestras) de pequeño diámetro recubiertos por una malla también de acero. Cada "puerto" está conectado a un depósito común en la punta, a su vez conectado a un sistema de envío mediante tubos de acero inoxidable en el interior del instrumento y un sistema de bombeo en superficie.

Se puede muestrear el agua subterránea a diferentes profundidades con resoluciones centimétricas y se pueden generar adicionalmente perfiles verticales de conductividad hidráulica y de niveles del agua (Kram *et al.*, 2001).

La necesidad de una toma de muestras que produzca un perfil vertical de composición del agua se fundamenta en la escasa mezcla de los contaminantes que se produce en la vertical en la mayoría de los acuíferos con porosidad intergranular, como se ha visto mediante estudios de gradientes de trazadores naturales de larga duración (PRECISION, 2000).

Se ha usado con éxito para detectar posibles focos de NAPLs aguas arriba del muestreo mediante la realización de cortes transversales.

5.6.8. Inyección/extracción de Cosolventes; Inyección/extracción de Precisión (PIX)

Es una técnica que funciona mediante los procesos de solubilización, movilización y recuperación del NAPL que está en contacto con un pozo o una sonda única especializada.

En la práctica se lleva la sonda a una determinada profundidad (o se obtura el pozo), se inyecta una cantidad de agua conocida con una concentración fija de un trazador conservativo unos cm en la formación y se recupera por sobreextracción (extracción de mayor volumen que el inyectado), entonces se inyecta una cantidad conocida de un alcohol e igualmente se lleva cabo una sobreextracción. Las diferencias de concentraciones de los componentes, los alcoholes y trazadores se comparan para determinar la presencia potencial de NAPL mediante un balance de masas (Looney *et al.*, 1998, en Kram *et al.*, 2001).

Se puede combinar con sensores litológicos que indiquen las zonas más probables de presencia de NAPLs.

Muchas de las técnicas que se han desarrollado para su utilización mediante un penetrómetro de cono pueden ser combinadas entre sí en una sola instalación para aprovechar las ventajas que ofrece cada una de ellas y así hacer una caracterización más precisa.

Algunas de las ventajas y desventajas de estas técnicas se exponen en la tabla 10.

Método	Ventajas	Desventajas
CPT con sensor de membrana permeable, sonda de interfaz de membrana (MIP)	Evidencia indirecta basada en la partición de COVs hacia la membrana de polímero metálico Se puede complementar con sensores litológicos para correlaciones Puede utilizar diferentes tipos de detectores (FID, PID, XSD, ITMS,...) Método excelente de exploración con buena resolución Se puede instalar en unidades pequeñas	Cuando se usa una configuración discontinua, el usuario debe determinar, sobre la marcha, las zonas en las que puede haber dificultades por existir zonas con glóbulos Los fluidos puros pueden no fluir a través de la membrana Semicuantitativo Se puede producir colmatación Limitado debido a la litología El calor o la presión del "frente" pueden inhibir el contacto de la membrana con el contaminante
CPT rociado con agua (Hydro Sparge)	Evidencia indirecta basada en la partición de COVs hacia el gas portador Se puede complementar con sensores litológicos para correlaciones Puede utilizar diferentes tipos de detectores (FID, PID, XSD, ITMS,...)	Cuando se usa una configuración discontinua, el usuario debe determinar, sobre la marcha, las zonas en las que puede haber dificultades por existir zonas con glóbulos La "purga" del sistema no es siempre rápida Puede existir colmatación Limitado por la litología
CPT técnicas de fluorescencia (como fluorescencia inducida por láser, LIF)	Evidencia indirecta basada en la fluorescencia de materiales mezclados (sustancias orgánicas naturales, compuestos de varios anillos de combustibles,...) Señales discretas en profundidad Se puede combinar con sensores de litología para correlaciones Buen método de exploración con alta resolución	Limitado por la litología Se pueden producir falsos positivos y negativos Se necesita la mezcla de fluoróforos Semicuantitativo, así que requiere muestras de confirmación Desarrollo no excesivamente contrastado El frente de presión o calor puede alejar las gotas de la ventana (visor)
CPT de visión	Evidencia directa basada en el procesado de las imágenes de video Se puede combinar con sensores de litología para correlaciones Datos fácilmente interpretables en suelos con matrices claras	Limitado por la litología Tasa de recogida de datos limitada por la capacidad de procesar información visual NAPLs transparentes no detectables El frente de presión o calor puede alejar las gotas de la ventana

CPT LIF/visión	Evidencia directa basada en el procesado de las imágenes de video Se puede combinar con sensores de litología para correlaciones Datos fácilmente interpretables en suelos con matrices claras Cuando los NAPLs son transparentes el LIF puede a menudo localizarlos de manera indirecta	Limitado por la litología Tasa de recogida de datos por el video limitada por la capacidad de procesar información visual Puede necesitar de mezcla con fluoróforos NAPLs transparentes no detectables por el video El frente de presión o calor puede alejar las gotas de la ventana
CPT espectroscopía Raman	Evidencia directa basada en la dispersión Raman Puede darse fluorescencia debida a los materiales mezclados (evidencia indirecta de NAPL) Se puede aumentar la sensibilidad mediante el revestimiento de la superficie (necesita muestra en contacto con el sustrato para esta configuración)	Datos discontinuos La fluorescencia debida a materiales orgánicos puede interferir El umbral de detección depende de la probabilidad de que las gotas aparezcan en la ventana de zafiro, la cantidad de contaminantes en el sedimento, contenido en humedad del suelo y grado de heterogeneidad El frente de presión o calor puede alejar las gotas de la ventana La mejora de la detección puede requerir tiempos de análisis mayores
CPT LIF/Raman	Evidencia indirecta basada en la fluorescencia de los materiales mezclados (sustancias orgánicas naturales, compuestos de carburantes de varios anillos,...) Medidas rápidas Señales de profundidad discretas Se puede combinar con sensores de litología para correlación Buen método de exploración con alta resolución Se pueden utilizar varias energías disponibles Evidencia directa basada en la dispersión Raman	Limitado por la litología Posibles positivos y negativos falsos Semicuantitativo, así que requiere muestras de confirmación No desarrollado por completo El frente de presión o calor puede alejar las gotas de la ventana
CPT sonda con sensor electroquímico	Evidencia indirecta basada en los gases del suelo Límites de detección hasta 10 ppm Sensor de pequeño tamaño, con circuitos simples, escasa necesidad de energía y alta selectividad	El NAPL subacuático puede no volatilizarse fácilmente Generalmente no proporciona profundidad específica debido a la migración de los materiales Las existencias de vías preferentes pueden llevar a interpretaciones erróneas
CPT perfilador Waterloo (Ingleton)	Evidencia indirecta basada en la herramienta de empuje para toma de muestras en pequeños espacios, determinación de la distribución de niveles de agua y la distribución de conductividades hidráulicas Generación de perfiles de concentración mediante modelos inversos de concentraciones disueltas, comparaciones conductividad hidráulica/concentración, y distribución cartográfica de relaciones porcentuales de los disolventes dominantes frente al total de los compuestos clorados	Concentraciones diluidas pueden no ser indicativas de proximidad al foco Concentraciones menores del 1% de solubilidad efectiva pueden no excluir la presencia de NAPL El muestreo activo puede afectar a las concentraciones Necesidad de estimar los puntos y profundidades de muestreo Las zonas altamente conductivas pueden presentar menores concentraciones en materiales gruesos bien drenados Puede colmatarse Limitado por la litología
CPT inyección/extracción de cosolventes; sonda de inyección/extracción de precisión (PIX)	Evidencia directa potencial de la presencia de NAPL Se puede combinar con sensores litológicos	Dificultad para asegurar el contacto cosolvente/NAPL Las diferencias de densidad entre cosolvente y NAPL puede plantear problemas Necesidad de estimar los puntos y profundidades de muestreo Tiempos de muestreo elevado relativos (aproximadamente dos horas cada muestra)

5.7. Muestreador de NAPLs de cinta (RNS).

El muestreador de NAPLs de cinta (ribbon NAPL sampler o RNS) es un instrumento de medida continua y directa que puede proporcionar una discretización en profundidad de la distribución de los NAPLs (disolventes líquidos o productos del petróleo) en un sondeo (CMST, 2003) y que también puede ser aplicado mediante un penetrometro de cono (Eddy-Dilek, 2003; GNET, 2003).

Este método utiliza un sistema de membrana flexible para desplegar una cinta impermeable con una cubierta exterior absorbente reactiva con el NAPL (figura 20). El sistema es presurizado contra la pared del sondeo y la cubierta exterior absorbe el NAPL que se encuentra en contacto con ella. Un colorante, únicamente sensible a la existencia de NAPL, impregnado en el exterior de la

cinta y se vuelve de color rojo brillante al contacto con los contaminantes. Al ser recogida desde la superficie dándole la vuelta, la presencia y situación discreta en profundidad del contaminante queda indicada por las marcas de color rojo brillante en la cinta, lo que hace factible su identificación visual.

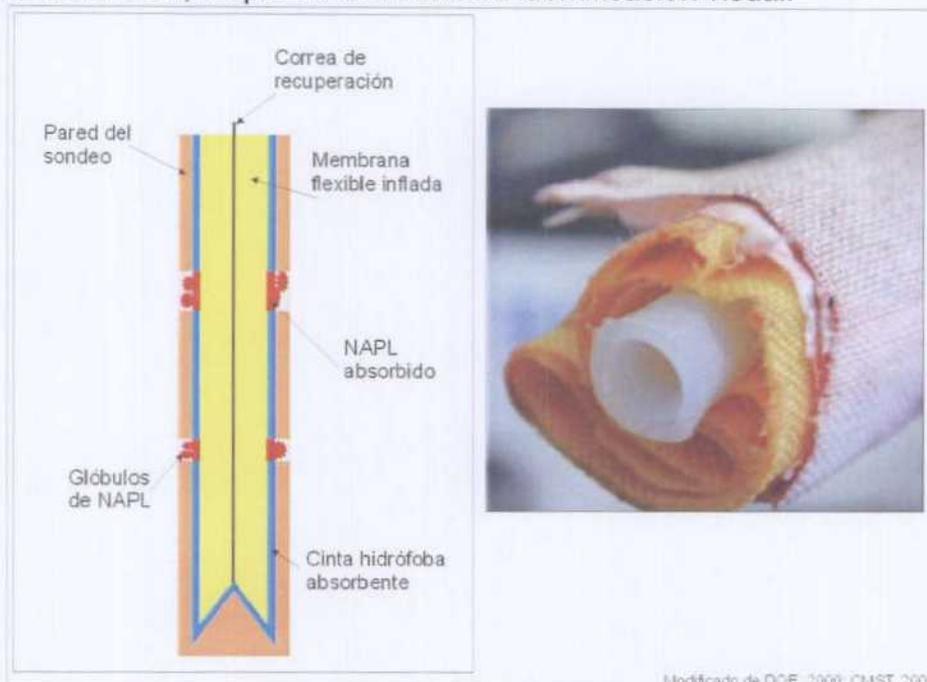


Figura 20: Esquema transversal y fotografía de un dispositivo RNS

El RNS se utiliza tanto en la zona no saturada como en la zona saturada en sondeos ya existentes y mediante perforaciones de empuje directo de diámetros mayores de unos 5 cm de diámetro (Eddy-Dilek *et al.*, 2003).

Presenta como ventaja la posibilidad de ser utilizado con herramientas de empuje directo que abaratan su coste respecto a los sondeos convencionales y generan menor cantidad de residuos de perforación.

De los diversos desarrollos existentes en la actualidad para la caracterización de NAPLs mediante un RNS, el más común es el conocido como FLUTE (Tecnologías Subterráneas de Trazador Flexible reversible).

En la tabla 11 se enumeran sus ventajas y desventajas para la caracterización de NAPLs.

Método	Ventajas	Desventajas
Tecnologías subterráneas de trazador flexible reversible FLUTE	Evidencia directa, continua e inmediata de la existencia de NAPLs (ligeros y densos) Se puede desplegar en cualquier contexto geológico (incluso mediante un CPT) Buena herramienta de exploración con buena resolución Fácil, de coste moderado y con mínimos residuos	Cualitativo, no estima concentraciones Requiere muestreo de confirmación Desarrollado para materiales no consolidados, puede ser difícil de aplicar en materiales consolidados. Puede ser difícil de desplegar Limitación de profundidad de aplicación

5.8. Programas informáticos de equilibrios de partición de multicomponentes polifásicos

Se trata de programas para el análisis de los equilibrios de partición de multicomponentes polifásicos en muestras, principalmente de la zona no saturada, que distribuyen las composiciones químicas medidas en las muestras

entre las fases conocidas y potenciales para conseguir condiciones de equilibrio, siendo estas fases el suelo, el agua, el aire y el NAPL. Su objetivo es la determinación de si existía el NAPL previamente a la toma de la muestra.

Los cálculos de estos programas comienzan asumiendo que no existía NAPL en la muestra *in situ*. Se utilizan los valores medidos o estimados de porosidad, contenido en agua, densidad de las fases y el contenido en materia orgánica para definir los volúmenes y masas relativas *in situ* de las fases orgánicas en aire, agua y suelo. Las sustancias químicas se distribuyen mediante relaciones bien establecidas y el total de las sustancias químicas queda ceñido a la cantidad medida en la muestra.

A partir de aquí si la primera iteración efectuada indica que la concentración en la fase acuosa es mayor que la solubilidad efectiva se predice una fase NAPL libre y las siguientes iteraciones convergen hacia una solución que da la saturación y composición de ésta y la concentración de sus componentes en las otras fases basándose en las solubilidades efectivas calculadas y la conservación de masas y volúmenes para todas las sustancias químicas.

Existen en la actualidad varios programas diferentes dentro de este grupo entre los que cabe citar:

- SOILCALC (desarrollado por Mott en 1995), el primero en aparecer;
- NAPLANAL (desarrollado por Duke Engineering & Services en 1997), de libre distribución y que permite la estimación de la saturación y la composición de NAPLs multicomponentes;
- GWProt (desarrollado por Park y San Juan en 2000), se trata de una hoja de cálculo MS Excel para hidrocarburos cuya base de datos asigna propiedades a éstos según su número de carbonos.

Estas técnicas pueden servir para el cálculo de saturaciones de NAPL *in situ*, la concentración de cada compuesto químico en cada fase *in situ*, y la composición del NAPL *in situ*. Si se calcula que no existe NAPL se puede calcular un factor de dilución para describir la proximidad de la muestra a la aparición de la fase libre.

Como contrapartida, a su innegable utilidad, la exactitud de los cálculos depende en gran medida de la de los datos de entrada y de los valores de las propiedades físicas del suelo y químicas del NAPL.

5.9. Consideraciones acerca de la caracterización de NAPLs en rocas duras (acuíferos fracturados)

La investigación de NAPLs en rocas duras es de mayor complejidad que en materiales sin consolidar. La caracterización se debe centrar fundamentalmente en el conocimiento de la geología y los posibles focos y trayectorias de flujo.

El análisis de las trazas de las fracturas combinado con la cartografía de campo y la geofísica puede ser útil en la delimitación de las fracturas y otras vías preferentes.

Dos técnicas geofísicas que pueden ayudar al establecimiento de la dirección y buzamiento subterráneos de las fracturas son el VLF (ondas de radio de muy baja frecuencia) y la EMR (resistividad electromagnética de alta resolución).

Hay que verificar las trazas de fracturas, planos de estratificación lineaciones de fallas y otras fuentes de porosidad secundaria determinadas mediante otros métodos (geofísicos,...).

Se pueden utilizar registros geofísicos dentro de sondeos (temperatura, resistividad, registros acústicos, registros de imágenes digitales...).

Las técnicas de cintas coloreadas reactivas con los contaminantes también pueden indicar la presencia de éstos, y se pueden utilizar muestreadores de cadenas de corta difusión (strings of short diffusion samplers) que indicarán elevadas concentraciones de NAPLs.

El empleo de ensayos de bombeo puede ser necesario para conocer el patrón de flujo del agua subterránea, no obstante esto puede llevar a la removilización de los NAPLs por lo que se deben de tomar precauciones.

Se pueden tomar muestras para analizar la matriz en las zonas en las que las muestras de agua indiquen la presencia de NAPLs mediante la extracción de testigos, aunque se puede presentar el problema de que pasen inadvertidos si son volátiles. Otra opción es la extracción continua de testigo que puede dar información acerca de la litología, porosidad y permeabilidad y localización de las fracturas. La toma de muestras de agua se puede llevar a cabo mediante el uso de obturadores.

5.10. Metodología de la Tríada

La investigación para la caracterización se debe de diseñar con el objeto de obtener datos suficientes, a partir del uso de una combinación de las técnicas que mejor se adapten a cada sitio y a las sustancias químicas presentes, para la elaboración de un modelo conceptual consistente y la definición de la naturaleza y extensión del contaminante a un nivel que permita evaluar el riesgo existente y la selección de las medidas de remediación apropiadas.

Generalmente, a pesar de la complejidad, es posible caracterizar el emplazamiento contaminado lo suficiente para reducir la incertidumbre acerca de la naturaleza y extensión de la contaminación, aunque sean necesarias grandes cantidades de datos y de dinero pudiendo no llegar a determinarse la posición real del NAPL.

Algunas de las cuestiones imprescindibles a considerar al planificar una investigación de caracterización de NAPLs son:

- Usos o almacenamientos de NAPL en el sitio y por tanto alta probabilidad de fugas;
- Necesidad de técnicas específicas (no convencionales) de caracterización. Diseño de la estrategia en base a las características del NAPL o asunción de su posible distribución;
- El fluido no miscible con el agua tiende a moverse por vías preferenciales discretas, y por tanto en direcciones inesperadas. Su conocimiento es importante para su empleo como vías potenciales de eliminación;
- Efectos de la distribución, disolución y concentración de los NAPLs en las muestras de agua subterránea y la distribución y los de la distribución del NAPL en muestras de suelos (la estimación visual o con colorantes hidrófobos puede fallar);

- El flujo del NAPL puede ser contrario a la dirección de flujo del agua subterránea, esto limita la capacidad de delimitación de focos y contaminantes disueltos;
- La composición del NAPL en el medio subterráneo puede ser diferente de la de la sustancia química original, en ello influyen el tiempo transcurrido desde el vertido y el momento en que fue usado el NAPL. Es recomendable conocer la química original.

Es importante establecer un modelo conceptual del foco contaminante, que detalle las propiedades del NAPL y su entorno, dentro del modelo conceptual general del emplazamiento. El foco de NAPL se puede definir tanto desde fuera hacia dentro o al revés dependiendo de las características de cada zona.

El alcance de la caracterización debe asegurar la definición adecuada de las diferentes concentraciones de contaminante: las que superan los límites legales, las que se lavarán en el agua subterránea, las que se volatilizarán hasta concentraciones inaceptables y las que suponen un peligro para la salud y el medio. El tamaño del área a remediar se establece considerando el tamaño real del foco y el coste.

A continuación se resumen los tres elementos de la denominada "Metodología



Figura 21: Esquema simplificado de la Metodología de la Tríada para caracterización de emplazamientos contaminados por NAPLs

de la Tríada" (ITRC, 2003), recogidos de manera esquemática en la figura 21.

1- Planificación sistemática del proyecto

El objetivo global es la adquisición de datos suficientes para definir la naturaleza y extensión del NAPL con el fin de evaluar el riesgo y seleccionar medidas de remediación apropiadas. Se debe de utilizar una combinación de técnicas de investigación que sean aplicables al lugar concreto y a las sustancias químicas presentes, en particular los métodos específicos desarrollados para la detección de NAPLs (residual y en fase libre), que de manera ideal deben de incluir la posibilidad de análisis en tiempo real para la toma de decisiones *in situ*.

El primer paso es la evaluación de los datos existentes y la elaboración de un modelo conceptual preliminar, incluyendo vías potenciales de transporte y su impacto. Seguidamente se desarrolla un plan de trabajo lo suficientemente flexible para permitir que las actividades puedan ser modificadas en función de las condiciones a medida que van siendo conocidas, y se fijan los objetivos. Finalmente se lleva a cabo la investigación y la toma de datos analíticos en tiempo real, lo que permitirá la revisión inmediata del modelo conceptual con datos reales.

El modelo conceptual, incorporando las características físicas del NAPL, su dinámica de flujo y el destino del contaminante, guiará la investigación y en él se identificará qué se conoce y qué no se conoce del sistema de transporte del contaminante, ayudará a verificar que las investigaciones necesarias se llevan a cabo para caracterizar la presencia de NAPL y proporcionará la información necesaria para tomar las decisiones iniciales concernientes a la salud humana, riesgo ecológico y remediación. Para ello se debe tener en cuenta:

- Historia del emplazamiento. Si se utilizó un compuesto químico *in situ*, existe una probabilidad elevada de que fuese liberado en el subsuelo.

Se puede incluir uso del compuesto químico, procesado de los materiales, entrevistas operarios, usos pasados del suelo, esfuerzos anteriores de control y remediación.

- Condiciones ambientales. Revisión y búsqueda de información acerca de la hidrogeología y condiciones ambientales relativas a usos pasados, incluyendo localización de posibles áreas de vertido, investigaciones y encuestas a los usuarios, inspecciones de campo, registros oficiales existentes, condiciones ambientales conocidas, hidrogeología y contaminación, registros de abastecimiento de agua y otros.
- Modelo conceptual inicial. Con lo anterior se desarrolla un modelo conceptual inicial que resume el conocimiento que se tiene del lugar incluyendo el uso histórico de las sustancias, tipos de contaminantes conocidos y presencia potencial de NAPLs. Debe incluir el papel de la geología local y su efecto esperado sobre el comportamiento y distribución del contaminante. Incluirá también la descripción de los vertidos de contaminantes y NAPLs conocidos y las áreas en las que pueden haber ocurrido. Se debe usar como borrador que se revise y amplíe a medida que se obtengan nuevos datos.

2- Estrategia dinámica del plan de trabajo – Desarrollo de un plan de trabajo flexible

Debido a las características de migración de los NAPLs la caracterización “tradicional” (perforaciones múltiples, toma y análisis de datos, evaluación en gabinete, identificación de “vacíos de datos”, vuelta al campo y repetición del proceso) de éstos sería inefectiva, insuficiente y cara. Los planes de trabajo flexibles pueden favorecer un descenso de costes y de fases de investigación *in situ*. Se basa en el modelo conceptual y las condiciones del lugar tal como se conocen antes de la investigación. Al comenzar se toman medidas en tiempo real y el modelo es modificado progresivamente. Cuando la interpretación de datos comienza a explicar las condiciones reales se modifican las investigaciones adaptándolas a la realidad.

Son fundamentales los equipos capaces de interpretar datos y tomar decisiones, el equipamiento necesario para las prioridades en el campo y capaz de tomar un elevado número de datos específicos en un tiempo razonable, la adopción del mejor modelo conceptual inicial, los objetivos claros, la disponibilidad de datos en tiempo real, metodologías para la organización y visualización de los datos en el campo, puntos de decisión en la investigación claros, plan de comunicación e información robusto para que todos los involucrados reciban la información generada.

3- Técnicas analíticas de medida en tiempo real: Cantidad contra Calidad.

La perforación de pozos cercanos entre sí puede fallar en la detección de la existencia de NAPLs y puede no identificar el área con saturación residual. Una solución a este problema es la toma de mayor número de datos aunque sin realizar un mayor número sondeos ya sería caro pudiendo no ser eficaz. Para ello se pueden usar técnicas innovadoras para la toma de un elevado número de datos cualitativos y cuantitativos.

Para estimar el volumen y extensión del NAPL para la determinación de los riesgos potenciales se pueden utilizar técnicas analíticas de campo, con datos casi en tiempo real, que reducen la incertidumbre para la toma de decisiones *in situ*. Ello permite una rápida iteración en la localización y evaluación de la distribución del contaminante en el lugar.

Dado que los presupuestos generalmente son limitados, puede ser más eficaz la toma y análisis de mayor número de datos utilizando técnicas analíticas menos precisas (aunque existen técnicas de campo tan precisas como las de laboratorio), que den datos al investigador en el campo, que la toma de menos muestras y un análisis de los datos con técnicas muy precisas con una validación posterior.

Esto se justifica por la variabilidad de la distribución de los contaminantes, en fase pura y disuelta, en el medio subterráneo, así al tener mayor número de datos el conocimiento de la distribución en el medio será más preciso.

Una caracterización necesita una gran cantidad de datos en un sitio contaminado por NAPLs, lo que puede ser extremadamente caro y extenderse excesivamente en el tiempo si se hacen los análisis en laboratorio y se busca su validación (mediante análisis en otros laboratorios).

Existen varias técnicas rápidas para el análisis rápido de muestras. Entre ellas se incluyen algunas de caracterización como cromatografía de gases en campo, inmunoensayos y espectrometría de masas de trampas iónicas de muestreo directo, técnicas de filtrado como el detector de fotoionización o el analizador de vapores orgánicos.

No obstante los datos representativos son necesarios y el plan de trabajo dinámico se fundamenta en que éstos lo sean para las decisiones del proyecto. En la "Metodología de la Tríada" se utiliza el término *Datos de Calidad Decidida* (Decision Quality Data) para aquellos datos para los que la representatividad de la muestra y el análisis se adaptan a las necesidades para la toma de decisiones en el proyecto.

5.11. Metodología de la “caja de herramientas”

Se denomina así (“toolbox” según su denominación en inglés) a la combinación adecuada de herramientas de caracterización y métodos analíticos, tanto innovadores como convencionales, para la caracterización de una zona contaminada con NAPLs, que añade a ésta flexibilidad y ayuda a superar algunas dificultades que se presentan con el solo uso de métodos tradicionales.

La utilización de técnicas innovadoras en la caracterización es vital para una caracterización exitosa debido a la naturaleza única y los retos que plantean los NAPLs.

Es necesario, por tanto, un conocimiento amplio del contexto geológico e hidrogeológico del área a caracterizar con el fin de seleccionar las herramientas o la combinación de éstas más adecuada a cada caso, con el fin de que la caracterización realizada tenga un alcance máximo en cada caso.

5.12. Consideraciones acerca de los costes de caracterización mediante el uso de diferentes técnicas

No es el objetivo de este trabajo un análisis pormenorizado de los costes económicos de la caracterización de medios acuíferos contaminados por líquidos en fase no acuosa, es decir de solubilidad limitada en el agua. Sin embargo se ha considerado oportuno el incluir un breve análisis (recogido de forma esquemática en la figura 22) que indique de manera general las técnicas más costosas y aquellas que lo son menos ya que el aspecto económico suele ser uno de los condicionantes de cualquier estudio hidrogeológico de caracterización del medio.

Debido a la carencia de experiencias realizadas en España, especialmente en el caso de contaminación por líquidos densos en fase no acuosa, se han considerado, para el análisis comparativo del coste de aplicación de las diferentes técnicas de caracterización, trabajos llevados a cabo en EE.UU. a este efecto (Kram *et al.*, 2002) considerando la variabilidad de los medios en los que puede producirse la contaminación y las diferentes técnicas aplicables en cada uno de ellos.

Así se han considerado medios de porosidad intergranular con tamaños de grano medio o fino, medios de porosidad intergranular con tamaños de grava, rocas consolidadas y formaciones de tipo kárstico. Esta variabilidad de medios, en los que se han buscado niveles freáticos y volúmenes de contaminantes similares hace que no todas las técnicas analizadas sean aplicables en todos ellos y por tanto no sea posible la comparación de las mismas, por ello en la figura 22 éstas se han incluido entre paréntesis para, al menos tener una idea estimada de su potencial aplicación en función de los costes.

Se puede estimar de manera general que las técnicas de caracterización empleadas para medios contaminados por líquidos en fase no acuosa de mayor coste son aquellas que son capaces de hacer una estimación cuantitativa del volumen de NAPL presente en el medio (como los ensayos de partición de trazadores entre pozos) además de llevar a cabo una caracterización cualitativa del mismo.

Es importante hacer hincapié en que aquellas técnicas que utilizan un penetrómetro de cono, en aquellos medios en los que es posible emplearlo, son las que resultan más baratas, a lo que hay que añadir, como se ha visto en apartados precedentes, el potencial uso combinado de diferentes técnicas de este grupo en un único montaje con el consiguiente ahorro económico añadido y la posibilidad de complementar el conocimiento del sistema de manera importante.

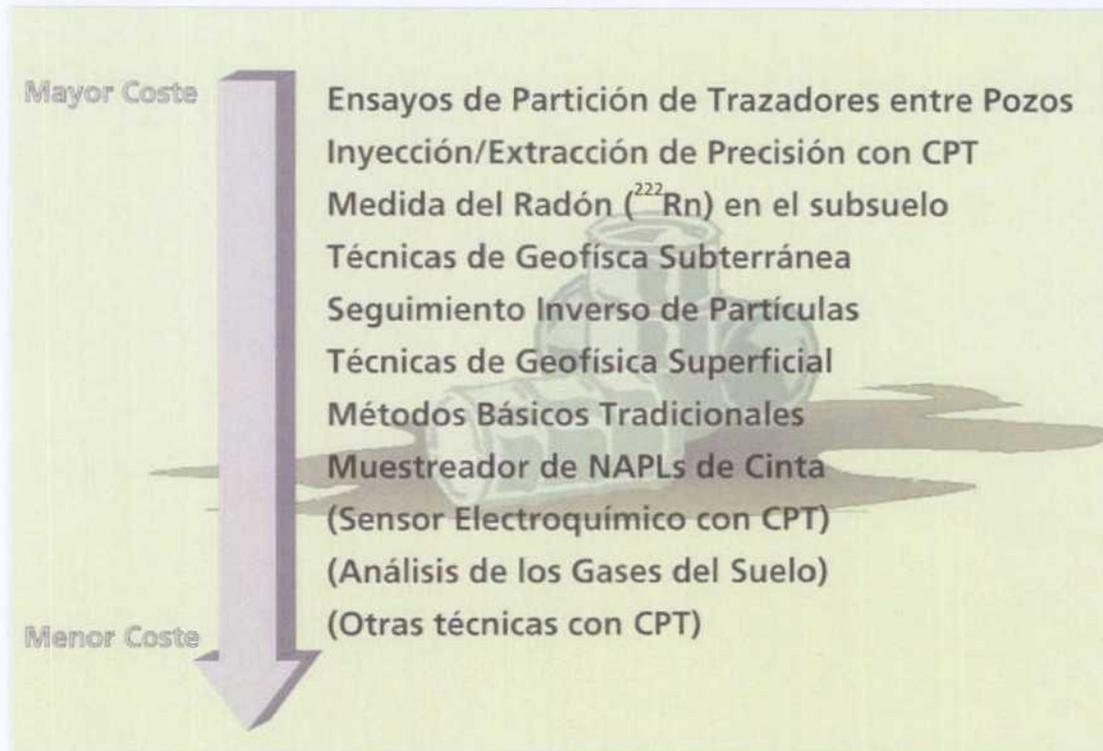


Figura 22: Clasificación de técnicas de caracterización de medios contaminados por líquidos en fase no acuosa en función de su coste económico.

A partir del conocimiento previo del medio, el establecimiento de un modelo conceptual consistente y la comparación de costes de las diferentes técnicas en función de su aplicabilidad técnica y económica es necesario establecer un orden y combinación de aplicación de técnicas de caracterización.

6. Técnicas de remediación

Las técnicas de remediación utilizadas, por separado o mediante combinación de varias de ellas, para la remediación de la mayoría de los sitios contaminados pueden ser atendiendo al destino final de los contaminantes (FRTR, 2003):

- Técnicas de tratamiento capaces de destruir los contaminantes:
Se trata de métodos de tratamiento térmicos, biológicos y químicos que actúan mediante la alteración de la estructura química de los compuestos. Se pueden aplicar tanto *in situ* como *ex situ*.
- Técnicas de tratamiento para la extracción y separación de los contaminantes:
La separación de los contaminantes del agua subterránea se lleva a cabo mediante varias técnicas que incluyen separación de fases, adsorción por carbono, separación (*arrastre*) o *stripping* por aire, intercambio iónico o una combinación de éstos métodos. La selección e integración de las técnicas a utilizar se debe efectuar de manera que se fomenten los mecanismos de transporte más adecuados para conseguir un esquema de tratamiento eficaz.
- Técnicas de inmovilización:
Éstas incluyen técnicas de estabilización, solidificación y contención. No existe ninguna técnica de este tipo permanentemente eficaz por lo que es necesario un cierto mantenimiento. En general estas técnicas (*vitrificación in situ* y otras) son recomendadas para contaminación debida a compuestos inorgánicos más que a compuestos orgánicos como los NAPLs.

Los conceptos anteriores acerca de las estrategias de remediación y las técnicas asociadas a ellas quedan resumidos en la figura 23.

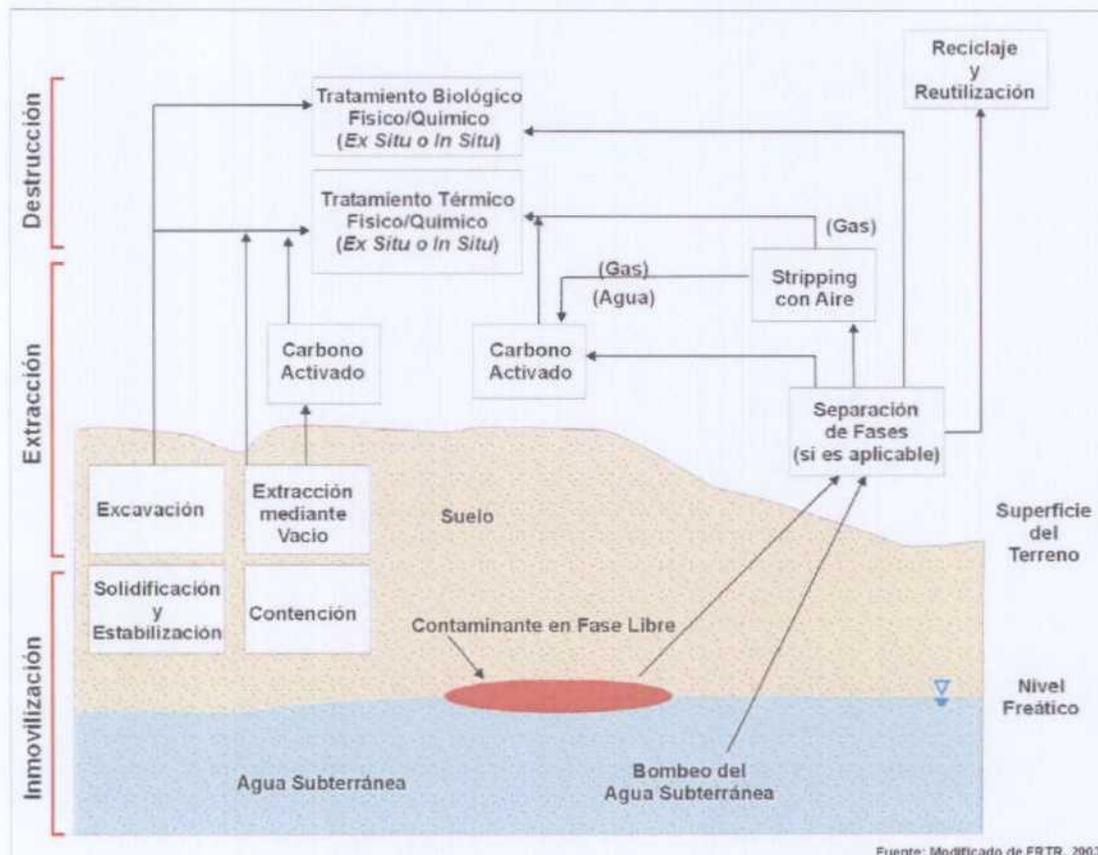
Se puede hacer una estimación de la dificultad que se planteará en el tratamiento de las aguas subterráneas contaminadas (National Research Council, 1994), mediante la toma en consideración del contexto hidrogeológico en el que se produce la contaminación y la forma en la que se presenta el contaminante en función del grado de disolución de éste. Así se puede obtener una tabla en la que según estos dos factores se estima la dificultad que entraña la remediación de cada zona (tabla 12).

Tabla 12: Estimación de la dificultad de remediación de un emplazamiento con presencia de NAPLs

		Química del Contaminante					
		Disuelto móvil (degradable /volátil)	Disuelto móvil	Fuertemente adsorbido / disuelto	Fuertemente adsorbido / disuelto (degradable /volátil)	LNAP en fase libre	DNAP en fase libre
Hidrogeología	Homogénea, capa única	1	1-2	2	2-3	2-3	3
	Homogénea, varias capas	1	1-2	2	2-3	2-3	3
	Heterogénea, capa única	2	2	3	3	3	4
	Heterogénea, varias capas	2	2	3	3	3	4
	Roca fragmentada	3	3	3	3	4	4

Valoración de la dificultad estimada para la remediación: 1= dificultad mínima; 4= dificultad máxima

Fuente: Modificado de NRC, 1994



Fuente: Modificado de FRTR, 2003

Figura 23: Estrategias de remediación y técnicas asociadas a ellas.

Generalmente para la remediación completa de una zona contaminada (conjunto de las zonas no saturada y saturada) no es suficiente la aplicación de una única técnica, por lo que se suelen combinar varias de ellas en lo que se conoce como un tratamiento en serie ("treatment train"). Así, por ejemplo, se puede combinar la extracción de vapores del suelo (SVE) con el bombeo de agua subterránea o el stripping por aire para eliminar los contaminantes del suelo y el agua subterránea conjuntamente, las emisiones de la SVE y el stripping por aire se pueden tratar en una única unidad de tratamiento y

además se estimula o refuerza la actividad biológica, lo que produce un aumento de la biorremediación.

Existen además otras formas diferentes de clasificar o agrupar las técnicas que se pueden aplicar a la remediación de los acuíferos (zonas no saturada y saturada) y del agua subterránea contaminada por NAPLs. Así, teniendo en cuenta los medios o tecnologías utilizados (Fountain, 1998) se pueden diferenciar:

- Biorremediación;
- Técnicas de volatilización;
- Procesos térmicos;
- Técnicas de lavado (“flushing technologies”);
- Barreras o técnicas de contención.

Por otra parte, considerando el tipo de tratamiento que se aplica a los contaminantes y el emplazamiento en el que se lleva a cabo éste (FRTR, 2003) se diferencian los siguientes grupos de técnicas:

- Tratamientos biológicos *in situ*;
- Tratamientos físicos y/o químicos *in situ*;
- Tratamientos biológicos *ex situ*;
- Tratamientos físicos y/o químicos *ex situ*;
- Técnicas de contención.

En los siguientes apartados se llevará a cabo una revisión de alguna de las técnicas existentes, en algunos casos ampliamente probadas en diversos emplazamientos y en otros casos de nuevo desarrollo y menos probadas (técnicas o tecnologías emergentes) tratando de combinar los puntos de vista anteriores, es decir el desarrollo de los tratamientos de los contaminantes con el tipo de técnica, así como sus ventajas y desventajas a la hora de ser llevados a la práctica y su aplicabilidad. En estos apartados se tratará únicamente una parte de las técnicas existentes en la actualidad para la remediación de sitios contaminados, ya sean de probada eficacia o actualmente en desarrollo, ya que el número de posibilidades es elevado y dependiente de las características específicas de cada zona. Sirva como idea preliminar la tabla 13 en la que se recogen las técnicas empleadas en EEUU, para el tratamiento de aguas subterráneas, aguas superficiales y lixiviados, y su grado de desarrollo (FRTR, 2003), y en la que se han indicado (en rojo) aquellas técnicas que en mayor o menor medida son tratadas en los siguientes apartados.

No obstante hay que resaltar que las técnicas empleadas para la remediación de la contaminación de las aguas subterráneas y de los acuíferos contaminados por fluidos no miscibles con el agua, en el contexto del presente trabajo, han sido incluidas en su mayoría dentro del apartado de técnicas *in situ* debido a que en muchos casos el tratamiento de los contaminantes fuera del acuífero se lleva a cabo posteriormente a la separación de éstos del agua subterránea o a su degradación inicial hacia compuestos de menor peligrosidad (Sánchez Pachón, 2002).

Tabla 13: Matriz de Revisión de las Técnicas de Tratamiento para Aguas Subterráneas, Aguas Superficiales y Lixiviados.

LEYENDA	Tipo de Contaminante															
	Estado de desarrollo	Tratamiento en serie (excluyendo el tratamiento externo de gases)	Producción de Residuos	E&M o Imprescindible Intensivo	Disponibilidad	Fiabilidad del Sistema y Durabilidad	Tiempo de Limpieza	Coste Total	COVs No Halogenados	COVs Halogenados	Semi-COVs No Halogenados	Semi-COVs Halogenados	Combustibles	Inorgánicos	Radionúclidos	Explosivos
Aguas Subterráneas, Aguas Superficiales y	Tratamiento biológico in situ															
Biodegradación Mejorada																
Adición de Nitrato	C	N	N	E&M	■	○	▲	■	■	▲	■	▲	■	▲	■	○
Adición de Oxígeno con Aspersión de Aire																
Adición de Oxígeno con Peróxido de Hidrógeno																
Tratamiento de Cometabolismo																
Atenuación Natural	C	N	N	E&M	■	○	▲	■	■	○	○	○	■	▲	▲	▲
Fitorremediación																
Degradación Rizosférica Mejorada																
Control Hidráulico																
Fito-degradación	C	N	Liq Sól	N	○	▲	▲	■	○	○	○	○	○	▲	▲	▲
Fito-volatilización																
Fito-acumulación																
Fito-estabilización																
Aireación																
Tratamiento fisicoquímico in situ																
Aspersión con Aire	C	N	Vap	N	■	■	■	■	■	○	○	○	■	▲	▲	▲
Bioslurping	C	S	Liq Vap	N	■	○	○	■	○	○	■	■	■	○	▲	▲
Oxidación Química	C	N	N	E&M	■	○	■	○	○	○	▲	○	▲	▲	○	○
Pozos Direccionales	C	N	N	Imp	■	○	○	○	○	○	○	○	○	○	▲	○
Extracción en Fase Dual																
Extracción en Fase Dual	C	S	Liq Vap	A	■	○	○	○	■	■	■	■	■	▲	▲	▲
Extracción de Fluido/Vapor																
Tratamiento Térmico																
Inundación/Separación por Agua Caliente o Vapor	C	S	Liq Vap	A	■	○	■	○	○	■	■	■	■	▲	▲	▲
Inyección de Vapor																
Calentamiento Eléctrico																
Hidrofracturación Mejorada	C	S	N	N	■	■	○	○	○	○	○	○	○	○	▲	○
Separación por Aire en Pozo																
Pozos de Circulación	C	S	Liq Vap	Imp	■	○	▲	○	○	○	○	▲	○	▲	▲	▲
Barreras de Tratamiento Pasivo/Reactivo																
Embudo y Puerta	C	N	Sól	Imp	■	■	▲	○	■	■	■	■	○	▲	▲	■
Barrera de Tratamiento con Hierro																
Tratamiento biológico ex situ																
Biorreactores	C	N	Sól	Imp	■	○	○	■	■	■	■	■	▲	■	▲	■
Humedales Construidos	C	N	Sól	Imp	▲	▲	▲	○	○	○	○	▲	○	■	▲	■
Tratamiento fisicoquímico ex situ (asumiendo la existencia de un bombeo)																
Adsorción/Absorción																
Aluminio Activado	C	N	Sól	E&M	■	○	▲	▲	○	○	○	○	▲	■	▲	▲
España																
Adsorción en Lignito/Acillas Sorbentes																
Resinas Sintéticas																
Procesos de Oxidación Avanzados																
Fotólisis Ultravioleta	C	S	Vap	A	■	○	▲	○	■	■	■	■	■	▲	▲	■
Oxidación Ultravioleta																
Separación por Aire	C	S	Vap	E&M	■	■	▲	■	■	■	▲	▲	▲	▲	▲	▲
Carbono Activado Granulado/Adsorción en Carbono Líquido	C	S	Sól	E&M	■	■	▲	○	■	■	■	■	■	▲	▲	▲
Bombeo del Agua Subterránea																
Mejorado con Surfactantes	C	S	Liq	A	■	■	▲	▲	○	○	○	▲	○	○	▲	○
Bombeo y Descenso de Niveles																
Intercambio Iónico	C	S	Sól	A	■	■	▲	○	▲	▲	▲	▲	▲	■	○	▲
Precipitación/Coagulación/Floculación																
Coagulantes y Floculación	C	S	Sól	Imp	■	■	▲	○	▲	▲	▲	▲	■	○	▲	▲
Separación																
Destilación																
Filtración/Ultrafiltración/Microfiltración	C	S	Sól	A	■	■	■	▲	■	■	■	■	■	▲	▲	▲
Cristalización por Congelación																
Pervaporación por Membrana																
Ósmosis Inversa																
Irrigación por Aspersión	C	N	N	N	■	■	▲	■	■	■	▲	▲	▲	▲	▲	▲
Filtro de goteo																

Tabla 13: Matriz de Revisión de las Técnicas de Tratamiento para Aguas Subterráneas, Aguas Superficiales y Lixiviados (continuación).

Contención															
Barreras Físicas															
Barreras de Lechada (Slurry)	C	N	N	Imp	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Biobarreras															
Pilotaje de Planchas															
Pozos de Inyección Profunda	C	N	Sól Liq	N	■	○	NA	■	○	○	○	○	○	○	○
Emisión de Aire/Tratamiento de Gas Extraído															
Biofiltración	C	NA	Sól Liq	N	○	◆	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Destrucción de Alta Energía															
Corona de Alta Energía	P	NA	N	I	▲	▲	NA	○	■	■	■	■	■	○	NA
Reactor de Plasma Híbrido															
Separación por Membrana	P	NA	N	I	▲	▲	NA	○	■	■	○	○	○	▲	NA
Oxidación															
Oxidación Catalítica	C	NA	N	N	■	■	NA	■	■	■	■	■	■	■	○
Oxidación por Motor de Combustión Interna															
Oxidación Térmica															
Oxidación Ultravioleta															
Filtros para Gas (Scrubbers)	C	NA	S	Imp	■	■	NA	■	▲	▲	▲	▲	▲	■	NA
Filtros de Agua o Cáusticos															
Adsorción de Fases Gaseosas por Carbono	C	NA	Sól	N	■	■	NA	■	■	■	■	■	■	○	NA
Recuperación y Reciclado de COVs															

Notas: En rojo se recogen aquellos tratamientos que han sido descritos en el texto.
 Los tratamientos recogidos en la casilla de Biodegradación Intensificada (adición de nitrato, de oxígeno con aspersión de aire, de oxígeno con H₂O₂ y cometabolismo) se han tratado en el texto en el apartado de oxidación química.

6.1. Tratamientos biológicos *in situ*

Los tratamientos biológicos *in situ* para la remediación de aguas subterráneas también llamados de biorremediación presentan, en general, como mayor ventaja la posibilidad de tratar las aguas sin necesidad de que éstas sean llevadas a la superficie, lo que tiene como resultado el ahorro en los costes de aplicación de las técnicas. Sin embargo, los tratamientos *in situ* generalmente necesitan de un periodo de tiempo más largo y normalmente existe una mayor incertidumbre acerca de la uniformidad de aplicación del tratamiento, debido a la posible variabilidad en las características del acuífero y a la dificultad en la verificación de los resultados (FRTR, 2003).

Las técnicas de biorremediación son técnicas destructivas, cuyo objetivo es estimular el crecimiento de los organismos y el uso de los contaminantes por parte de estos como alimento y fuente de energía, de manera que se cree un ambiente favorable para su desarrollo. Habitualmente esto conlleva la necesidad de aporte de una combinación de oxígeno, nutrientes y humedad, y un control de la temperatura y el pH, e incluso en determinados casos se aportan microorganismos adaptados para la degradación de un contaminante específico.

Los procesos biológicos normalmente se implementan con costes bajos, los contaminantes son destruidos y los tratamientos necesarios para los productos resultantes son escasos o nulos. Aún así existen compuestos que se pueden descomponer en subproductos más tóxicos durante este proceso (por ejemplo el TCE y el cloruro de vinilo) y pueden ser movilizados por el agua subterránea si no se lleva a cabo ningún control, lo que generalmente implica la necesidad de que el proceso tenga lugar sobre alguna capa de baja permeabilidad y de la colocación de pozos de control aguas abajo.

Aunque no todos los compuestos orgánicos son susceptibles de ser biodegradados, esta técnica se ha utilizado en el tratamiento de hidrocarburos del petróleo, disolventes, pesticidas, conservantes de maderas y otros compuestos químicos orgánicos.

La velocidad de degradación de los compuestos por los microorganismos dependerá de los contaminantes específicos, el aporte de oxígeno, el aporte de nutrientes, el pH, la facilidad de los microorganismos para alcanzar los contaminantes (la arcilla puede adsorberlos y evitar que los microorganismos accedan a ellos), la concentración de los contaminantes (en altas concentraciones pueden ser tóxicos para los microorganismos) y la existencia de sustancias tóxicas para los microorganismos (como el mercurio) o de inhibidores de su metabolismo, como se expone a continuación.

- Para asegurar que el aporte de **oxígeno** es suficiente para mantener las condiciones aerobias se puede inyectar aire forzado, oxígeno o peróxido de hidrógeno. El uso de éste último queda limitado debido a que en elevadas concentraciones (por encima de 100 ppm, ó 1000 ppm con aclimatación adecuada) es tóxico para algunos microorganismos y tiende a degradarse rápidamente en presencia de algunos compuestos, lo que reduce su efectividad.
- Se pueden utilizar **condiciones anaerobias** para degradar compuestos altamente clorados, lo que puede ir seguido de un tratamiento aerobio que complete la biodegradación de los compuestos parcialmente dechlorados junto con otros contaminantes.
- Los **nutrientes** necesarios para el crecimiento celular son N, P, S, Mg, Ca, Mn, Fe, Zn y Cu. Si éstos no existen en cantidades suficientes la actividad microbiana se detendrá. De todos ellos, el N y el P son los que pueden ser insuficientes de manera más común en un ambiente contaminado, y por tanto generalmente se añaden en el sistema de biorremediación en forma manejable (comúnmente como amonio o como fosfato). Es posible que los fosfatos produzcan taponamiento o colmatación por reacción con determinados minerales, como los que contienen Fe y Ca, formando precipitados estables en los poros de las zonas saturada y no saturada.
- El **pH** afecta a la solubilidad, y por tanto a la disponibilidad de muchos constituyentes del suelo que afectan a la actividad biológica. La elevación del pH hace que muchos metales no se disuelvan y por tanto se beneficia la actividad biológica.
- La **temperatura** afecta a la actividad microbiana en el medio. Con la disminución de ésta se disminuye la tasa de biodegradación, por lo que en los climas más fríos este proceso puede ser ineficaz durante parte del año a menos que se haga en una instalación controlada. Muchos microorganismos continúan siendo viables a temperaturas por debajo de la congelación y reanudan su actividad con el aumento de la temperatura.

Se pueden utilizar mecanismos de calentamiento como inyección de aire caliente, aunque una temperatura muy elevada puede ser perjudicial en algunos casos produciendo la esterilización del acuífero.

La temperatura también afecta a las pérdidas de contaminantes de origen no biológico, principalmente mediante la evaporación.

- La **solubilidad** de manera general aumenta con el aumento de la temperatura, pero algunos hidrocarburos son más solubles a bajas temperaturas. Además hay que tener en cuenta que la solubilidad del oxígeno disminuye con el aumento de temperatura.

- El **bioaumento** implica el uso de cultivos especialmente preparados para la degradación de una variedad de contaminantes y en algunos casos para su supervivencia bajo condiciones ambientales severas. En determinados casos se recogen los microorganismos de la propia zona a tratar, son cultivados aparte e introducidos de nuevo en ella para aumentar rápidamente su población. Normalmente se intenta aislar y hacer crecer rápidamente los microorganismos que degradan los contaminantes en el sitio. En determinados casos se pueden añadir diferentes microorganismos en etapas sucesivas del proceso debido a los cambios en los contaminantes a lo largo del proceso.
- Un proceso importante es el **cometabolismo**, en el que los microorganismos que crecen en un compuesto producen una enzima que transforma químicamente otro compuesto en el que son incapaces de crecer. Se ha demostrado que es útil en algunos casos, en particular con aquellos que degradan metano (bacterias metanotróficas) y que producen enzimas que pueden iniciar la oxidación de una variedad de compuestos de carbono.
- Se pueden llevar a cabo **estudios previos de viabilidad** para decidir si la biorremediación será efectiva en una determinada situación, siendo su extensión dependiente de los contaminantes y de las características del sitio. Para zonas contaminadas con hidrocarburos comunes del petróleo (gasolina y otros compuestos fácilmente degradables) normalmente es suficiente con analizar muestras representativas para determinar la existencia y nivel de microorganismos indígenas, niveles de nutrientes, presencia de sustancias tóxicas para los microbios y características del acuífero.

Los compuestos (entre ellos los hidrocarburos policíclicos aromáticos, aunque los de 4 ó 5 anillos lo pueden hacer muy lentamente) pueden ser degradados directamente por las bacterias si éstas pueden obtener energía de la degradación, generalmente actuando el contaminante como donante de electrones en una reacción redox.

La biorremediación utiliza reacciones llevadas a cabo biológicamente para la descomposición de los contaminantes. El proceso puede ocurrir en las condiciones existentes (biorremediación intrínseca) o mediante la adición de oxígeno, nutrientes y/o otras sustancias químicas al sistema. Debido a que la biodegradación puede ser estimulada mediante la inyección de O₂ se puede combinar con la inyección de vapor en un proceso en el que el vapor suministra tanto el oxígeno como el calor, con electrocinética en la que los contaminantes (y posiblemente los nutrientes) son transportados por el campo eléctrico o mediante surfactantes, que puede aumentar la biodisponibilidad de los contaminantes y puede servir como fuente de carbono. La forma apropiada de hacerlo depende de cual es el producto final que se desea obtener en la degradación en cada caso específico.

Las reacciones de biodegradación implican bien oxidación bien reducción del contaminante y por tanto necesitan de un oxidante (aceptor de electrones) y de un reductor (donante de electrones), el aceptor y el donante son los denominados sustratos primarios. Muchos compuestos orgánicos, incluyendo la mayoría de los hidrocarburos, pueden ser utilizados por los microorganismos

como sustratos primarios. El oxígeno es un aceptor de electrones común, el nitrato, el sulfato y el hierro sirven también como aceptores de electrones en ausencia del oxígeno.

Los compuestos clorados generalmente no actúan como donantes o aceptores primarios de electrones pero pueden ser degradados por degradación cometabólica, en la que las enzimas producidas por la degradación de otra fuente de carbono inducen la degradación del compuesto clorado. La degradación cometabólica de los compuestos clorados se ha probado en condiciones aerobias y anaerobias y necesita de una fuente de carbono alternativa como sustrato primario, que puede ser el carbono orgánico natural abundante en el acuífero u otro co-contaminante no halogenado (hidrocarburos, por ejemplo, para condiciones anaerobias y varios compuestos incluyendo metano, fenol y tolueno que han sido usados para estimular el metabolismo aerobio mediante su inyección en zonas contaminadas).

Generalmente en los procesos de biorremediación es necesario al menos una disolución previa del NAPL contaminante para que sean eficaces (Fountain, 1998). Las reacciones requieren transferencia de electrones, acceso a los nutrientes y la remoción de los subproductos, cuestiones que en la fase no acuosa son inhibidas. Así los NAPLs en fase libre no son susceptibles de biodegradación directa. Los componentes han de estar disueltos en el agua subterránea para ser biodegradados.

Una cuestión importante es la tasa de degradación que tendrá cada NAPL. Así la eliminación de una acumulación de NAPL podría suceder únicamente por disolución o por biodegradación de la fase disuelta mientras se produce la lenta disolución de la fase no acuosa, por lo que no se trata de una técnica de remediación directa.

Existen diferentes técnicas que incluyen la *biodegradación mejorada* ("enhanced biodegradation") con la adición de nitrato y oxígeno mediante rociado con aire o peróxido de hidrógeno, *atenuación natural* y *fitorremediación* de compuestos orgánicos (FRTR, 2003).

La diferencia en la aplicación de estas técnicas en la zona no saturada y en la zona saturada corresponde esencialmente al mecanismo de adición de los materiales suplementarios (oxígeno y nutrientes). En los suelos saturados los nutrientes se pueden añadir y ser transportados con agua reinyectada, el oxígeno se puede añadir mediante rociado con aire o mediante sustancias químicas como el peróxido de hidrógeno. Para la zona no saturada se puede utilizar la irrigación y la bioventilación que oxigena esta zona mediante el movimiento de aire a través del suelo mediante una red de pozos.

6.2. Tratamientos físicos y/o químicos *in situ*

Son tratamientos que utilizan las propiedades físicas y químicas de los contaminantes o del medio contaminado (ver apartado 4) para la destrucción (conversión o degradación química) o separación de la contaminación existente (FRTR, 2003). Así, las pantallas de tratamiento separan el contaminante del agua *in situ* y lo destruyen, y el rociado con aire ("air sparging"), los pozos direccionales, la extracción de dos fases, la extracción de fluidos o gases y la separación y el lavado mediante agua caliente o vapor son todas técnicas de separación del contaminante del agua subterránea.

Existen numerosas técnicas dentro de este grupo entre las que se encuentran las *barreras reactivas de tratamiento*, el *rociado o aspersión con aire* (“air sparging”), la *separación o arrastre por aire en pozo* (“in-well air stripping”), el *lavado con cosolventes o alcoholes*, el *lavado con surfactantes*, la *inyección de vapor o separación dinámica subterránea* (“underground dynamic stripping”), el *calentamiento eléctrico*, la *electrocinética*, la *vitrificación in situ* y la *oxidación química in situ*.

De manera general se trata de técnicas con una buena relación coste/efectividad que se pueden aplicar en periodos de tiempo razonables (en comparación con aquellos necesarios para los tratamientos de tipo biológico) y en general de aplicación fácil, aunque los residuos o productos, en aquellas técnicas que utilizan la separación, necesitan un tratamiento o una eliminación que añadirá costes adicionales al proyecto. Puede ser necesario solicitar permisos administrativos para llevar a cabo las operaciones de remediación con alguna de estas técnicas.

6.2.1. Barreras reactivas de tratamiento

Se trata de barreras reactivas, que situadas en la trayectoria de flujo de la pluma de contaminante disuelto mediante una reacción química inducida destruyen los contaminantes disueltos (Fountain, 1998; FRTR, 2003).

Las barreras de tratamiento permiten el flujo del agua subterránea a su través y la destrucción o sorción de los contaminantes en fase disuelta a medida que llegan hasta ella. Dado que estas técnicas tratan únicamente la contaminación en fase disuelta no se trata de técnicas verdaderas de remediación, sin embargo el uso de barreras reactivas para el tratamiento de la fase disuelta es un remedio cada vez más utilizado para la remediación de sitios contaminados por NAPLs.

Las barreras de tratamiento pueden incluir una amplia variedad de reacciones químicas siendo comunes las barreras que utilizan agentes tales como metales valencia cero, quelantes (ligandos seleccionados por su especificidad con un metal seleccionado), sorbentes (como zeolitas), microbios y otros. En principio cualquier material absorbente es susceptible de ser utilizado en la barrera.

En la actualidad, como alternativa a las barreras reactivas más simples, se utilizan comúnmente las que presentan un sistema de “funnel and gate” (de embudo y puerta) y las barreras de tratamiento de hierro (de valencia cero). En este segundo caso se utiliza una barrera de gránulos de Fe o algún mineral de Fe para el tratamiento de contaminantes clorados, ya que mediante reacción el Fe se oxida y se libera Cl que es eliminado por algún mecanismo de posterior aplicación.

Las barreras pueden representar una contención definitiva para contaminantes relativamente inocuos o proporcionar volúmenes menores de contaminantes tóxicos para un tratamiento posterior.

Se trata de una técnica aplicable a compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles y compuestos inorgánicos, aunque se puede utilizar de manera menos eficaz en el tratamiento de hidrocarburos de los combustibles.

Su aplicación queda limitada por la posibilidad de perder su capacidad reactiva siendo necesario el reemplazamiento del medio reactivo, su permeabilidad

puede verse reducida por la precipitación química de sales y por la actividad biológica, la profundidad y anchura requeridas, así como por el coste del volumen del medio tratante. Por último su uso queda limitado a litologías que presenten en profundidad un acuitardo continuo dentro de los límites de excavación de los equipos utilizados.

6.2.2. Rociado o aspersión con aire ("Air Sparging")

Se trata de una técnica de *aireación in situ* (Ordóñez Suárez, 2001) en la que el aire es inyectado en el acuífero por debajo del nivel freático mediante pozos verticales u horizontales, posteriormente el aire fluye hacia arriba a través del agua contaminada, extrayendo los contaminantes a medida que se volatilizan en el aire hasta que llegan a la zona no saturada en la que los gases formados son generalmente capturados mediante un sistema de extracción de vapores del suelo (SVE) para ser tratados (Fountain, 1998; FRTR, 2003; Miller, 1996). El esquema general de esta técnica se muestra en la figura 24.

Los pozos se han de situar lo suficientemente cercanos entre sí como para que los radios de influencia en los que se induce un flujo de aire se superpongan. El tamaño de estos radios dependerá de la permeabilidad del medio y de la potencia de la zona saturada. Así las formaciones de baja permeabilidad pueden impedir el flujo adecuado del aire y las muy permeables generalmente tendrán radios de influencia muy pequeños.

Las heterogeneidades pueden inducir la formación de trayectorias preferentes de flujo del aire y de los contaminantes evaporados.

Se puede producir, inducido por la inyección de aire, el ascenso del nivel freático en las proximidades de los pozos de inyección siendo posible que el agua contaminada fluya horizontalmente alejándose de los pozos o verticalmente hacia abajo por debajo de la zona de tratamiento.

El proceso físico que domina el transporte de masas en el rociado con aire es la volatilización del contaminante a partir de la fase disuelta de éste en el agua subterránea, hacia el aire inyectado en la zona. Si el NAPL entra en contacto directo con el aire, entonces la volatilización se puede producir directamente desde la fase pura. Este proceso se rige por la constante de la Ley de Henry (al igual que en el caso del SVE, ver apartado 4.1.5.) de un compuesto para la fase disuelta y la presión de vapor para la aireación directa del NAPL (apartado 4.1.4.). La técnica es únicamente eficaz en el caso de que existan compuestos volátiles, con una elevada constante de Henry.

El mecanismo de transporte a través de un medio poroso saturado no es totalmente conocido (FRTR, 2003), aunque en medios altamente permeables, pueden llegar a fluir a través del medio verdaderas burbujas de aire, mientras que en materiales de grano más fino el transporte del aire en forma de burbujas es menos probable.

Se trata de una técnica que ha demostrado su eficacia en la reducción de la fase disuelta de contaminante dentro del radio de influencia de los pozos de aireación (Fountain, 1998) y se considera que es aplicable a la remediación de contaminantes orgánicos volátiles y de combustibles o sus componentes (FRTR, 2003), que se puede reforzar mediante la adición de oxígeno estimulando la biodegradación aerobia (proceso llamado *biosparging* o

bioaireación) o el uso de metano combinado con el aire que fuerce el cometabolismo de los disolventes clorados (FRTR, 2003).

No es fácil definir en que condiciones se puede esperar una eliminación total del contaminante ya que su rendimiento se ve muy afectado por la permeabilidad y sus variaciones. En formaciones de baja permeabilidad el flujo puede no ser adecuado mientras que en las de alta permeabilidad éste puede ser altamente localizado reduciendo el tamaño del radio de influencia de cada pozo. El proceso es más eficaz en zonas saturadas de elevada potencia, si la zona saturada es pequeña el radio de influencia puede ser pequeño.

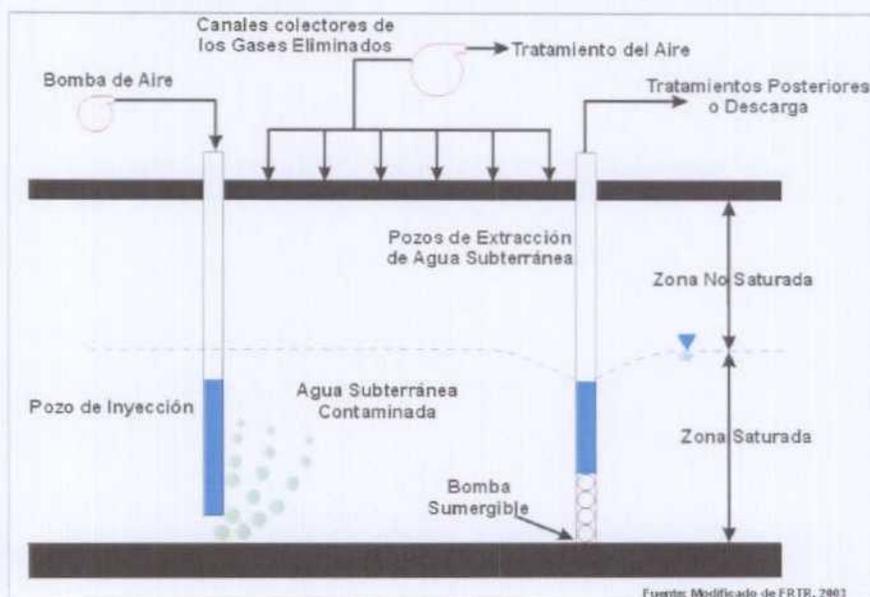


Figura 24: Esquema de funcionamiento de un sistema de aspersión con aire

Es necesario tener en cuenta que se pueden formar gases peligrosos con movimientos incontrolados, debido a que el flujo del aire no sea uniforme en toda la zona saturada sino localizado en vías preferentes de migración.

Si el NAPL entra en contacto directo con el aire inyectado, se producirá una eliminación directa de la fase no acuosa (volatilización directa), sin embargo si no todo el NAPL entra en contacto con el aire, la parte de aquel que no lo hace solo podrá ser eliminada de manera indirecta por aireación del agua subterránea en la que se disuelva, en este caso la remediación es lenta.

Dado que los NAPLs tienden a concentrarse sobre formaciones de baja permeabilidad y que la aireación de estas zonas es difícil, cabe esperar que las acumulaciones y lentejones sobre estas unidades sean resistentes a un tratamiento rápido con esta técnica. Una caracterización cuidadosa de la zona es esencial a la hora de evaluar las posibilidades de limpieza.

6.2.3. Separación por aire en pozo ("In-Well Air Stripping")

La técnica de *stripping* (separación o arrastre) por aire o extracción de vapor por vacío en pozo es una técnica de remediación de aguas subterráneas contaminadas por compuestos orgánicos volátiles (Miller y Roote, 1997; Fountain 1998).

El proceso, que es una extensión de la técnica de rociado con aire o aireación, conlleva la creación de una célula de circulación de agua subterránea en el entorno de un pozo que ha de tener un revestimiento doble con dos intervalos filtrantes, superior e inferior, hidráulicamente aislados pero en el mismo tramo acuífero (figura 25). La zona filtrante inferior, a través de la que entra el agua, se sitúa en el fondo del acuífero contaminado o próxima a éste y la superior a través de la que se descarga el agua subterránea se instala junto a la superficie piezométrica o por encima de ésta.

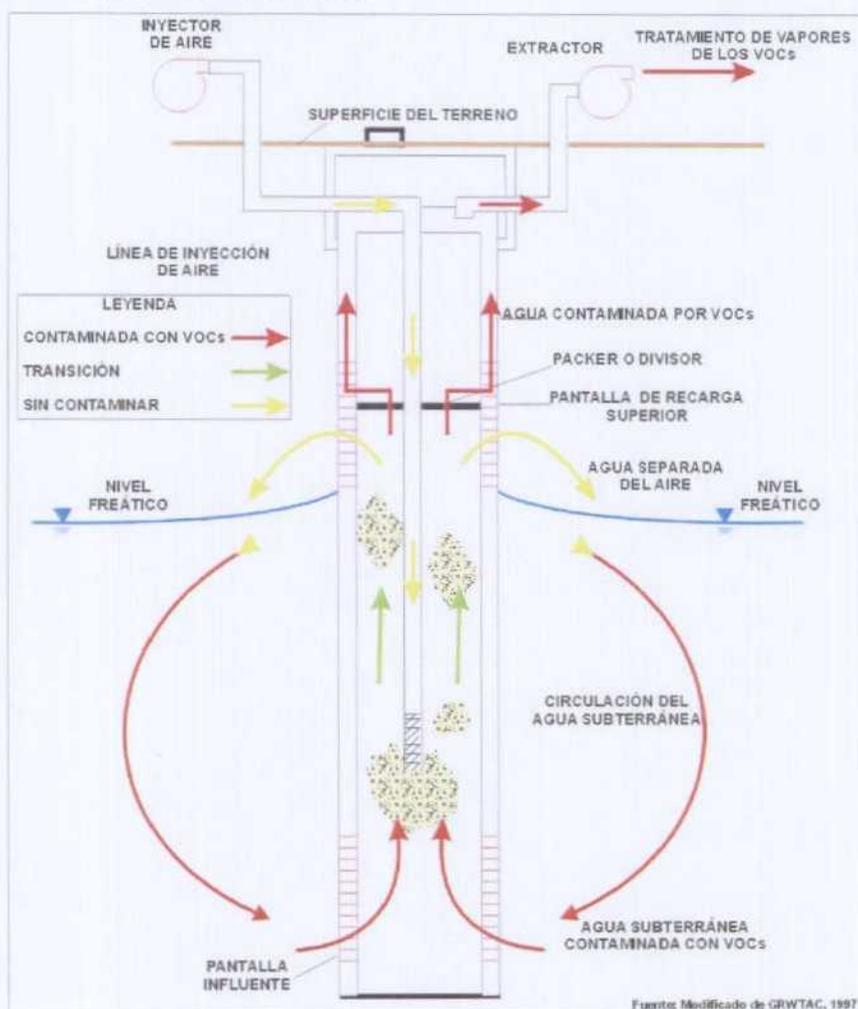


Figura 25: Funcionamiento general de un sistema separación por aire en pozo

El proceso consiste en la inyección de aire a través del revestimiento interior gracias a lo cual disminuye la densidad del agua subterránea lo que permite su ascenso a través del revestimiento exterior y constituye un sistema de bombeo por aire ascendente similar a los encontrados en los filtros de los acuarios. A través de este sistema los contaminantes volátiles orgánicos del agua subterránea se transfieren de la fase disuelta a la fase gaseosa por las burbujas de aire a través de un proceso de separación de aire. Los vapores contaminados pueden ser separados y tratados en la superficie (mediante un sistema similar a un SVE) o descargados en la zona no saturada a través de la zona filtrante superior para que sean degradados mediante biorremediación.

El agua subterránea liberada parcialmente de los contaminantes orgánicos volátiles sigue moviéndose hacia arriba dentro del revestimiento interior y es eventualmente descargada a través de la zona filtrante superior en la zona no saturada o en la parte superior de la zona saturada. Una vez el agua ha sido reintegrada al sistema fluye verticalmente hacia abajo en el acuífero y es recirculada hacia el pozo a través de la zona filtrante inferior reemplazando al agua que ha subido debido al gradiente de densidad.

Esta circulación del agua en el entorno del pozo crea un patrón o célula de circulación que permite la circulación continua del agua subterránea *in situ* a través del proceso de *stripping*. El agua, en la zona en la que se ha formado la célula, es recirculada rápidamente dentro del sistema hasta que la eliminación del contaminante alcanza los niveles deseados.

En este proceso los contaminantes que se encuentran disueltos en el agua subterránea son transferidos a la fase gaseosa cuyo tratamiento generalmente supone un gasto menor que el del agua subterránea, y ésta no es extraída del subsuelo sino que es recirculada dentro del pozo para facilitar una mayor eliminación de gases. Los gases pueden ser eliminados a través del propio pozo de separación o si es posible mediante su descarga en la zona no saturada para proceder a una biorremediación *in situ*.

Existen diversas modificaciones al sistema básico mediante la utilización de aditivos inyectados para mejorar la biorremediación.

La aplicación de esta técnica se ha llevado a cabo para la eliminación de compuestos halogenados orgánicos volátiles (como el TCE) y componentes o productos del petróleo (como BTEX) y se han propuesto modificaciones para la eliminación de COVs no halogenados, compuestos orgánicos semivolátiles, pesticidas y compuestos inorgánicos

Se necesita una caracterización hidrogeológica detallada para asegurar que las células de recirculación incluyen la totalidad de la zona contaminada y establecen el patrón de circulación deseado. Este patrón es esencial para que se verifique que alcanza el volumen completo que es necesario tratar y que las trayectorias de flujo llevan a cabo una captura eficaz de los contaminantes. Las heterogeneidades pueden limitar tanto el volumen que se trate en cada pozo como la cantidad de recirculación conseguida.

Una de sus principales ventajas es su eficaz rendimiento en función de los costes, ya que no requiere más que un único pozo para la extracción de los vapores y la recirculación del agua y puede eliminar COVs de manera continua del agua subterránea suprimiendo la manipulación del agua contaminada. Además el tratamiento y eliminación de los gases contaminados es más barato que el del agua contaminada y los contaminantes no son desplazados debido a la inyección de aire tanto como en el caso del rociado con aire. Los costes de operación y mantenimiento son relativamente bajos.

Es una técnica integradora, que permite la recirculación de productos químicos de ayuda a la remediación (surfactantes, catalizadores...) y que mejora la biorremediación de los hidrocarburos debido a la aireación y recirculación, pudiéndose utilizar los pozos para la adición de nutrientes y es fácil combinarla con un sistema de SVE.

Su aplicación no necesita del movimiento de componentes del subsuelo, está diseñada para un funcionamiento continuado con escaso mantenimiento y no necesita de componentes complicados y además su eficacia se basa en que acelera la restauración por la eliminación del producto en fase libre en la franja capilar y crea un flujo vertical y horizontal que permite el tratamiento de las capas de baja permeabilidad.

Como limitaciones de la técnica se pueden señalar que, como todas las técnicas que implican la volatilización y no utilizan calentamiento, se limita a aquellos contaminantes con una presión de vapor adecuada, la mayoría de los disolventes clorados son suficientemente volátiles, sin embargo los PCB (bifenilos policlorados) y la mayor parte de los HAP (hidrocarburos poliaromáticos) no son lo suficientemente volátiles para utilizar esta técnica. Incluso para los compuestos volátiles sólo se consigue tratar los contaminantes disueltos. Por tanto una zona con NAPLs tratada únicamente mediante esta técnica sólo eliminaría los contaminantes en la pluma de disolución produciendo una disolución lenta del resto del contaminante en el agua limpia. El proceso puede ser de larga duración y requiere la circulación de grandes volúmenes de agua.

También existe la posibilidad de formación de precipitados químicos que colmaten las rejillas y por tanto limiten la circulación del agua, la limitación para su uso en acuíferos someros y de poca potencia debido al espacio necesario entre las dos rejillas, la posibilidad de extensión de la pluma contaminante debido a una construcción deficiente y la posible movilización de contaminantes debido a las descargas de agua en la zona no saturada y consiguiente adición de contaminantes a las aguas subterráneas.

Existe un grupo de técnicas que implican el lavado ("Flushing Technologies") de un fluido a través de la zona contaminada que pueden emplear la dilución, el desplazamiento o la destrucción química (Fountain, 1998) y en general la instalación de sistemas de inyección y extracción (ITRC, 2000 a) para el posterior tratamiento de los productos recuperados si los hay.

Las primeras, de dilución, implican aumentar la solubilidad del contaminante mediante el uso de aditivos químicos (surfactantes y/o cosolventes) o mediante el aumento de temperatura. Una vez conseguido se recupera el contaminante con el agua con técnicas convencionales de bombeo y tratamiento posterior ("pump and treat") que se verán en el apartado de tratamientos físicos y químicos *ex situ*.

Las técnicas que llevan a un desplazamiento físico (movilización) del NAPL reducen las fuerzas capilares mediante el descenso de la tensión interfacial entre el contaminante y el agua utilizando surfactantes, cosolventes o calor inducido mediante diversos mecanismos. Estas fuerzas, limitantes del movimiento del NAPL, disminuyen y presentan menores tensiones interfaciales y por tanto se incrementa la movilidad. Posteriormente se recupera el NAPL con agua en pozos de extracción.

Las técnicas de lavado para la destrucción de los componentes de los NAPLs implican o bien oxidación o bien reducción del contaminante. La mayoría de compuestos, como la mayoría de las sustancias estables en contacto con el

aire, son bastante resistentes a la oxidación en condiciones naturales, por lo que las técnicas de oxidación han de incluir la adición de fuertes oxidantes en el subsuelo. La mayoría de estos compuestos (entre ellos los disolventes clorados) se degradarán mejor mediante reducción, que generalmente necesita de un compuesto reductor en forma sólida pero no siempre.

Se exponen en los siguientes subapartados algunas de las más significativas técnicas, por su efectividad y amplia difusión, incluidas en este amplio grupo.

6.2.4. Lavado con Cosolventes o Alcoholes

Este proceso consiste en la inyección de una mezcla de agua y uno o más solventes en la zona contaminada para eliminar el NAPL por disolución y/o movilización. Si el disolvente es añadido en concentraciones relativamente pequeñas se le llama cosolvente, en grandes concentraciones se conoce como inundación por disolvente ("solvent flood") y debido a que normalmente como disolventes se utilizan alcoholes el proceso se denomina inundación por alcohol ("alcohol flood") (Fountain, 1998).

La adición de cosolventes o alcoholes como técnica para eliminación de compuestos orgánicos se fundamenta en la tendencia de algunos alcoholes a sufrir una partición significativa hacia el NAPL y por tanto a la posibilidad de manipular la densidad de aquel *in situ* mediante la selección apropiada del cosolvente (ITRC, 2000 a).

La importancia relativa de los procesos de dilución y movilización depende de los disolventes utilizados y sus concentraciones. Si se utiliza una mezcla de agua y cosolvente con la suficiente concentración de éste para incrementar de manera notable la solubilidad del NAPL, el proceso se basará en la disolución. Si, en cambio, se elige un sistema que rebaje la tensión interfacial entre el NAPL y el agua, el mecanismo dominante será la movilización.

El modelo típico de aplicación consiste en una batería de sondeos de inyección y otra de sondeos de extracción, con un gran espectro de configuraciones posibles. Si se utiliza un sistema de disolución la recuperación en los pozos de extracción será como fase disuelta en el agua, si el sistema se basa en la movilización el contaminante es físicamente conducido a los pozos de recuperación y extraído como fase separada, aunque siempre existirá un porcentaje de contaminante en disolución en función de sus componentes. En ambos casos el efluente, con agua, disolvente y contaminantes, debe ser tratado mediante otras técnicas.

La técnica, fisicoquímicamente, está basada en el aumento de la solubilidad de los compuestos hidrófobos orgánicos como resultado de la adición de un disolvente al agua y la reducción de la tensión interfacial que acompaña a ésta.

La solubilidad en el agua de cualquier compuesto orgánico hidrófobo aumenta a medida que un alcohol u otro disolvente soluble en agua es añadido al sistema. El incremento de la solubilidad produce de forma paralela un descenso en la sorción (Rao *et al.*, 1985 en Fountain, 1998). Si el cosolvente o cosolventes seleccionados son miscibles con el NAPL en una determinada concentración, entonces el agua, el NAPL y el cosolvente formarán una única fase. La tensión interfacial entre el agua y el NAPL disminuirá a medida que aumenta la solubilidad, tendiendo a cero como en un sistema de fluidos miscibles.

Esta base química para el uso de los cosolventes es bien conocida y la facilidad de los disolventes, tales como alcoholes de cadena corta (metanol, etanol, propanol), para aumentar la solubilidad de los compuestos orgánicos hidrófobos en el agua ha sido demostrada en numerosos trabajos.

La mayoría de los componentes comunes de los NAPLs son solubles en mezclas de algún alcohol y agua, aunque existen algunos que no lo son, y se puede llegar a incrementar la solubilidad del compuesto hasta multiplicarla por mil dependiendo del contaminante y la mezcla de disolventes elegida.

Existen trabajos específicos acerca de la base química para el aumento de la solubilidad mediante cosolventes y diagramas de fases para varios sistemas importantes y sus interpretaciones.

En los trabajos realizados mediante esta técnica se ha demostrado que su aplicación ofrece la posibilidad de eliminación de NAPL mediante disolución y/o movilización, pero no se ha conseguido su eliminación completa, lo que parece indicar que es mejor para NAPLs fácilmente solubles en agua (como disolventes clorados). No obstante se trata de una técnica bastante desarrollada que ha demostrado ser efectiva con diferentes contaminantes, que necesita de diseños específicos para cada contaminante y contexto hidrogeológico (Fountain, 1998; ITRC, 2000 a).

Su efectividad depende de la capacidad de la mezcla para disolver el contaminante, no todos los NAPLs son fácilmente solubles en disolventes comunes, sin embargo la solubilidad específica de ciertos NAPLs puede ser probada en laboratorio. El alcance de la disolución y de la remoción (desorción) en suelos meteorizados se puede evaluar también en muestras en laboratorio, así la efectividad química de los trabajos a realizar puede ser predicha previamente a la actuación en el campo.

Las concentraciones inyectadas en el medio dependen del contexto y del contaminante, así un alcohol inyectado en una concentración baja (1,5% en volumen) necesita ocupar un número elevado de poros para conseguir una remediación significativa. Esta técnica es la llamada inundación por cosolventes y se debe a que la mayor parte de los componentes del sistema son el agua y el contaminante. Si se inyecta en mayores cantidades (70-95%) se denomina inundación por alcohol debido a que el agua y el alcohol son los componentes principales del sistema y se necesita la ocupación de menor cantidad de poros para que se movilice el contaminante.

Para que estas técnicas de inundación sean efectivas, el volumen de terreno contaminado completo debe ser lavado con la disolución de tratamiento por lo que también se presentan limitaciones hidráulicas, siendo más efectivas en zonas con permeabilidad moderada o elevada. Como los alcoholes son generalmente menos densos que el agua, la inundación mediante grandes concentraciones puede producir problemas al pasar estos por encima de las aguas subterráneas sin cumplir su cometido. Estos problemas se pueden reducir mediante inyección en gradiente del cosolvente.

También se puede producir disminución de la efectividad de la extracción por la heterogeneidad de los acuíferos, a medida que la heterogeneidad aumenta algunas áreas quedan menos "limpias" y necesitan mayor volumen y tiempo de

tratamiento que un sistema homogéneo, así como con la presencia de materia orgánica que puede adsorber y retener los reactivos empleados.

La disminución de la tensión interfacial inicial producida por la adición de disolventes presenta el riesgo de movilización del NAPL si éste se encuentra colgado sobre una unidad impermeable, más allá de los límites de ésta debido a una presión de entrada elevada. La disminución de la tensión interfacial que reduce las fuerzas capilares y la presión de entrada pueden habilitar al NAPL para introducirse en un acuitardo y migrar verticalmente hacia abajo a zonas limpias previamente. Esta reducción depende del sistema de lavado y compuestos utilizados y el riesgo depende del contexto hidrogeológico, y en particular de la integridad del acuitardo. Los riesgos deben ser evaluados en cada situación particular.

6.2.5. Lavado con Surfactantes

El término surfactante (Nevada Division of Water Planning, 1999) es una contracción de *agente activo de superficie* ("surface active agent").

El uso de esta técnica implica la inyección de una disolución de agua y surfactante en la zona de origen del NAPL y su eliminación mediante la combinación de disolución y desplazamiento. La importancia relativa de la disolución y el desplazamiento puede ser controlada mediante la formulación de la disolución, que puede contener más de un surfactante y puede incluir el uso combinado de cosolventes (Fountain, 1998; ITRC, 2000 a) o sales, normalmente NaCl, añadidos para mejorar el comportamiento de esta fase, e incluso puede emplearse un polímero o espuma para el control de movilidad. La disolución recuperada de agua, surfactante, contaminantes y otros aditivos ha de ser tratada y los surfactantes pueden ser reciclados como en el caso expuesto en el apartado anterior.

Un sistema típico incluye una batería de pozos de inyección y otra de extracción, y como en el caso del lavado con cosolventes se pueden utilizar diversas configuraciones.

Químicamente (Fountain, 1998) los surfactantes son sustancias comunes usadas como ingredientes de los jabones y detergentes que presentan dos propiedades principales para las técnicas de remediación:

- Capacidad para disminuir la tensión interfacial;
- Capacidad para incrementar la solubilidad de compuestos orgánicos hidrófobos.

Ambas propiedades son consecuencia de que las moléculas de los surfactantes tienen un grupo o parte hidrófoba (oléofila) y otra hidrófila (figura 26) y como resultado, cuando el agua con surfactante y el NAPL entran en contacto, las moléculas de surfactante se colocan en la interfase entre ambos con su extremo polar hacia el agua y su extremo no polar hacia el NAPL, esto disminuye la tensión interfacial entre los dos fluidos inmiscibles, produciendo la movilización del contaminante como fase libre o aumentando su solubilidad y por tanto su movimiento con el agua (ITRC, 2000 a).

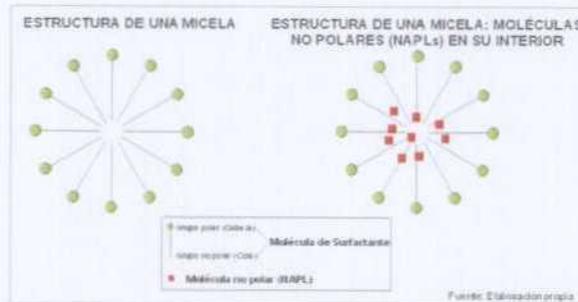


Figura 26: Estructura de las micelas formadas por las moléculas de surfactantes en presencia de una fase acuosa (agua) y otra no acuosa (NAPL)

Cuando el surfactante se encuentra en concentración suficiente (*concentración micelar crítica*) sus moléculas de surfactante forman agregados orientados llamados *micelas*, las cuales se disponen en el agua con sus extremos polares hacia el exterior y los no polares hacia el interior quedando la parte interior de la micela como no polar, lo que permite a éstas incorporar moléculas no polares en su interior produciendo un incremento aparente de su solubilidad, este proceso se denomina *solubilización*.

Una vez que el compuesto ha sido solubilizado es transportado como si se tratase de una fase disuelta normal. Las disoluciones micelares aparecen como fase disuelta en el agua o como fase separada llamada *microemulsión de fase media*, que contienen de manera aproximada el mismo volumen de surfactante y contaminante.

La solubilización que se produce depende del contaminante, el surfactante, la salinidad y la concentración del surfactante. Se han descrito incrementos de la solubilidad de cinco órdenes de magnitud y solubilidades de hasta cientos de miles de mg/L para componentes comunes de los NAPLs densos (Baran *et al.*, 1994, en Fountain, 1998).

La selección del surfactante adecuado requiere tener en cuenta la actuación, toxicidad, biodegradabilidad y sorción de éste. Se han publicado trabajos de identificación de sistemas de surfactantes con propiedades adecuadas para producir solubilización de un amplio rango de compuestos de interés ambiental. La tendencia en la actualidad es a utilizar surfactantes de tipo aniónico, con un grupo funcional cargado negativamente (como el sulfato o el sulfonato). Su carga negativa proporciona una adsorción muy baja mientras que los surfactantes con un grupo funcional positivo (catiónicos) presentan una sorción elevada e incluso, en presencia de arcillas, hay problemas con aquellos surfactantes sin grupos cargados.

Los surfactantes aniónicos generalmente necesitan de la adición de cationes o el uso de cosurfactantes para producir la solubilización requerida. Se sabe, a través de trabajos de extracción de crudo, que la adición de cationes reduce la solubilidad del surfactante llevándolo al interior del NAPL. A medida que aumenta la salinidad, la partición en el NAPL aumenta y la solubilización de éste en el agua aumenta. En el momento en que la partición es similar entre el agua y el NAPL la solubilización llega a su máximo. Próximo a este punto, llamado *salinidad óptima*, se puede formar la tercera fase llamada *fase media*, o *microemulsión de fase media*, que tiene densidad intermedia entre el NAPL y el agua. Se puede usar un surfactante no iónico para obtener el mismo

resultado, y se pueden añadir cosolventes para optimizar el comportamiento de la fase y controlar la aparición de fases viscosas no deseadas.

La tensión interfacial entre el NAPL y el agua decrece a medida que la solubilización aumenta, llegando a disminuir hasta cuatro órdenes de magnitud en condiciones de salinidad óptima. Dado que las fuerzas capilares se reducen con el descenso de la tensión interfacial, los sistemas de surfactantes también pueden inducir la movilidad del NAPL, lo que ayuda en la recuperación al aumentar el flujo hacia los pozos de recuperación, pero puede suponer un riesgo de expansión de la contaminación si se permite que el contaminante llegue a capas inferiores previamente no contaminadas por las altas presiones de desplazamiento que aumentan directamente con la tensión interfacial. Debido al aumento de solubilidad por los surfactantes los procesos de extracción son menos eficaces y más costosos que la separación a partir de agua sin éstos.

Se pueden utilizar agentes de control de la movilidad para mejorar la efectividad en medios heterogéneos. En trabajos de extracción de petróleo es común el uso de polímeros añadidos a los surfactantes para incrementar la eficacia del "barrido". Estos polímeros (como la *goma de xantano* o *goma xantana* que es un aditivo de grado alimenticio de los más comunes) se añaden en bajas proporciones (algunos miles de mg/L) y producen un fluido no newtoniano, cuya viscosidad cambia con las condiciones de flujo. En formaciones de elevada permeabilidad el polímero hace que el fluido aumente su viscosidad ralentizando el flujo, y por el contrario en formaciones de baja permeabilidad las condiciones de elevado rozamiento producen una menor viscosidad, así las tasas de flujo relativas en las zonas de baja y alta permeabilidad aproximadamente se igualan.

Se ha demostrado que los surfactantes pueden eliminar de manera rápida los contaminantes de zonas con NAPLs, incluso llegando en algunos casos al 90% del total en tiempos reducidos, aunque por regla general no se han llevado a cabo estudios durante tiempo suficiente para saber el alcance real de su efectividad, si bien la persistencia de algún componente indica que posiblemente siempre quedará algo de NAPL residual que no obstante puede ser mínimo. Es una técnica ampliamente estudiada junto con la anterior ya que en muchos casos son procesos complementarios y sus efectos son similares como también lo son sus ventajas y limitaciones (Fountain, 1998; ITRC, 2000 a).

Las limitaciones vienen impuestas por la existencia de formaciones de baja permeabilidad, heterogeneidades y contaminantes insolubles. Las primeras pueden necesitar de un elevado tiempo de tratamiento y puede no ser práctico hacer circular el volumen requerido de solución de surfactante, excesivamente alto, a través de formaciones de muy baja permeabilidad (arcillas y unidades ricas en arcillas con conductividades por debajo de 10^{-4} cm/s). Las heterogeneidades hacen que algunas porciones de la zona tratada reciban más volumen de disolución que otras, lo que hace necesario un mayor tiempo de tratamiento que para medios homogéneos. Su efecto puede ser minimizado mediante el uso de agentes de control de la movilidad (polímeros o espuma).

El tiempo necesario para el tratamiento puede estimarse mediante caracterización hidrogeológica convencional, y además se puede modelizar el

comportamiento de una inundación por surfactantes (Freeze *et al.*, 1994, en Fountain, 1998).

El riesgo de movimiento vertical del NAPL se debe evaluar individualmente en cada contexto según las características de las capas confinantes y la presencia de acuíferos para abastecimientos de agua situados a mayores profundidades que puedan verse afectados. Se están evaluando en trabajos en la actualidad sistemas de surfactantes de densidad neutra que minimicen este riesgo mediante la creación de una disolución de flotabilidad neutral.

6.2.6. Inyección de vapor o separación dinámica subterránea (“Steam Injection”, “Dynamic Underground Stripping”)

Las técnicas convencionales de recuperación tienen una validez limitada en el caso de que los contaminantes sean NAPLs debido a que éstos tienden a ser relativamente inmóviles y a quedar adsorbidos en los suelos o las matrices de las rocas del subsuelo. Mediante la aplicación de técnicas o procesos térmicos se puede mejorar esto de tres maneras (CRA, 1999, 2000):

- Haciendo que el NAPL sea más móvil;
- Aumentando su solubilidad en el agua;
- Haciendo que se evapore.

Dentro de este grupo de técnicas que se basan en procesos térmicos se encuentra la inyección de vapor, originalmente desarrollada para su utilización en la industria del petróleo para la mejora en la recuperación de crudos de los reservorios mediante la disminución de su viscosidad. No obstante su aplicación a la recuperación de sitios contaminados difiere notablemente de la anterior (Davis, 1998; Fountain, 1999; CRA, 1999, 2000).

La inyección de vapor se puede llevar a cabo por encima del nivel freático (figura 27 a) o por debajo de éste con los mismos principios básicos para ambas situaciones. Al inyectar el vapor, éste inicialmente calentará el sondeo y la formación existente en el entorno de la zona de inyección, el vapor se condensará a medida que el calor latente de vaporización del agua se transfiere del vapor al sondeo y al medio poroso por donde penetra en la formación. Al inyectarse más vapor, el agua caliente se mueve hacia el interior de la formación empujando el agua existente dentro de ésta (que se encuentra a temperatura ambiente) más lejos en su interior. En el momento en el que el medio poroso en el punto de inyección del vapor ha absorbido suficiente calor para llegar a la temperatura del vapor inyectado el vapor mismo entra en el medio empujando al agua fría y la acumulación de vapor condensado por delante de él.

Según se van aproximando estos fluidos a la zona en la que está el contaminante volátil en saturaciones mayores que la residual éste es desplazado. Primero entra en contacto con el agua fría, después con el agua caliente y finalmente con el vapor. El agua fría lavará los contaminantes móviles de los poros (contaminante que supera la saturación residual), el agua caliente provoca una reducción de la viscosidad del contaminante haciendo más fácil su desplazamiento por las fuerzas viscosas y puede reducir la contaminación residual y en el momento en que el frente de avance del vapor alcanza el área contaminada ya no es posible recuperar más contaminante mediante las fuerzas viscosas. En este momento la recuperación se consigue mediante volatilización, evaporación y/o destilación por vapor de los contaminantes volátiles o semivolátiles.

Por tanto cuando se inyecta vapor en un medio poroso se pueden desarrollar tres zonas: la zona de vapor, la zona de temperatura variable y la zona de temperatura ambiente (figura 27b), en las que las concentraciones relativas de contaminante son diferentes. Así en la zona próxima a la inyección del vapor la temperatura es la del vapor, aunque un poco más allá puede ser menor debido a la pérdida de calor hacia los materiales superiores e inferiores, pero si la inyección de vapor es suficiente el porcentaje de pérdida de calor no será elevado y se puede considerar la zona como isoterma. En esta zona se produce la destilación y la separación por vapor como mecanismos principales de recuperación y éstos procesos hacen que en el frente de avance del vapor se forme una acumulación de contaminantes. A continuación se sitúa la zona de temperatura variable, en la que los procesos que tienen lugar son la condensación del vapor y la evaporación de los contaminantes. La interfase entre ambas, si el gradiente de temperatura en la zona de vapor no es significativo, es en esencia la zona en la que se localiza la condensación de vapor. En el frente de esta segunda zona se produce la acumulación de contaminantes debida al desplazamiento por las fuerzas viscosas seguida por el agua caliente. La zona más alejada de la inyección es la zona de

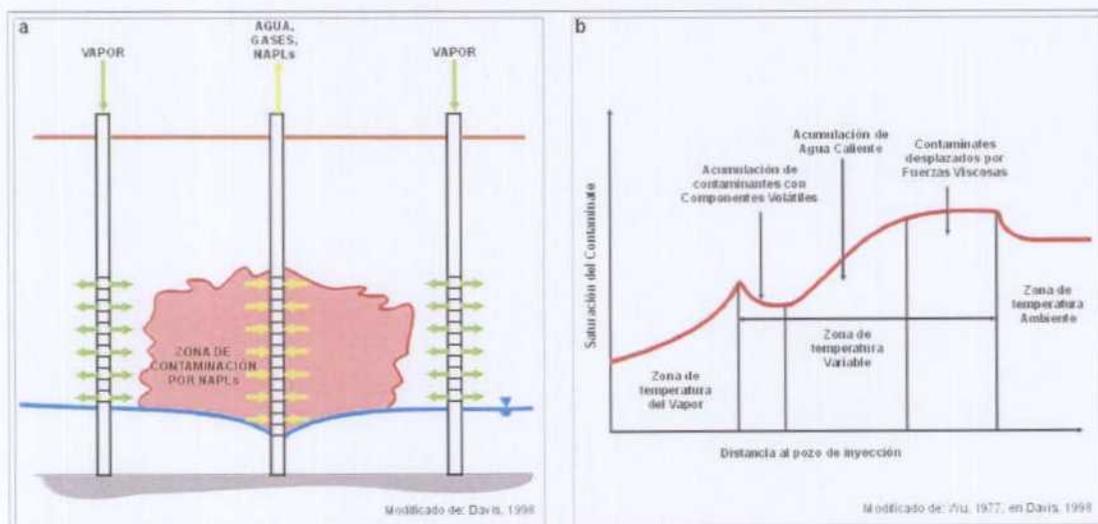


Figura 27: Funcionamiento general de la remediación mediante inyección de vapor en la zona contaminada por NAPLS

temperatura ambiente, saturada en agua y contaminante previamente movilizado.

La cantidad de saturación residual que queda tras el lavado por agua fría y caliente depende de las propiedades capilares del medio poroso, las propiedades interfaciales del contaminante y del gradiente de presión en el agua que causa el desplazamiento. La textura del suelo es importante en la cantidad de saturación residual que existirá. Se ha observado que el aumento de temperatura reduce la saturación residual.

Los contaminantes residuales son evaporados por el frente del vapor aumentando la saturación del contaminante en esta zona y añadiéndola a la acumulación de contaminante. La tasa de movimiento de la acumulación de contaminantes formada por procesos de evaporación y condensación es inversamente proporcional a la saturación existente aguas abajo y directamente proporcional a la volatilidad del compuesto.

Se ha demostrado en la práctica que se puede eliminar totalmente, excepto aquella parte adsorbida en las partículas sólidas, una fase líquida contaminante cuyo punto de ebullición sea menor que el del agua, y de manera teórica aquellos contaminantes cuyo punto de ebullición sea mayor que el del agua.

La recuperación de los contaminantes mediante la aplicación de este proceso se lleva a cabo mediante diversos mecanismos, que son:

- Desplazamiento físico causado por el propio agua subterránea en primer lugar, por el agua caliente condensada posteriormente y finalmente por el vapor mismo.
- Destilación por vapor (o codestilación) y desplazamiento de vapor (separación).

La destilación por vapor sucede cuando existe en el sistema un líquido inmisible en el agua, se alcanza el punto de ebullición de la mezcla cuando la presión de vapor de la mezcla se iguala a 1 atm, y debido a que ambos líquidos contribuyen a ésta el punto de ebullición se alcanza a temperaturas menores de 100 °C (Atkins, 1986, en Davis, 1998), por lo que compuestos con puntos de ebullición mayores que el agua pueden ser eliminados mediante este proceso (debido a que sufren un aumento de su presión de vapor lo que fomenta su volatilización). Depende de la composición, temperatura y presión del sistema.

La separación por vapor sucede a medida que el vapor inyectado barre los gases contaminantes hacia el frente de condensación permitiendo una volatilización mayor. La vaporización secuencial de un contaminante hace que la acumulación de contaminante que se recupera en primer momento esté enriquecida en los componentes más ligeros y volátiles (Weyland *et al.*, 1991, en Davis, 1998).

- Incremento de la desorción: debida al aumento de temperatura del sistema ya que para que se produzca esta desorción el contaminante necesita absorber calor.
- Atenuación natural o biorremediación intrínseca: que en principio debe de actuar sobre las cantidades residuales de contaminantes que permanezcan en el medio tras el proceso de vaporización, por lo que es necesario tener en cuenta los efectos del aumento de temperatura sobre los microorganismos del sistema.

La contribución relativa de la volatilización, condensación y desplazamiento dependerá de los contaminantes específicos, condiciones de la zona y parámetros de trabajo.

Una variante del proceso combina la inyección de vapor con el calentamiento eléctrico directo de las formaciones de grano fino. Dado que el vapor necesita un flujo suficiente de fluido para transmitir la energía necesaria para calentar la formación completa es menos efectivo en las formaciones de grano fino. El calentamiento eléctrico puede ser aplicado a estas formaciones para conducir a los contaminantes a las zonas con vapor. El uso del calentamiento eléctrico se describe en el apartado 6.2.7.

Los estudios en laboratorio y campo han demostrado que se trata de una técnica adecuada para la recuperación de contaminantes volátiles y semivolátiles, especialmente para los hidrocarburos del petróleo, que elimina grandes volúmenes en tiempos relativamente cortos, sin embargo es absolutamente necesario llevar a cabo una correcta caracterización para determinar la distribución vertical y horizontal del contaminante y las vías de flujo preferentes que puede utilizar el vapor inyectado. Esta información es crucial para el diseño de los sistemas de inyección y de recuperación de los contaminantes. Un diseño eficaz incluye la recirculación de los vapores una vez que estos han comenzado a ser recuperados.

La técnica, teóricamente, debe ser aplicable directamente a todo tipo de NAPLs en medios permeables, aunque un riesgo inherente al uso de vapor en zonas con DNAPLs es que los disolventes condensados en el frente de movimiento del vapor pueden ser más móviles que el NAPL original.

Las ventajas respecto a otros métodos de remediación incluyen la no necesidad de realizar excavaciones, la ausencia de introducción de contaminantes potenciales en el sistema y una remediación potencialmente mucho más rápida. No obstante como desventaja presenta la necesidad de unos gastos iniciales de instalación mayores que en los casos en los que no se necesita una inyección para la eliminación de los gases (como el SVE) que se puede compensar con la rapidez de este método y la mayor cantidad de semivolátiles que se pueden recuperar debido a las mayores temperaturas que se utilizan y se pueden recuperar formaciones de grano fino (arcillosas) por la mejora de los procesos de volatilización y desorción debidos a éstas. En los sistemas en los que la volatilidad de los contaminantes es baja, la volatilización se verá condicionada por la temperatura utilizada y consiguientemente el coste del procedimiento también se verá aumentado.

6.2.7. Calentamiento eléctrico

Se trata de un conjunto de técnicas principalmente aplicables a la remediación de la contaminación producida en la zona no saturada, pudiendo llevar a cabo el calentamiento mediante diferentes técnicas eléctricas. En cada caso se aplica energía eléctrica para calentar la zona y mediante el calor se aumenta la evaporación de los contaminantes lo que permite que el agua llegue a ebullición formando vapor. Los contaminantes son extraídos mediante la obtención de una fase gaseosa por volatilización e inducción térmica. Estas técnicas se combinan a menudo con SVE o inyección de vapor para la recuperación de los contaminantes. El NAPL puede llegar a volatilizarse si se

alcanza su punto de ebullición y se puede movilizar a medida que su temperatura aumenta.

A continuación se describe una de las técnicas correspondientes a este grupo, el calentamiento por resistencia eléctrica.

6.2.7.1. *Calentamiento por resistencia eléctrica*

Se realiza mediante la inserción de electrodos en el terreno y el paso de corriente alterna a través del agua y de la zona no saturada entre los electrodos para su calentamiento. El grado de calentamiento depende de la corriente aplicada y resistencia de las formaciones existentes. Los suelos y rocas de manera general suelen ser no conductores, por lo que la mayor parte de la corriente se mueve a través de la humedad y del agua. La corriente disminuye a medida que disminuye la humedad, y por tanto la conductividad.

Se trata de una técnica que consigue un calentamiento uniforme y rápido de la zona que se desea descontaminar, que puede funcionar meses o años y en la que el vapor que se extrae es producido *in situ*. Se ha demostrado que es buena para la eliminación de NAPLs en formaciones de grano fino, típicamente con un elevado contenido en humedad, de baja permeabilidad y heterogéneas. Se puede utilizar para la movilización de hidrocarburos pesados así como para potenciar la degradación mediante otras técnicas (biorremediación, hidrólisis). Una de las ventajas que ofrece es la posibilidad de ser usada por debajo de instalaciones que se encuentran en funcionamiento sin riesgo para éstas (Beyke, 2002).

Una variante de la técnica anterior es el *calentamiento de seis fases* (Six Phase Heating, patentada como marca comercial) que difiere de ésta en la aplicación de la corriente alterna, que se lleva a cabo mediante la colocación de seis electrodos en disposición hexagonal a cada uno de los cuales se lleva una de las seis fases en que se divide la corriente suministrada y un sondeo de extracción de vapores situado en el centro.

En principio su uso se restringe a la zona no saturada pero se puede utilizar en la contaminación de la zona saturada mediante el descenso inducido del nivel piezométrico. Es una técnica que fomenta la recuperación de DNAPLs e hidrocarburos pesados mediante la formación de vapor que rápidamente consigue su volatilización por encima y por debajo del nivel piezométrico y disminuye su viscosidad lo que incrementa su movilidad y posibilidad de recuperación.

Estas técnicas posibilitan la mejor la aplicación de otras técnicas de remediación como la extracción en fase dual, la biosucción, la aspersión de aire y la biorremediación entre otros.

6.2.8. Electrocínética

Esta técnica se basa en la movilización y migración inducida de los contaminantes a partir de la aplicación de un campo eléctrico directo a través de la zona contaminada (Fountain, 1998) siendo su principal objetivo la movilización de los contaminantes en formaciones de baja permeabilidad, preferentemente en la zona no saturada. El agua y los contaminantes migran en el subsuelo, siendo necesario que estos últimos sean eliminados o destruidos mediante técnicas complementarias.

Para llevar a cabo la remediación mediante electrocinética es necesario aplicar un potencial eléctrico a través de la zona contaminada a tratar con la introducción de electrodos en el terreno, que hace que el agua y los iones migren bajo la influencia del campo eléctrico.

Su escasa aplicación hasta la fecha se ha llevado a cabo en formaciones de sedimentos de grano fino.

Mediante la aplicación de este proceso no se destruyen los contaminantes, únicamente son movilizados y posteriormente deben ser recuperados, en los electrodos o combinando el proceso con otro tratamiento *in situ* de los contaminantes.

La remediación mediante electrocinética esta basada en la migración tanto del agua como de los iones en un campo eléctrico. El movimiento del agua bajo la influencia de un potencial eléctrico se denomina *electroósmosis* y el de los iones *electromigración*.

Se ha demostrado tanto en laboratorio como en estudios de campo que se puede conseguir una velocidad de migración adecuada para el agua con la aplicación de campos eléctricos razonables, aunque el movimiento de los NAPLs y de las moléculas no cargadas está peor definido. Los NAPLs habitualmente no son conductores eléctricos, sus moléculas no iónicas y por lo general no polares no es de esperar que migren en el interior de un campo eléctrico. Su migración se puede inducir por una combinación de la presión osmótica producida por el flujo del agua, cambios en la saturación relativa debida a la eliminación de agua y a la compactación de la formación debido a la desecación. Adicionalmente mediante los cambios sustanciales de temperaturas que generalmente se producen en la aplicación en campo se puede potenciar la evaporación de los NAPLs. Aún así los datos referentes a la migración de los NAPLs son todavía insuficientes.

Se ha demostrado la capacidad de inducir el flujo tanto del agua como de los iones mediante electrocinética, con excelentes resultados en diferentes estudios en campo en zonas en las que se sospechaba de la existencia de NAPLs. Dado que en éstos no se estableció el mecanismo de la migración ni la cantidad y distribución de los NAPLs antes de los ensayos, es difícil cuantificar el porcentaje de remediación obtenido.

Esta técnica en principio está diseñada para formaciones de grano fino en las que la conductividad es tan baja que es necesaria la inducción de flujos adecuados para que los líquidos puedan ser tratados mediante técnicas de lavado (ver apartados precedentes).

6.2.9. Vitrificación *in situ*

Se trata de la aplicación de calor al suelo (zona no saturada) hasta conseguir que alcance una temperatura que permita su fusión y vitrificación posterior del suelo por enfriamiento. Fue desarrollado originalmente como método de estabilización de suelos con contenidos en metales mediante la transformación de un suelo permeable en vidrio impermeable y en el caso de contaminación por NAPLs el calentamiento se convierte en un proceso termal de extracción-destrucción por la volatilización que se produce.

La vitrificación *in situ* calienta el terreno hasta una temperatura a la que el suelo se funde y a la cual los contaminantes orgánicos se descomponen térmicamente en caso de que no se hayan volatilizado previamente.

Se necesitan temperaturas superiores a 1100°C (incluso se puede llegar a temperaturas de más de 1700°C). A medida que el frente térmico avanza el suelo se va calentando de manera gradual, cuando se alcanza la temperatura de ebullición del agua la humedad se evapora y se produce una zona seca de alta permeabilidad en los márgenes del fundido. Como la mayor parte de los NAPLs tienen puntos de ebullición superiores al del agua, pero muy por debajo de la temperatura de necesaria para la fusión se producirá la evaporación en la zona seca. La permeabilidad de la fase gaseosa en la zona seca es mayor que en el suelo en condiciones normales debido a la reducción del contenido en agua, así esta zona proporciona una vía preferente para la migración de los vapores orgánicos. Si los compuestos orgánicos son retenidos dentro de la zona fundida pueden ser descompuestos por pirólisis (descomposición térmica en ambiente anóxico).

El proceso necesita de la inserción de electrodos en el área contaminada con un espaciado lo suficientemente cercano para que se produzca un calentamiento uniforme. La corriente eléctrica es pasada a través de la zona contaminada, en la que se produce su calentamiento resistivo, y se mantiene hasta que toda la zona es llevada a un estado de fusión y se deja enfriar. Se puede diseñar para su utilización en condiciones saturadas y no saturadas hasta una profundidad máxima de 10 m.

Se pueden utilizar, en la actualidad, dos configuraciones diferentes, fusión de arriba hacia abajo y de abajo hacia arriba (desarrollado por el U. S. DOE). En la segunda configuración los electrodos se llevan a la máxima profundidad de la contaminación y la vitrificación sucede en una serie de pasos desde la zona más profunda a la más somera a medida que se van retirando los electrodos, y mediante ella se trata de alcanzar profundidades mayores que con la primera.

Es una técnica poco utilizada hasta el momento presente en la remediación de acuíferos contaminados por NAPLs, aunque se ha demostrado que se puede conseguir la vitrificación de suelos mediante éste sistema, si bien no existen resultados controlados de destrucción de NAPLs, por lo que no se puede evaluar la eficacia en este sentido. Si las temperaturas de diseño se consiguen, como parece probable a partir de los trabajos con suelos con metales la destrucción o movilización extensiva de los NAPLs se debe lograr. Los productos resultantes, el grado de captura de los vapores y el control de la movilización de los vapores y del NAPL condensado (si existe) no han sido documentados hasta la fecha. El proceso de fusión queda limitado en profundidad (escasamente 10 m) para un fundido único y requiere que los fundidos que se produzcan sean conductivos, por lo que su aplicación en acuíferos profundos no es posible.

Pueden presentarse, en algún caso, problemas en las proximidades del nivel freático o por debajo de éste (como la liberación de gases tóxicos inesperados).

6.2.10. Oxidación química *in situ*

Las técnicas de oxidación química *in situ* implican la inyección de un compuesto oxidante en la zona con presencia de NAPL, que será destruido

mediante reacción química con el oxidante, cuyo sobrante es recuperado mediante el lavado con agua a través de la zona de tratamiento (Fountain, 1998; FRTR, 2003).

Los oxidantes más comunes utilizados son permanganato potásico (KMnO_4), peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y ozono (O_3).

Las reacciones que tienen lugar en este proceso son de tipo oxidación-reducción, esencialmente de intercambio de electrones entre las especies, que afectan al estado de oxidación (valencia) de las mismas, y como resultado sus enlaces de carbono quedan rotos por lo que los compuestos orgánicos quedan total o parcialmente destruidos y generalmente convertidos en compuestos menos peligrosos (ITRC, 2000 b La oxidación no es un proceso específico, así que todos aquellos compuestos presentes en el sistema que pueden ser oxidados por un determinado reactivo reaccionarán).

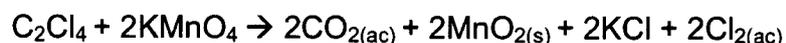
El proceso se basa en la capacidad de los oxidantes fuertes para destruir los compuestos orgánicos. Potencialmente todos los contaminantes orgánicos pueden ser oxidados a dióxido de carbono y agua bajo condiciones de oxidación lo suficientemente fuertes. La capacidad de un reactivo concreto, tal como el peróxido de hidrógeno o el permanganato potásico, para oxidar un NAPL concreto es fácilmente demostrable en laboratorio (ver ejemplos en Fountain, 1998).

Generalmente la adición del reactivo al sistema produce una reacción con el NAPL a partir de la cual se forman CO_2 y H_2O , además de cloro y otros derivados. El alcance de la reacción y los productos finales formados vienen dados por una combinación de los reactivos utilizados, los componentes del NAPL y el tiempo de contacto entre los compuestos.

A continuación se describen las bases de aplicación de las técnicas comunes de oxidación *in situ*, junto con sus características, posibilidades de aplicación y limitaciones.

El *permanganato potásico*, KMnO_4 , es capaz de oxidar una amplia variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos, entre ellos disolventes clorados, HAPs, compuestos fenólicos (incluyendo los creosoles) y cianuros. Su efectividad es mayor en aquellos compuestos que contienen enlaces de carbono dobles (alquenos) que aquellos con enlaces simples (alcanos).

Un ejemplo común, la oxidación del PCE, (C_2Cl_4), sería:



siendo los productos comunes que se obtienen CO_2 , Cl_2 , HCl y MnO_2 :

- CO_2 , mediante la combinación con agua forma carbonatos que disminuyen el pH del agua subterránea. Si la reacción es excesiva para la capacidad transportadora del agua se formará CO_2 vapor que disminuirá la permeabilidad de la matriz respecto del agua, lo que puede impedir continuar la inyección del KMnO_4 .
- Cl_2 , es un gas muy reactivo que puede formar ácido hipocloroso (HClO) e hipoclorito (OCl^-), oxidantes muy fuertes que a su vez pueden ser reducidos por la materia orgánica.
- HCl , si existen carbonatos puede ser neutralizado por éstos.

- MnO_2 , precipita revistiendo los granos de la matriz, lo que puede disminuir la permeabilidad e impedir la inyección del oxidante.

La oxidación se produce tanto en la fase libre como en la disuelta, en la zona no saturada y en la zona saturada, y su eficacia se puede ver afectada por parámetros ambientales tales como pH, temperatura, tiempo de contacto o reacción y concentración del oxidante. Debido a que el KMnO_4 es insoluble en compuestos orgánicos la reacción también dependerá de la tasa de disolución del NAPL y la masa de éste en la fase acuosa.

El rango de pH en el que la oxidación química *in situ* con permanganato potásico es eficaz es amplio pero son preferibles pH neutros entre 7 y 8. Se trata de un reactivo estable por lo que, al no ser peligroso, puede actuar durante largo tiempo en la zona en la que se utiliza (ITRC, 2001 b)

Mediante esta técnica se pueden obtener tratamientos rápidos, *in situ*, sin movilización de los contaminantes y debido a que el KMnO_4 en disolución es relativamente estable, se puede dejar en el medio hasta que el reactivo alcance zonas difíciles de tratar. Además, mediante el aumento de oxígeno disuelto se puede potenciar la biorremediación o el consumo microbiano aeróbico de los contaminantes.

Este proceso presenta varios inconvenientes, entre ellos la necesidad de disponer de tiempo suficiente para que la reacción se lleve a cabo, la posible formación de productos tóxicos debido a una oxidación incompleta por unas cantidades insuficientes de reactivo o catalizador, la posible existencia de compuestos que interfieran en la reacción (materia orgánica, hierro y/o manganeso) que consuman los reactivos o una mezcla inadecuada. Además, las cantidades necesarias de reactivo son muy elevadas, por lo que es necesaria una caracterización bien hecha que evite problemas y se debe de controlar la formación de CO_2 y MnO_2 que reduzcan la permeabilidad.

El *peróxido de hidrógeno*, H_2O_2 , utilizado en la oxidación química *in situ* para la remediación de contaminación por NAPLs, funciona como agente oxidante eficaz, aunque para conseguir la reducción de contaminante deseada en un tiempo razonable es necesario utilizar como catalizador un metal de transición, entre los que el hierro es el más comúnmente usado. Cuando éste se mezcla con el H_2O_2 la mezcla se conoce como *reactivo de Fenton* (U. S. DOE, 1999). La reacción de Fenton produce radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) mediante la reacción del peróxido de hidrógeno y el hierro ferroso (Fe^{+2}), que funcionan como agentes oxidantes muy potentes, eficaces y no específicos.

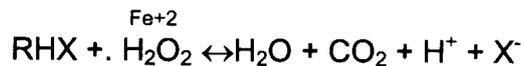


El hierro puede ser aportado a la reacción en forma de óxidos de hierro presentes en el terreno o a partir de una sal disuelta. Cuando los contaminantes orgánicos son desorbidos desde el suelo, o pasan a la fase acuosa, se produce la oxidación en el agua subterránea intersticial, en este momento se generan los radicales hidroxilo altamente reactivos y de vida corta que pueden degradar incluso contaminantes orgánicos persistentes.

Cuando se usa hierro como catalizador, durante la secuencia ideal de reacción el hierro ferroso (Fe^{+2}) es convertido a hierro férrico (Fe^{+3}) y mediante condiciones controladas e inducidas se puede regenerar el hierro ferroso por reacción con otra molécula de peróxido de hidrógeno.



Durante la oxidación de un contaminante ocurren muchas reacciones, pero como se muestra en la siguiente reacción de manera general el contaminante (RHX), el peróxido de hidrógeno y el hierro férrico (usado como catalizador) son consumidos para producir CO_2 y H_2O_2 . En esta reacción RHX representa un compuesto orgánico halogenado y X un haluro.



Las técnicas más avanzadas pueden enviar y distribuir los reactivos en el suelo y el agua subterránea lo que permite que la remediación de la contaminación por NAPLs (disolventes clorados) se produzca *in situ*. En el caso de los DNAPLs la oxidación se produce en la interfase entre la zona no saturada y el agua subterránea, los contaminantes orgánicos son desorbidos de las partículas sólidas y pasan al agua intersticial por lo que se suele usar un proceso de inyección para el peróxido de oxígeno y el catalizador y favorecer la reacción en el agua subterránea en la zona en que se encuentra la contaminación. Los productos finales de este proceso (para el caso de los DNAPLs) son CO_2 , H_2O e iones Cl^- , todos los cuales son inocuos.

La descontaminación mediante el uso de peróxido de hidrógeno se ha usado con éxito para la eliminación de disolventes clorados (TCE, PCE), compuestos para elaboración de municiones (TNT, RDX), pesticidas (clorofenoles, atrazina), residuos de petróleo (BTEX, HAP, TPH, MTBE, combustible diesel), conservantes de maderas (PCP, creosota) y compuestos variados como PCBs y fenólicos.

Son preferibles pH bajos con valores entre 2 y 4 pero el uso de reactivo de Fenton es eficaz casi hasta pH neutros, siendo además muy degradable en contacto con el suelo y el agua subterránea (ITRC, 2001 b).

En condiciones ideales esta técnica debería poder alcanzar la oxidación total *in situ* de ciertos compuestos (como TCE, PCE,...) sin formación de compuestos peligrosos. Puede ser utilizada tanto en la zona saturada como en la zona no saturada, se pueden obtener tiempos de reacción rápidos y altas eficacias con reducciones de concentraciones de contaminantes elevadas y por tanto tener una reducción de costes respecto a otras técnicas, siendo el proceso (diseño, construcción y operación) bastante simple. El exceso de oxidante no representa un problema debido a la rápida degradación del H_2O_2 , los productos de la reacción son inocuos, no se produce la movilización vertical de los contaminantes y dado que se aumenta el oxígeno disuelto se favorece la biorremediación y el consumo aeróbico microbiano de contaminantes.

Aunque se trata de una técnica de actuación rápida necesita disponer de tiempo suficiente para la eliminación total de los compuestos residuales que puedan suponer un peligro, y además es posible la formación de compuestos intermedios peligrosos debido al uso de cantidades insuficientes de oxidante o de catalizador, a la existencia de compuestos que consuman los reactivos o a una mezcla inadecuada del contaminante y el reactivo oxidante. Otra de las limitaciones que presenta es la elevada cantidad de reactivos necesarios. Además una caracterización insuficiente de la zona o el control inadecuado de

las operaciones puede producir efectos negativos, tales como el desarrollo de fuerzas explosivas por el exceso de presión de construcción (bajo la superficie).

La tercera técnica de oxidación química *in situ* se basa en la utilización del ozono, O₃, que es un alótropo del oxígeno, inestable en la naturaleza y que, debido a esto, sirve como agente oxidante agresivo (potencial de oxidación 2,1 voltios). Sin embargo, debido a su corta vida media (30 segundos en agua destilada a 20°C), el O₃ se debe producir en el lugar a tratar, lo que normalmente se lleva a cabo mediante el paso de aire desecado entre placas con cargas opuestas o tubos cargados, esta producción en el propio emplazamiento elimina los problemas de almacenamiento y de manipulación de otros oxidantes.

Generalmente se utiliza un sistema de aspersion de aire ("air sparging") para llevar el ozono bajo la superficie, una vez aquí el ozono puede oxidar los contaminantes orgánicos de dos maneras, mediante oxidación directa o por generación de radicales libres intermedios tales como hidroxilos (OH·). Éstos son oxidantes no selectivos que atacan rápidamente a los contaminantes (normalmente en menos de 10 segundos) y rompen los enlaces carbono-carbono.

El uso del ozono puede ayudar también en la biorremediación mediante la ruptura de compuestos complejos en compuestos más fácilmente biodegradables. Cuando el ozono se descompone se obtiene una fuente de oxígeno para las comunidades microbianas. Se debe tener un control cuidadoso de su uso si se quiere potenciar la biorremediación, ya que es también un agente esterilizante. Se pueden utilizar otros compuestos junto con él tales como peróxido de hidrógeno para la generación de radicales libres.

La oxidación química *in situ* mediante la adición de ozono es eficaz dentro del rango de los pH naturales del suelo (ITRC, 2001b).

Se trata de una técnica aplicable a un elevado número de contaminantes orgánicos entre los que se incluyen los típicamente resistentes a las técnicas convencionales de oxidación, es eficaz con hidrocarburos aromáticos, pesticidas, disolventes clorados y compuestos usados en la fabricación de explosivos.

Como limitaciones presenta la posibilidad de que el reactivo sea interceptado por compuestos con radicales libres, como los ácidos, y la necesidad de desecación para eliminar los iones metálicos y los aceites insolubles que puedan producir fallos en el equipo (ITRC, 2000 b).

En general la oxidación química *in situ*, en sus diversas variantes, necesita de la aplicación del reactivo a toda la zona con presencia de compuestos del NAPL, por lo que las zonas de baja permeabilidad y las heterogeneidades pueden limitar su efectividad al igual que sucede con las técnicas de enjuague o lavado. De manera específica debido a que la distancia a la que penetra un reactivo desde un pozo de inyección es función de la conductividad hidráulica, en zonas en las que existen variaciones de ésta puede ser necesario inyectar un elevado volumen de reactivo antes de que alcancen las zonas de menor permeabilidad. Si éstas contienen materia orgánica, en fase sólida o líquida, que reaccione con el reactivo, entonces serán necesarias cantidades adicionales de éste. La destrucción de cantidades elevadas de NAPL puede

verse limitada por el volumen de reactivo llevado hasta las acumulaciones de NAPL (Fountain, 1998).

6.3. Tratamientos biológicos *ex situ*

Los tratamientos biológicos *ex situ* generalmente requieren periodos de tiempo de aplicación de la técnica más cortos y se puede conseguir una mayor certidumbre sobre los resultados obtenidos y de la uniformidad del proceso debido a la posibilidad de controlar y mezclar de forma continua el agua subterránea. Sin embargo como desventaja esas técnicas requieren del bombeo del agua subterránea, lo cual conlleva unos costes adicionales, utilización de maquinaria especializada, necesidad de solicitud de permisos administrativos y la necesaria manipulación de los materiales (FRTR, 2003).

Las características generales de estas técnicas son similares a las descritas en el apartado dedicado a las técnicas de tratamiento biológico *in situ*. Dentro de este grupo se pueden destacar los biorreactores y los humedales construidos (artificiales).

6.4. Tratamientos físicos y/o químicos *ex situ*

Los tratamientos físicos y/o químicos *ex situ* por regla general son procesos de menor duración temporal que los realizados *in situ* y con unos resultados más fácilmente demostrables pero implican la necesidad de instalaciones de bombeo, más complejas, y la necesaria manipulación de los materiales o sustancias que han de ser tratadas (FRTR, 2003).

De acuerdo con la Oficina de Innovación Tecnológica de la USEPA (Sánchez Pachón, 2002), los tratamientos para la remediación o restauración de las aguas subterráneas son por sí mismos todos *in situ* por lo que en este apartado incluiremos únicamente el procedimiento clásico de bombeo y tratamiento ("pump and treat") ya que éste implica la extracción del agua subterránea que será tratada en superficie y posteriormente reinyectada en el acuífero del que procede o usada para otros fines, y los sistemas de extracción de vapor del suelo que en muchos casos son complementarios a aquellos analizados en el apartado dedicado a los tratamientos físicos y químicos *in situ* que originan fases gaseosas de contaminantes que han de ser extraídas posteriormente.

6.4.1. Bombeo y tratamiento

Se trata de la técnica más extendida en la remediación de zonas contaminadas por NAPLs. Aunque se sabe que la restauración de un acuífero con este tipo de contaminación mediante el bombeo y tratamiento puede llevar décadas o incluso siglos, puede servir además de cómo técnica de remediación propiamente dicha como técnica de contención eficaz de la pluma contaminante en fase disuelta (Fountain, 1998; Rosino Rosino *et al.*, 1998).

La técnica de bombeo y tratamiento (figura 28) es pues una técnica básica que en muchos casos se aplica como complemento de técnicas más complejas que permiten la separación de fases pero que no aplican una remediación real a la contaminación.

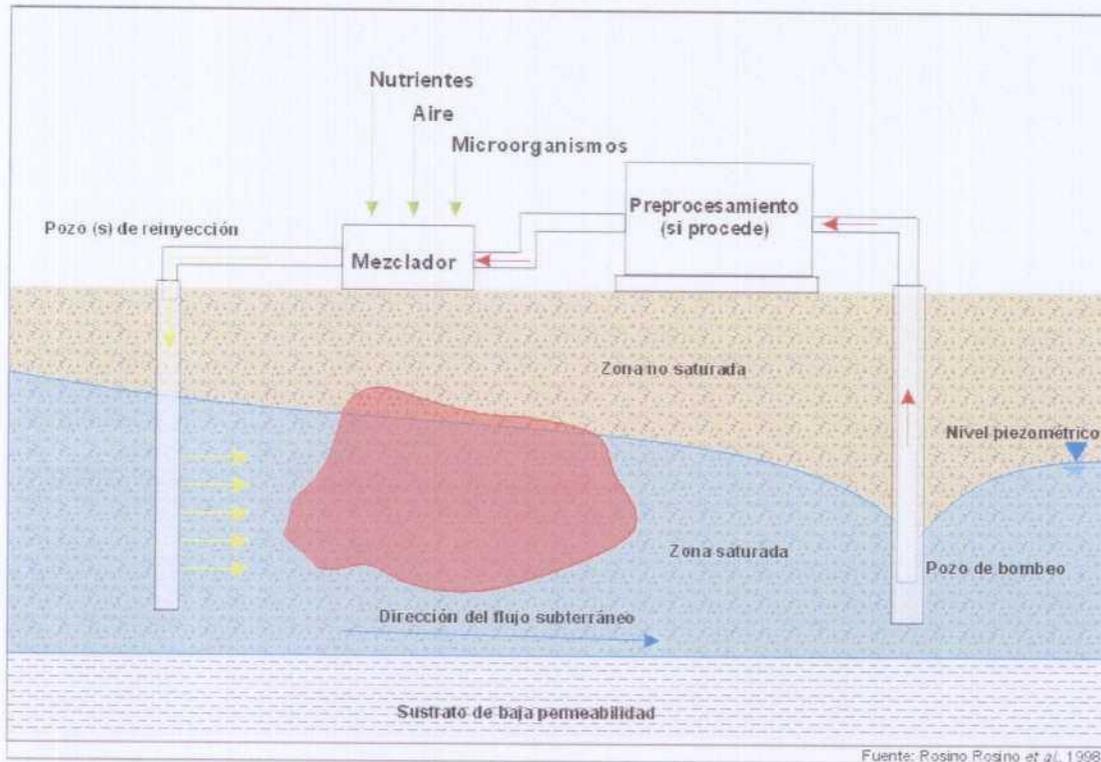


Figura 28: Esquema de funcionamiento general de un sistema de bombeo y tratamiento ("pump and treat") para la remediación de la contaminación producida por NAPLs

El bombeo (Rosino Rosino *et al.*, 1998) se puede realizar a partir de:

- Excavación de zanjas, limitada únicamente a acuíferos someros.
- Perforación de sondeos, empleados para la contención y/o eliminación de la contaminación en acuíferos de mayor profundidad.

La extracción de los contaminantes por bombeo (Rosino Rosino *et al.*, 1998), aparte de otros sistemas de control como separadores ("skimmers") y controladores, puede ser llevada a cabo mediante:

- Extracción total de los fluidos, mediante una única instalación de bombeo.
- Extracción separada del NAPL y del agua subterránea mediante sistemas de doble bombeo (bombas de doble diafragma y bombas de membrana o "bladder") para la extracción de hidrocarburos.

Los factores o parámetros que se deben tener en cuenta de forma general al utilizar este tipo de técnicas son la química de los contaminantes, las características del medio subsuperficial y su funcionamiento hidráulico y la posibilidad de posteriores actuaciones que se puedan llevar a cabo para finalizar la remediación. La tabla 13 ofrece un resumen de los aspectos a tener en cuenta en estos casos.

Su mayor limitación es el tiempo de aplicación necesario para alcanzar unos niveles químicos aceptables para las sustancias contaminantes existentes en el agua.

Tabla 13: Aspectos a tener en cuenta en la aplicación de las técnicas de bombeo (Rosino Rosino et al., 1998)

Factores principales	Tipología	Sistema	Parámetros
Naturaleza del contaminante	Tipo de bombeo	Simple Doble	Elementos en disolución y/o dispersión Hidrófugos ligeros
	Tipo de obra	Zanjas	Entre 3 y 6 m
Pozos		Profundidades mayores	
Características del medio y funcionamiento hidráulico	Características de las obras	Revestimiento, empaque de gravas, acondicionamiento	Agresividad del contaminante
	Número de obras	Número reducido	Poca extensión de la pluma contaminante, escasa velocidad de avance, permeabilidad media-alta, modelización sencilla
		Número elevado	Gran extensión de la pluma contaminante, elevada velocidad de avance, permeabilidad baja, posibilidad de afección a otros recursos, modelización compleja
	Volumen a tratar	Evacuación	Volumen reducido, alta peligrosidad
Tratamiento sobre el terreno		Disponibilidad de tecnología, eliminación de gran parte del contaminante	

6.4.2. Extracción de vapor del suelo y técnicas derivadas

La extracción de gases del suelo ("soil vapor extraction", SVE) implica el bombeo del aire del subsuelo mediante de bombas de vacío que separen el aire en los pozos, que puede, o no, ser inyectado en otros pozos y éstos pueden ser tanto verticales como horizontales. El proceso se aplica en la zona no saturada y se puede rebajar la profundidad del nivel freático mediante bombeos para aumentar la profundidad de aplicación. La combinación de bombeos de agua y aire se denomina extracción multifásica ("multi-phase extraction", MPE). Se trata de una técnica comúnmente empleada en combinación con la aspersión de aire siendo una variante la que implica la circulación de aire dentro de un mismo pozo. Ambos procesos se pueden combinar para el tratamiento de la zona saturada y la no saturada de forma simultánea (apartados 6.2.2. y 6.2.3.).

Esta técnica puede ser mejorada mediante el calentamiento del suelo para incrementar la volatilidad los contaminantes (apartado 6.2.7.) y por estimulación de la degradación aerobia mediante la circulación del oxígeno y por elevadas temperaturas, así que se puede aumentar la biodegradación de los contaminantes durante la aplicación del SVE y del rociado con aire. Para ello emplean la inyección de aire o de oxígeno. El gas recuperado mediante estas técnicas ha de ser tratado para eliminar o destruir los contaminantes orgánicos.

El SVE se basa físicamente en la volatilización de los contaminantes ya sea desde el propio NAPL o desde el agua cuando se trata de una fase disuelta. La cantidad de contaminante que se volatilizará en condiciones de equilibrio se puede calcular a partir de la presión de vapor para equilibrio entre el líquido orgánico puro, o de la constante de la Ley de Henry para equilibrio entre el contaminante disuelto en agua y el aire. La transferencia de masas de una fase gaseosa puede estar limitada cinéticamente, así que la verdadera transferencia de masas puede ser en cierto modo más lenta que la calculada mediante modelos de equilibrio.

El rendimiento de los sistemas de SVE es función de la volatilidad de los contaminantes y del flujo de vapor. El volumen de aire que puede ser movido a través de una zona determinada es función de la permeabilidad del suelo, la saturación en agua y la heterogeneidad del sitio, así en suelos de baja permeabilidad puede ser difícil conseguir tasas de flujo de vapor adecuadas.

Igualmente en suelos con elevado contenido en agua la permeabilidad al aire es baja y por tanto el SVE es menos eficaz. Las heterogeneidades pueden ser problemáticas tanto por las bajas tasas de flujo como por la desviación del flujo por las capas impermeables. Los pozos horizontales o zanjas pueden ofrecer en algunos casos mejores flujos que los pozos verticales. La combinación de modelos numéricos con una caracterización del sitio cuidadosa puede ser utilizada para evaluar los efectos de las heterogeneidades y determinar el espaciado óptimo de los pozos o la configuración de inyección/extracción. Suelen ser necesarios ensayos piloto en campo para obtener la información acerca del flujo de aire necesario para un sistema SVE, en particular en sistemas heterogéneos.

6.4.2.1. SVE con incremento térmico

La adición de calor, que se puede llevar a cabo mediante diferentes sistemas, puede aumentar la efectividad del SVE de dos formas:

- Incrementando la presión de vapor de los contaminantes;
- Incrementando el transporte por el vapor mediante la vaporización (ebullición) del agua del suelo.

La presión de vapor de todos los compuestos aumenta al aumentar la temperatura, y por tanto la transferencia de contaminantes a la fase gaseosa también aumenta con la temperatura. La aplicación del SVE se puede extender a los compuestos semivolátiles mediante la aplicación de calor. Los beneficios de los incrementos de la presión de vapor se pueden alcanzar mediante cualquier forma de calentamiento del suelo (mediante resistencias, radio frecuencias o vapor)

Un segundo beneficio del incremento térmico se deriva del transporte de masas debido a la vaporización del agua del suelo. El flujo de aire a través de suelos de baja permeabilidad (arcillas y limos) suele ser generalmente demasiado lento para la utilización del SVE. Si estas unidades de baja permeabilidad son calentadas hasta que el agua del suelo se vaporiza el flujo resultante de vapores calientes desde las unidades de grano fino puede incrementar la movilidad de los contaminantes.

Finalmente si se eleva la temperatura lo suficiente para volatilizar el NAPL, los propios vapores del contaminante pueden ser eliminados del suelo.

6.4.2.2. SVE con biodegradación

El oxígeno es uno de los principales aceptores de electrones en la biodegradación, así que el SVE o cualquier proceso que implique flujo de oxígeno a través del suelo contaminado tiene la posibilidad de aumentar la tasa o extensión de biodegradación aerobia, y esta es a menudo un factor importante en la remediación mediante SVE de sitios con hidrocarburos del petróleo (BTEX).

Se han desarrollado diferentes variaciones del SVE para mejorar dicha biodegradación. La bioventilación es una técnica muy usada en la que un flujo de aire es proporcionado de manera primaria para estimular la biodegradación, no para eliminar los contaminantes como fase volátil. Los volúmenes de aire y tasa de flujo necesarios son mucho menores que con el SVE. Presenta como ventaja que los gases producidos no tienen que ser recogidos y tratados.

Los componentes altamente halogenados de algunos DNAPLs generalmente no se degradan en condiciones aerobias, por lo que no es esperable que se produzca un aumento significativo de biodegradación con un SVE no mejorado. Además los componentes del NAPL no suelen ser bioaccesibles cuando están en el NAPL, generalmente tienen que estar en estado disuelto antes de poder ser degradados por los microorganismos. La combinación de inyección de oxígeno y un compuesto orgánico que actúe como donante de electrones (incluidos metano, fenol y tolueno) ha demostrado su potencialidad en la degradación de compuestos clorados.

El SVE ha demostrado su efectividad para la eliminación rápida y relativamente barata de contaminantes volátiles en la zona no saturada. Se considera que es una técnica aplicable a aquellos compuestos cuya presión de vapor se encuentra por encima de 0,5 mm y la constante adimensional de la Ley de Henry por encima de 0,01. Su efectividad disminuye con bajas permeabilidades y con humedades del suelo elevadas. Las heterogeneidades pueden provocar una ralentización de la limpieza, así que se debe tener cuidado en zonas heterogéneas para que el total de la zona contaminada sea *barrida*.

El calentamiento por medios eléctricos, electromagnéticos o vapor puede aumentar las presiones de vapor y hacer que la técnica sea válida para compuestos con menor volatilidad. Si el calentamiento es suficiente, los disolventes clorados (DNAPLs) pueden ser totalmente volatilizados y eliminados mediante SVE.

Se trata de una técnica empleada en la zona no saturada, que puede necesitar de un descenso inducido del nivel freático para aumentar su profundidad de aplicación aunque esto conlleva un riesgo de movilización del NAPL si la presión de entrada necesaria para que el NAPL penetre en una capa saturada en agua es superada por la presión capilar, que es igual a la diferencia entre la presión del agua en un punto dado y la presión sobre el NAPL y esta diferencia es generalmente igual a la altura de la acumulación de NAPL (DNAPL) por la diferencia de densidad entre el agua y el NAPL, si se disminuye la presión de agua por bombeo el aumento resultante en la presión capilar puede llevar al NAPL a migrar. Tanto la distribución del NAPL como el contexto hidrogeológico se deben de considerar antes de disminuir el nivel freático.

Las heterogeneidades que restringen el flujo a través de zonas de grano fino y pueden canalizar el flujo pueden dominar los niveles de limpieza finales y el tiempo de tratamiento.

6.5. Contención física

Las técnicas de contención (Fountain, 1998) o medidas de contención generalmente se llevan a cabo para prevenir o reducir de manera significativa la migración de los contaminantes en el suelo y en el agua subterránea. Se trata de una medida necesaria en el caso de que los materiales contaminados deban ser enterrados o mantenidos en el sitio como sucede si no es posible la excavación y eliminación de los contaminantes debido a los riesgos potenciales y/o a que los costes sean imposibles de asumir (FRTR, 2003).

Su mayor ventaja es que previenen la migración futura de las plumas de contaminantes y permiten la reducción de éstos en lugares en los que su origen

es indeterminado, inaccesible o donde se están desarrollando acciones de remediación a largo plazo.

Al contrario que las técnicas *ex situ* estas medidas no necesitan de la excavación de los suelos contaminados que las hace más complejas en muchos sentidos. Sin embargo estos tratamientos necesitan de revisiones periódicas para evitar fugas, estancamiento de líquidos y corrosión y además los pozos de control asociados a ellos han de ser muestreados periódicamente.

Aquí se incluyen las *barreras físicas y biológicas* y las *inyecciones profundas en pozos*.

Una zona contaminada por NAPLs presenta dos tipos de origen de la contaminación, el volumen que contiene realmente un líquido en fase no acuosa y la pluma de contaminante disuelto. Ésta última se forma a medida que el flujo del agua subterránea supera al NAPL quedando el agua contaminada a medida que los componentes del NAPL se disuelven en ella. Dependiendo del tamaño de la fuente y del flujo del agua subterránea el tamaño de la pluma variará pudiendo ser mucho mayor que la fuente. Dado que varias técnicas han mostrado la posibilidad de tratamiento de las plumas de fases disueltas, la contención de los focos de NAPL restantes puede permitir la remediación del resto de la zona. El problema de delimitación de la extensión de la contaminación por NAPL es sumamente importante en el caso de considerar la contención.

La presencia de un NAPL implica varios problemas para las técnicas de contención. Cualquier infiltración de una acumulación de NAPL durante la instalación del sistema de contención puede suponer la movilización del NAPL, posibilitando el movimiento hacia abajo a zonas previamente libres de contaminación. Además, si el nivel del agua subterránea se ve afectado por la instalación del sistema se ha de tener cuidado en que éste no induzca la movilización del NAPL.

Existen varias técnicas de contención, diseñadas no para evitar el movimiento o la destrucción del NAPL sino para prevenir que sus componentes migren. Entre las técnicas comunes se encuentran el uso de pantallas de lechada de bentonita y pilotajes de planchas ("sheet pilings") y técnicas innovadoras como barreras criogénicas y otras ("grouting").

7. Glosario.

Advección: proceso mediante el cual los solutos son transportados en el interior del volumen del fluido en movimiento.

Agente quelante: son compuestos orgánicos que extraen ciertos iones disueltos en el agua incorporándolos a su estructura. También se llaman agentes secuestrantes.

Alótropo: forma diferente de un mismo elemento químico, en el caso del ozono éste es un alótropo, O₃, del oxígeno, O₂.

Bifenilos Policlorados (PCBs): Grupo de compuestos químicos industriales, sintéticos y tóxicos que se utilizaban en la elaboración de pinturas y transformadores eléctricos que son químicamente inertes y no biodegradables. Frecuentemente se encuentran en residuos industriales y subsecuentemente en las aguas superficiales y subterráneas. Se trata de mezclas de hasta 209 compuestos clorados individuales (congéneres), de aspecto líquido aceitoso o sólido incoloro o amarillo claro sin olor ni sabor, aunque en las mezclas comerciales se puede detectar un olor debido a otras sustancias cloradas que acompañen a la mezcla. Como consecuencia de su perdurabilidad tienden a acumularse en el medio ambiente. En los arroyos y ríos tienden a acumularse en los sedimentos a los que se adhieren y pueden potencialmente permanecer unidos de manera indefinida. Aunque se hallan prohibidos en muchos países continúan siendo un problema de contaminación y apareciendo en los seres vivos.

BTEX: acrónimo que se refiere a Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xilenos, compuestos orgánicos volátiles (COVs) que se encuentran en hidrocarburos del petróleo como la gasolina y otros contaminantes comunes.

Coefficiente de movilidad: es un término usado en la industria petrolera para hacer referencia a la relación entre la viscosidad del NAPL y el agua. En un encharcamiento por agua es la relación entre la movilidad del fluido desplazante (permeabilidad relativa dividida entre la viscosidad del agua) dividida por la movilidad del fluido desplazado (permeabilidad relativa dividida entre la viscosidad del NAPL). Los coeficientes mayores de uno favorecen el flujo del agua y los menores el flujo y la recuperación de los NAPLs.

Coefficiente de partición: relación de concentraciones de equilibrio de un soluto a ambos lados de la interfase.

Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs): Compuestos orgánicos que pueden ser aislados de la fase acuosa mediante la introducción (purga) de un gas inerte, tal como helio, en la muestra de agua y analizada mediante cromatografía de gases. Muchos COVs son sustancias hechas por el hombre utilizados y producidos en la manufactura de pinturas, adhesivos, productos del petróleo, farmacéuticos y refrigerantes. A menudo son componentes de combustibles, disolventes, fluidos hidráulicos, disolventes de pinturas y agentes de limpieza en seco usados de forma habitual en entornos urbanos. La contaminación por COVs del agua subterránea es una preocupación para la salud humana ya que muchos son tóxicos y carcinógenos conocidos o potenciales (Nevada Division of Water Planning, 1999)

Contención hidráulica: modificación de los gradientes hidráulicos, generalmente mediante el bombeo de agua subterránea, inyección de fluidos y/ utilización de barreras de contención para controlar (contener) el movimiento de los contaminantes en la zona saturada.

Cosolvente: sustancia química no surfactante que actúa como solubilizador o movilizado de un líquido en fase no acuosa. Ejemplos comunes incluyen etanol, tert-butanol y etilen glicol. Generalmente los cosolventes son miscibles con el agua.

Coefficiente de distribución: cantidad de soluto absorbida por unidad de peso del sólido dividida por la cantidad disuelta por unidad de volumen de agua.

Constante de la Ley de Henry: es la relación de equilibrio entre la presión parcial de un fluido en el aire y la concentración del compuesto en el agua a una temperatura de referencia. En ocasiones se la denomina coeficiente de partición entre el aire y el agua.

Densidad aparente: es el cociente entre la masa desecada en horno de una muestra entre su volumen en campo.

Dispersión (dispersión hidrodinámica): propagación y mezcla de los constituyentes químicos del agua debida a la difusión y mezcla producida por las variaciones microscópicas de la densidad y la velocidad dentro de los poros y entre ellos.

Dren francés o dren ciego: dren subterráneo en el que se omite la tubería, en cuyo caso la parte inferior de la zanja queda completamente rellena de material filtrante. En estos drenes el material que ocupa el centro de la zanja es piedra gruesa.

Emulsión: dispersión de un líquido en otro no miscible con él.

Fluoroforos: (colorantes fluorescentes) generalmente se trata de hidrocarburos poliaromáticos o heterociclos.

Foco de NAPLs: es la porción del subsuelo en la que se encuentran líquidos inmiscibles (en fase libre o como NAPL residual) ya sea por encima o por debajo del nivel freático.

Fuerzas capilares: son fuerzas interfaciales entre fases fluidas inmiscibles que ofrecen como resultado la diferencia de presiones entre ambas.

Grado alimenticio: Significa que puede tener contacto accidental con alimentos, sin ser contaminante.

Hidrocarburos Aromáticos/Hidrocarburos Poliaromáticos (HAP, o PAHs en su denominación en inglés): los hidrocarburos aromáticos policíclicos o HAPs son una clase de moléculas orgánicas muy estables compuestas únicamente de C y H. Se trata de moléculas planas con cada C rodeado de tres átomos de manera muy parecida al grafito. Estas moléculas son altamente cancerígenas pero también muy comunes. Se trata de un grupo de más de 100 compuestos químicos diferentes que se forman durante la combustión incompleta del carbón, petróleo, gas, basuras u otras sustancias orgánicas. Normalmente se encuentran como una mezcla de dos o más de estos compuestos (como el hollín). Algunos de ellos son manufacturados. Los HAPs puros normalmente son sólidos incoloros, blancos o de colores amarillos

verdosos pálidos. Se encuentran en la brea de carbón, petróleo crudo y brea de tejados, aunque algunos son usados en medicina para preparar colorantes, plásticos y pesticidas. Algunas características que presentan son: [1] Llegan al aire sobre todo como emanaciones de volcanes, incendios forestales, combustión de carbón y gases de vehículos; [2] Pueden estar en el aire adheridos a partículas de polvo; [3] Algunas de sus partículas se pueden evaporar rápidamente hacia el aire desde el agua superficial o del suelo; [4] Se pueden descomponer por reacción con la luz solar y otras sustancias químicas en el aire en un periodo de días o semanas; [5] Llegan al agua por vertidos industriales o de plantas de tratamiento o mediante emisiones de motores marinos; [6] La mayoría no son fácilmente solubles en agua, se adhieren a partículas sólidas y se depositan en los fondos de los lagos o ríos; [7] Se pueden degradar por los microorganismos en suelos o agua en semanas o meses; [8] En los suelos tienden a adherirse fuertemente a las partículas, y algunos se mueven desde los suelos a las aguas subterráneas; [9] Los contenidos de las planas o animales pueden ser mucho mayores que los de las aguas y suelos donde viven indicando una tendencia a la bioacumulación.

Hidrófobo o hidrofóbico: que por sus propiedades o composición no se favorece el contacto con el agua.

Humectabilidad: tendencia de un fluido a ser atraído sobre una superficie respecto de otro fluido.

Ley de Raoult: relación entre la presión de vapor ideal y la concentración relativa de un compuesto químico con su presión de vapor sobre la disolución, $P_A = X_A \cdot P_A^0$ en donde P_A es la presión de vapor de la disolución, X_A es la fracción molar del solvente y P_A^0 es la presión de vapor del solvente puro. Se puede emplear de manera similar para estimar la solubilidad efectiva de los componentes de un NAPL en una mezcla de NAPL basándose en sus fracciones molares.

Micelas: estructuras poliméricas de asociación formadas en los surfactantes dentro de una fase acuosa que pueden llevar en su interior contaminantes no polares (NAPLs).

Partición: condición de equilibrio químico en la que la concentración de una sustancia química se encuentra distribuida entre dos fases diferentes según el coeficiente de partición, que es la relación entre la concentración que presenta en cada una de las fases.

Permeabilidad intrínseca (k): propiedad del medio independiente del líquido o del campo de potenciales que indica la facilidad con que el medio puede transmitir un líquido bajo un gradiente hidráulico o potencial.

Permeabilidad relativa (K_r): es la permeabilidad de un medio para un fluido específico en relación a la permeabilidad intrínseca ($k_r \leq k$) en un medio que contenga más de una fase fluida (aire y agua, NAPL, gas y agua...).

Pilotajes de planchas ("sheet pilings"): producto siderúrgico con bordes diseñado para enclavamiento o entrapado usado normalmente en la construcción de tanques o barreras en las riberas de los ríos (CAP S.A., 2003).

Presión límite de entrada: es la presión capilar que debe superar un fluido no humectante para penetrar en un medio saturado en agua. Se denomina también presión de desplazamiento de entrada.

Presión de vapor: es la presión parcial ejercida por el vapor (gas) de un líquido o sustancia sólida en condiciones de equilibrio. Una medida de la volatilidad química, la presión de vapor es usada para calcular los coeficientes de partición entre el aire y el agua (constantes de la Ley de Henry) y las constantes de las tasas de volatilización.

Reactivo: sustancia utilizada para provocar una reacción, y en especial para detectar la presencia de alguna otra sustancia. El reactivo de Fenton ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$) se utiliza para la obtención de un oxidante fuerte (radicales $\text{OH}\cdot$) capaz de destruir o hidrolizar muchos compuestos orgánicos siguiendo la reacción: $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}\cdot + \text{OH}^-$.

Retardo: movimiento de un soluto en un medio geológico a una velocidad menor a la del agua subterránea como consecuencia de los procesos de sorción y otros de eliminación del soluto. Mediante el factor de retardo se puede calcular la velocidad del soluto, multiplicándolo por la velocidad media del flujo del agua subterránea.

Saturación: es la relación entre el volumen de un único fluido en los poros y el volumen de poros expresado como porcentaje y aplicado al agua, NAPL o gas por separado. La suma de las saturaciones de todos los fluidos en un volumen de poros es del 100 %.

Saturación residual: fracción del espacio total de los poros del medio ocupada por un NAPL debido a que las fuerzas capilares son mayores que las fuerzas viscosas. Saturación por debajo de la cual el drenaje del fluido no ocurrirá.

Solubilidad efectiva: solubilidad acuosa teórica de un constituyente orgánico en el agua subterránea que se encuentra en equilibrio químico con un NAPL mezclado (un NAPL compuesto por diversas sustancias químicas). Para una sustancia orgánica determinada se puede estimar multiplicando su fracción molar en la mezcla del NAPL por su solubilidad en fase pura.

Surfactante: sustancia útil para disminuir la tensión superficial del agua, útil para eliminar o dispersar aceites o residuos aceitosos. La mayoría de los detergentes son surfactantes. Se trata de compuestos que, en pequeñas cantidades, afectan de manera importante a las características del sistema. En un sistema bifásico, por ejemplo líquido-sólido, un surfactante se encontrará en la interfase. Generalmente, un surfactante consta de una cola hidrofóbica y de una cabeza hidrofílica.

Tensión interfacial: es la fuerza de la película de separación entre dos fluidos inmiscibles (interfase) medida en unidades de fuerza por unidades de longitud (por ejemplo dinas /cm, N/cm...).

8. Bibliografía.

- Atkins, P. W., 1986. *Physical Chemistry*. Tercera Edición, W. H. Freeman and Company, Nueva York.
- ATSDR, 2003. *ToxFAQs™*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, EEUU. http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_toxfaqs.html
- Baran, J. R. J., Pope, G. A., Wade, W. H., Weerasoorlyya, V. y Yapa, A., 1994. *Microemulsion formation with Chlorinated Hydrocarbons of Differing Polarity*. *Environmental Science and Technology*, 28, No. 7, 1361-1365.
- Bermejo Carbonell, J. L.; Sauck, W. y Atekwana, E., 2001. *Aplicaciones geofísicas en el descubrimiento de plumas de contaminación en acuíferos superficiales*. En Ballester Rodríguez, A.; Grima Olmedo, J.; López Geta, J.A. y Rodríguez Hernández, L. (eds.), 2001. *Investigación, gestión y recuperación de acuíferos contaminados*. 13-21.
- Beyke, G., 2002. *Electrical resistance heating for in-situ remediation of soil and groundwater*. En: United States Environmental Protection Agency Technology Innovation Office, *In situ treatment of groundwater contaminated with non-aqueous phase liquid contamination: Fundamentals and case studies*. Internet Seminar. http://www.clu-in.org/studio/napl_121002/agenda.cfm
- BOC, 1999. *LEY 1/1999, de 29 de enero, de Residuos de Canarias*. Boletín Oficial de Canarias núm 1999/016, 1570-1583. <http://www.canarias.es/boc/index.html>
- BOCM, 2003. *Ley 5/2003, de 20 de marzo de Residuos de la Comunidad de Madrid*. Boletín Oficial de la Comunidad de Madrid núm. 76, 4-24. <http://www.madrid.org/staticFiles/PDFSBoletin/20030331/i.pdf>
- BOE, 1998. *Ley 10/1998, de 21 de abril, de Residuos*. Boletín Oficial del Estado núm. 96, 13372-13384. <http://www.boe.es/boe/dias/1998-04-22/pdfs/A13372-13384.pdf>
- BOE, 2001. *Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas*. Boletín Oficial del Estado núm. 176, 26791-26817. <http://www.boe.es/boe/dias/2001-07-24/pdfs/A26791-26817.pdf>
- BOE, 2002. *Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación*. Boletín Oficial del Estado núm. 157, 23910 - 23927. <http://www.boe.es/boe/dias/2002-07-02/pdfs/A23910-23927.pdf>
- BOE, 2003 a. *Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano*. Boletín Oficial del Estado núm. 45, 7228-7245. <http://www.boe.es/boe/dias/2003-02-21/pdfs/A07228-07245.pdf>
- BOE, 2003 b. *Real Decreto 606/2003, de 23 de mayo, por el que se modifica el Real Decreto 849/1986, de 11 de abril, por el que se aprueba el Reglamento del Dominio Público Hidráulico, que desarrolla los Títulos preliminar, I, IV, V, VI y VIII de la Ley 29/1985, de 2 de agosto, de Aguas*. Boletín Oficial del Estado núm. 135, 22071-22096. <http://www.boe.es/boe/dias/2003-06-06/pdfs/A22071-22096.pdf>

- CAP S.A., 2003. *Glosario de términos siderúrgicos*. 24 pp. http://www.cap.cl/docs/glosario_esp.pdf
- Cherry, J. A, y Feenstra, S., 1991. Identification of DNAPL Sites: An Eleven-Point Approach. Borrador en "*Dense Immiscible Phase Liquid Contaminants in Porous Media*" short course notes. Waterloo Centre for Ground Water Research, Kitchener, Ontario.
- CMST, 2003. *Characterization and monitoring of non-aqueous phase liquids*. http://www.cmst.org/Projects/TSB/0A3_Rossabi.pdf
- Costanza, J., y Davis, W. M., 2000. *Rapid Detection of Volatile Organic Compounds in the Subsurface by Membrane Introduction into a Direct Sampling Ion Trap Mass Spectrometer*, Field Anal. Chem. and Tech. Vol. 4, 246-54.
- Cohen y Mercer, 1993. *DNAPL site evaluation*. Lewis Publishers. Chelsea Michigan. 384 pp.
- CRA, 1999. *In Situ Thermal Treatment. Part 1: Steam Injection and Microwave Heating*. Innovative Technology Group, Vol 1, No. 9, 2 pp. http://www.craworld.com/pdf/1999-12_In-SituThermalTreatmentI.pdf
- CRA, 2000. *In Situ Thermal Treatment. Part 2: Six Phase Soil Heating*. Innovative Technology Group, Vol 1, No. 9, 2 pp. http://www.craworld.com/pdf/2000-01_In-SituThermalTreatmentII.pdf
- Davis, E. L., 1998. *Steam Injection for Soil and Aquifer Remediation*. U. S. Environmetam Protection Agency. Ground Water Issue, EPA/540/S-97/505. 16pp. <http://www.epa.gov/tio/tsp/download/steamini.pdf>
- DOCE, 1975 a. *Directiva 75/439/CEE del Consejo, de 16 de junio de 1975, relativa a la gestión de aceites usados*. Diario Oficial nº L 194 de 25/07/1975, 23-25. http://europa.eu.int/smartapi/cgi/sga_doc?smartapi!celexapi!prod!CELEXnumdoc&lg=ES&numdoc=31975L0439&model=guichett
- DOCE, 1975 b. *Directiva 75/442/CEE del Consejo, de 15 de julio de 1975, relativa a los residuos*. Diario Oficial nº L 194 de 25/07/1975, 39-41. http://europa.eu.int/smartapi/cgi/sga_doc?smartapi!celexapi!prod!CELEXnumdoc&lg=ES&numdoc=31975L0442&model=guichett
- DOCE, 1976. *Directiva 76/464/CEE del Consejo, de 4 de mayo de 1976, relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la Comunidad*. Diario Oficial nº L 129 de 18/05/1976, 23-29. http://europa.eu.int/smartapi/cgi/sga_doc?smartapi!celexapi!prod!CELEXnumdoc&lg=ES&numdoc=31976L0464&model=guichett
- DOCE, 1980. *Directiva 80/68/CEE del Consejo, de 17 de diciembre de 1979, relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas*. Diario Oficial nº L 020 de 26/01/1980, 43-48.
- DOCE, 1987. *Directiva 87/101/CEE del Consejo de 22 de diciembre de 1986 por la que se modifica la Directiva 75/439/CEE relativa a la gestión de aceites usados*. Diario Oficial nº L 042 de 12/02/1987, 43-47.

- DOCE, 1991 a. *Directiva 91/156/CEE del Consejo de 18 de marzo de 1991 por la que se modifica la Directiva 75/442/CEE relativa a los residuos*. Diario Oficial nº L 078 de 26/03/1991, 32-37.
- DOCE, 1991 b. *Directiva 91/689/CEE del Consejo, de 12 de diciembre de 1991, relativa a los residuos peligrosos*. Diario Oficial nº L 377 de 31/12/1991. 20-27.
http://europa.eu.int/smartapi/cgi/sga_doc?smartapi!celexapi!prod!CELEXnumdoc&lg=ES&numdoc=31991L0689&model=guichett
- DOCE, 1996 a. *Directiva 96/59/CE del Consejo, de 16 de septiembre de 1996 relativa a la eliminación de los policlorobifenilos y de los policloroterfenilos (PCB/PCT)*. Diario Oficial nº L 243 de 24/09/1996. 31-35.
http://europa.eu.int/smartapi/cgi/sga_doc?smartapi!celexapi!prod!CELEXnumdoc&lg=ES&numdoc=31996L0059&model=guichett
- DOCE, 1996 b. *Directiva 96/61/CE del Consejo, de 24 de septiembre de 1996 relativa a la prevención y control integrados de la contaminación (PCB/PCT)*. Diario Oficial nº L 257 de 10/10/1996. 26-40.
http://europa.eu.int/smartapi/cgi/sga_doc?smartapi!celexapi!prod!CELEXnumdoc&lg=ES&numdoc=31996L0061&model=guichett
- DOCE, 1996 c. *Directiva 96/82/CE del Consejo, de 9 de diciembre de 1996, relativa al control de los riesgos inherentes a los accidentes graves en que intervengan sustancias peligrosas*. Diario Oficial nº L 010 de 14/01/1997. 13-33.
http://europa.eu.int/smartapi/cgi/sga_doc?smartapi!celexapi!prod!CELEXnumdoc&lg=ES&numdoc=31996L0082&model=guichett
- DOCE, 1998. *Directiva 98/83/CE del Consejo, de 3 de noviembre, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano*. Diario Oficial nº L 330, 32-54. http://europa.eu.int/eur-lex/pri/es/oj/dat/1998/l_330/l_33019981205es00320054
- DOCE, 1999. *Directiva 1999/31/CE del Consejo, de 26 de abril de 1999, relativa al vertido de residuos*. Diario Oficial nº L 182 de 16/07/1999. 1-19.
http://europa.eu.int/eur-lex/pri/es/oj/dat/1999/l_182/l_18219990716es00010019.pdf
- DOCE, 2000. *Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de octubre de 2000 por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas*. Diario Oficial nº L 327 de 22/12/2000, 1-73. http://europa.eu.int/eur-lex/pri/es/oj/dat/2000/l_327/l_32720001222es00010072.pdf
- DOCE, 2001. *Decisión Nº 2455/2001/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 20 de noviembre de 2001 por la que se aprueba la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE*. Diario Oficial nº L 331 de 15/12/2001, 1-5.
http://europa.eu.int/eur-lex/pri/es/oj/dat/2001/l_331/l_33120011215es00010005.pdf
- DOGC, 2003. *LEY 15/2003, de 13 de junio, de modificación de la Ley 6/1993, de 15 de julio, reguladora de los residuos*. Diario Oficial de la

Generalidad de Cataluña núm. 3915 - 01/07/2003, 13153.
http://www.gencat.net/diari_c/

- DOGV, 2000. *LEY 10/2000, de 12 de diciembre, de Residuos de la Comunidad Valenciana*. Diario Oficial de la Generalitat Valenciana núm. 3898, de 15.12.2000, 10177-10181.
<http://www.pre.gva.es/dogvweb/cindex.htm>
- Downing, D., 1998. *Groundwater our hidden asset*. British Geological Survey, UK Ground Water Forum. 60 pp.
- Dwarakanath, V., Jackson, R. E., y Pope, G. A., 2002. *Influence of Wettability on the Recovery of NAPLs from Alluvium*. Environ. Sci. Technol. Vol. 36, No. 2.
- Eddy-Dilek, C.; Riha, B. y Rossabi, J. 2003. *DNAPL characterization toolbox*. Savannah River Technology Center, Environmental Restoration Technology Section. 6 pp. <http://www.ohio.doe.gov/tech/pdf/char/cpttool.pdf>
- Fountain, J. C., 1998. *Technologies for dense nonaqueous phase liquid source zone remediation*. Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Technology Evaluation Report TE-98-02. Pittsburg, PA, EE.UU. 70 pp. http://www.gwrtac.org/pdf/e_dnapl.pdf
- FRTR, 2003. *Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide, Version 4.0*. Federal Remediation Technologies Roundtable. http://www.frtr.gov/matrix_2
- GNET, 2003. *Subsurface Contaminants. "Toolbox" Approach Used at SRS*. Global Network of Environment & Technology. <http://www.gnet.org/doe/cmst/CMST0425.cmf?image1=6>
- Groundwater Protection and Restoration Group (GPRG), 2003. *DNAPLs in groundwater*. Groundwater Protection and Restoration Group. Página web de la Universidad de Sheffield. <http://www.shef.ac.uk/%7Ednapl/>
- Grima, J. y López, J., 2001. *RTD needs for improving groundwater remediation technologies*. CLARINET Sustainable Management of Contaminated Land, Final Conference Proceedings, 38-41. Umweltbundesamt, Viena, Austria. http://www.clarinet.at/library/proceedings_finalconf.pdf
- Harrold, G.; Goody, D. C.; Lerner, D.N. y Leharne, S.A. 2001. *Wettability changes in Trichloroethylene-contaminated sandstone*. Environ. Sci. Technol. 35, 1504-1510.
- Huling, S.G y Weaver, J.W., 1991. *Dense Nonaqueous Phase Liquids*. EPA Ground Water Issue. EPA/540/4-91-002. 21 pp. <http://www.epa.gov/ada/download/issue/issue8.pdf>
- Hutchinson, P.J. y Barta, L.S., 2002. *VLF surveying to delineate longwall mine-induced fractures*. The Leading Edge, Vol. 21, número 5 , 491-493. http://geo-image.com/documents/vlf_surveying_for_deep_mine_induced_fracture_paper.pdf
- INTERA, 2003 *NAPLs – the complete solution*. <http://www.dnapl.com/NAPLBrochure.pdf>

- Interstate Technology and Regulatory Cooperation Work Group (ITRC), DNAPLs/Chemical Oxidation Work Team, 2000 a. *Dense Non-Aqueous Phase Liquids (DNAPLs): Review of Emerging Characterization Techniques and Remediation Technologies*. ITRC. 81 pp. <http://www.itrcweb.org/DNAPL-1.pdf>
- Interstate Technology and Regulatory Cooperation Work Group (ITRC), In Situ Chemical Oxidation Work Team, 2000 b. *Technical and regulatory guidance for in situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater*. ITRC. 71 pp. <http://www.itrcweb.org/ISCO-1.pdf>
- Interstate Technology and Regulatory Cooperation Work Group (ITRC), Dense Nonaqueous Phase Liquids Team, 2003. *An Introduction to Characterizing Sites Contaminated with DNAPLs*. ITRC. 73 pp. <http://www.itrcweb.org/DNAPLS-4.pdf>
- Keuper, B.H. y McWhorter, D.B., 1991. *The behavior of dense, nonaqueous phase liquids in fractured clay and rock*. *Ground Water*, 29 (5). 716-728.
- Kram, M. L., Keller, A. A., Rossabi, J. y Everett, L. N., 2001. *DNAPL characterization methods and approaches, part 1: performance comparisons*. *Groundwater Monitoring and Remediation*, 21, no.4, 109 –123.
- Kram, M. L., Keller, A. A., Rossabi, J. y Everett, L. N., 2002. *DNAPL characterization methods and approaches, part 2: cost comparisons*. *Groundwater Monitoring and Remediation*, 22, no.1, 46 –61.
- Lee, C.M., 2003. *Nonaqueous phase liquids in the subsurface*. Clemson University, Engineering and Science. Enochemlibrary Case Study. <http://www.ces.clemson.edu/ees/lee/napl>
- Looney, B.B., K.M. Jerome, y C. Davey, 1998. Single well DNAPL characterization using alcohol injection/extraction. En: *Proceedings of the First International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Non-Aqueous-Phase Liquids*, 113–118. Battelle Press. Columbus, Ohio.
- Mercer, J. W. y Cohen, R. M. 1990. *A review of immiscible fluids in the subsurface: Properties, models, characterization and remediation*. *Journal of Contaminant Hydrology*, 6: 107-163.
- Miller, R. R. y Roote, D. S., 1997. *In-well vapor stripping*. Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center (GRWTAC). Technology Overview Report TO-97-01. 22 pp. <http://www.gwrtac.org/pdf/inwellvp.pdf>
- Miller, R. R., 1996. *Air Sparging*. Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center (GRWTAC). Technology Overview Report TO-96-04. 18 pp. http://www.gwrtac.org/pdf/Sparge_o.pdf
- Ministerio de Medio Ambiente, 2000. *Libro Blanco del Agua en España. Secretaría de Estado de Aguas y Costas, Dirección General de Obres Hidráulicas y Calidad de las Aguas*. 637 pp.
- Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales, 2003. *Fichas Internacionales de Seguridad Química*. Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales, Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. <http://www.mtas.es/insht/ipcsnspn/spanish.htm>

- National Research Council, 1994. *Alternatives for Groundwater Cleanup*. National Academy Press. 336 pp.
- NETL, 2002. *Partitioning Interwell Tracer Test (PITT)*. National Energy Technology Laboratory, U. S. Department of Energy. TMS TECH ID: 2963 <http://www.netl.doe.gov/products/em/IndUniProg/pdf/2963.pdf>
- Nevada Division of Water Planning, 1999. *Water Words Dictionary*. 409 pp. <http://water.nv.gov/Water%20planning/dict-1/ww-index.htm>
- Newell, C.J.; Acree, S.D.; Ross, R.R. y Huling, S.G., 1995. *Light Nonaqueous Phase Liquids*. EPA Ground Water Issue. EPA/540/S-95-500. 21 pp. <http://www.epa.gov/ada/download/issue/lnapl.pdf>
- Newell, C.J.; Bowers, R.L. y Rifai, H.S., 1994. *Impact of non-aqueous phase liquids (NAPLs) on groundwater remediation*. Preparado para el Summer National AICHE Meeting; 1994. Symposium 23, "Multimedia Pollutant Transport Models". Inédito. <http://www.environmental-center.com/articles/article1079/article-1079.pdf>
- Ordóñez Suárez, J.L., 2001. *Procesos y tecnologías emergentes de remediación de aguas subterráneas contaminadas con disolventes clorados*. En Ballester Rodríguez, A.; Grima Olmedo, J.; López Geta, J.A. y Rodríguez Hernández, L. (eds.), 2001. *Investigación, gestión y recuperación de acuíferos contaminados*. 245-258.
- Pérez Sánchez, J. P., 2002. *Hacia una nueva estrategia temática para la protección del suelo. La nueva política europea para la protección de la calidad de los suelos*. *Tierra y Tecnología*, 24. 11 - 17.
- PRECISION, 2000. *The Waterloo Profiler for Groundwater Sampling*. Technical Note No. 3 4pp. <http://www.precisionsampling.com/technote3.pdf>
- Rao, P. S. C., Hornsby, A. G., Kilcrease, D. P., y Nkedi-Kizza, P., 1985. *Sorption and Transport of Hydrophobic Organic Chemicals in Aqueous and Mixed Solvent Systems: Model Development and Preliminary Evaluation*. *Journal of Environmental Quality*, 14(3), 376-383.
- Rosell, M.; Lacorte, S. y Barceló, D. 2003. *Contaminación de acuíferos por gasolina*. *Investigación y Ciencia*, 323, 6-12.
- Rosino Rosino, J.; García Pascual, I. Hidalgo Ruiz, J., 1998. Contención de la contaminación de acuíferos. Aplicación de técnicas de bombeo. En: *Jornadas sobre la contaminación de las aguas subterráneas: un problema pendiente*. Samper, J.; Sahuquillo, A.; Capilla, J. E. y Gómez Hernández, J.L.. Valencia. 261-271.
- Salager, J-L., 2002. *Fenómenos interfaciales en dispersiones polifásicas y en medios porosos*. Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos, Universidad de Los Andes. Mérida, Venezuela. 38 pp. <http://www.firp.ula.ve/>
- Sánchez Pachón, C., 2002. Acceso a información sobre tecnologías de tratamiento de suelos y aguas subterráneas contaminados. USEPA, Technology Innovation Office. Seminario en Internet. <http://www.clu-in.org/live/archive.cfm>

- Schowalter, T.T., 1979. Mechanics of secondary hydrocarbon migration and entrapment. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 63 (5): 723-760
- Schubert, M.; Freyer, K.; Treutler, H.C. y Weiss, H., 2002. *Using radon-222 in soil gas as an indicator of subsurface contamination by non-aqueous phase-liquids (NAPLs)*. *Geofisica Internacional*, Vol. 41, Num 4. 433-437.
- SERDP, 2000. *Nonintrusive Characterization of dense nonaqueous phase liquids using short-lived radiotracers in partitioning interwell tracer tests*. Strategic Environmental Research and Development Program. CU-1128. <http://www.serdp.org/research/CU/CU-1128.pdf>
- TRX Engineering & Earth Sciences, 2003. http://www.trxconsulting.com/Gphidrologia_carpeta.htm
- United States Department of Energy (U. S. DOE), 1999. *Fenton's Reagent*. U.S. Department of Energy Office of Environmental Management Office of Science and Technology. Innovative Technology Summary Report OST/TMS ID 2161, 27 pp. <http://apps.em.doe.gov/ost/pubs/itsrs/itsr2161.pdf>
- United States Department of Energy (U. S. DOE), 2002. *Non-Aqueous Phase Liquids*. U.S. Department of Energy, Grand Junction Office. Fact Sheet 8/2002. <http://www.gjo.doe.gov/>
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1994. *DNAPL site characterization*. United States Environmental Protection Agency, Robert S. Kerr Environmental Laboratory, Office of Waste and Emergency Response. EPA/540/F-94/049. 12 pp. <http://www.epa.gov/oerrpage/superfund/resources/gwdocs/dnapl.pdf>
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), 2003. *Soil-Gas Measurement*. United States Environmental Protection Agency, National Exposure Research Laboratory Environmental Sciences. 3 pp. <http://www.epa.gov/nerlesd1/factsheets/soil-gas.pdf>
- Waterloo Centre for Groundwater Research, 1989. *University of Waterloo short Course, "Dense immiscible phase liquid contaminants in porous and fractured media"*. Kitchner, Ontario, Canadá.
- Weyland, H. V., J. P. Lassiter, y E. J. Veith, 1991. *Case history of chemical processes associated with the light oil steamflood at Elk Hills, California*. *Enhanced Oil Recovery*, 20-30.
- Wilson, J.L.; Conrad, S.H.; Mason, W.R.; Peplinski, W. y Hagen, E., 1990. *Laboratory investigation of residual liquid organics*. USEPA/600/6-90/004, Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory, Ada, Oklahoma. 267 pp.