



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 362 230**

② Número de solicitud: 200931194

⑤ Int. Cl.:
B09C 1/08 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **17.12.2009**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **30.06.2011**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
30.06.2011

⑰ Solicitante/s: **REPSOL YPF, S.A.**
Pº de la Castellana, 278
28046 Madrid, ES

⑱ Inventor/es: **Andrés Huerta, Adolfo;**
Ibarra Chacón, María Concepción de;
Suso Llamas, Jesús;
Muñoz Pedrero, Rubén;
Romero-Girón Gracia, Eva y
Urdiales González, Elena

⑳ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

㉔ Título: **Procedimiento de recuperación de subsuelo mediante reactivo de Fenton modificado.**

㉖ Resumen:

Procedimiento de recuperación de subsuelo mediante reactivo de Fenton modificado.

La presente invención se refiere a un procedimiento de descontaminación de emplazamientos afectados con hidrocarburos ligeros, y de una composición de Fenton modificado, que comprende peróxido de hidrógeno, hierro, y un ácido o azúcar, utilizándose la composición en dicho procedimiento permitiendo el tratamiento efectivo y exento de problemas medioambientales y de seguridad.

ES 2 362 230 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de recuperación de subsuelo mediante reactivo de Fenton modificado.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de descontaminación de emplazamientos afectados con hidrocarburos ligeros, y de una composición de FENTON modificado que se utiliza en dicho procedimiento y que permite el tratamiento efectivo y exento de problemas medioambientales y de seguridad.

10 Estado de la técnica anterior

La oxidación química “*in-situ*” está referida al conjunto de técnicas de remediación de suelos y aguas subterráneas basadas en la introducción de un oxidante en el subsuelo que transforma los contaminantes orgánicos a sustancias inocuas -CO₂ y H₂O fundamentalmente- (*Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater*, segunda edición, ITRC 2005). Todas estas técnicas, al conllevar la inyección de potentes oxidantes en el medio, requieren un buen conocimiento de las características tanto del subsuelo como del contaminante para asegurar un tratamiento efectivo y exento de problemas medioambientales y de seguridad para los distintos escenarios que se plantean en una remediación. Los oxidantes químicos utilizados con mayor frecuencia para la oxidación química “*in-situ*” son el reactivo de Fenton (H₂O₂ y catalizador de hierro), el permanganato (sódico y potásico) y el ozono (este último válido preferentemente para zona no saturada dado que se trata de un gas). El avance de las investigaciones sobre estas técnicas está produciendo un desarrollo del número de oxidantes utilizados (persulfato, percarbonato, etc) e incluso se están planteando combinaciones entre distintos oxidantes con el fin de ampliar el espectro de utilización de la metodología. De todos los oxidantes mencionados, el más usado es el peróxido de hidrógeno que, unido al catalizador ferroso configura el reactivo de Fenton.

El uso del reactivo de Fenton para el tratamiento en superficie de aguas residuales es un proceso utilizado universalmente y por lo tanto bien conocido desde hace décadas. Lo que provoca en las aguas tratadas es la destrucción de contaminación orgánica, reducción de la toxicidad, mejora la biodegradabilidad, baja la demanda química de oxígeno (DQO) y la demanda biológica de oxígeno (DBO) y elimina el olor y color de las mismas. Sin embargo, su aplicación “*in situ*” para la remediación de emplazamientos contaminados por hidrocarburos se ha empezado a investigar hace escasamente unos diez años, lo que unido al complejo medio donde se produce la reacción (medio geológico), hace que actualmente, en Europa, esta técnica no sea de utilización universal como lo es para el tratamiento de aguas residuales en superficie. Aún así hay que mencionar el hecho de que importantes organismos internacionales encuadrados en áreas medioambientales, tales como la Agencia de Protección Ambiental Americana (USEPA), estén promoviendo su uso (*In Situ Chemical Oxidation*, Scott G. Hulling and Bruce E. Pivetz, Engineering Issue, USEPA, Washington DC, EPA/600/R-06/072, 2007).

Sin embargo, tanto la reacción de Fenton, como las reacciones de oxidación de los compuestos orgánicos naturales o de carácter antrópico, son exotérmicas, y su aplicación en campo puede conducir a la formación de atmósferas explosivas. Por otra parte, pueden darse problemas medioambientales relacionados con:

- Inyección de sustancias “extrañas” al medio (hierro y peróxido).
- Variación del pH del medio y se puede inertizar biológicamente el mismo.
- Pérdida de permeabilidad del suelo.
- Formación de subproductos de oxidación no tratados.
- Movilización de metales presentes en el suelo.
- Migración de la pluma contaminante al inyectar un volumen de reactivo.

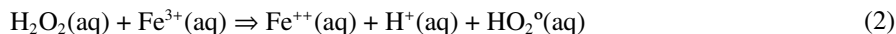
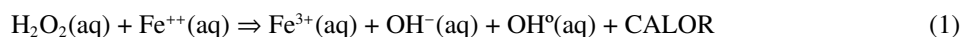
55 Todos estos inconvenientes requieren que se optimice el proceso de descontaminación de subsuelos utilizando dicho FENTON convencional.

Descripción de la invención

60 La presente invención proporciona un procedimiento de remediación de subsuelos afectados con hidrocarburos ligeros, con el fin de minimizar, incluso evitar, los posibles efectos colaterales en campo, provocados por la utilización de FENTON para la descontaminación de estos emplazamientos.

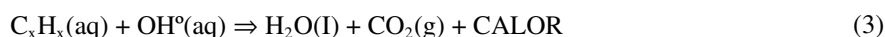
65 La reacción de Fenton se define como la generación catalítica de radicales hidroxilo (OH[•]) a partir de la reacción en cadena entre el ión ferroso (Fe⁺⁺) y el peróxido de hidrógeno (H₂O₂) en medio ácido, aunque esta reacción también puede ser iniciada por la presencia de iones férricos (Fe³⁺).

ES 2 362 230 A1



Donde la reacción (2) está referida a la regeneración del catalizador ferroso.

Ambos radicales, el hidroxilo (OH°) y el perhidroxilo (HO_2°) reaccionan indiscriminadamente con la materia orgánica, pero el segundo es menos reactivo. Los radicales hidroxilo generados oxidan una gran variedad de moléculas orgánicas, ya que con un oxidante adecuado, la mayoría de los compuestos orgánicos se oxidan a CO_2 , H_2O y otros productos mineralizables (como pueden ser los ácidos mono- y di-carboxílicos), pudiéndose lograr en ciertos casos la destrucción completa del compuesto. El radical hidroxilo es un oxidante no selectivo (reacciona con toda la materia orgánica presente en el medio) a través de reacciones como la que se muestra a continuación:



Donde C_xH_x es una molécula genérica de un contaminante orgánico.

Preferiblemente en la presente invención son hidrocarburos ligeros.

Por “hidrocarburos ligeros” se entiende compuestos con un contenido en carbono como los que presentan las gasolinas y los gasóleos.

Se puede observar que tanto la reacción de Fenton (1), como las reacciones de oxidación de los compuestos orgánicos naturales o de carácter antrópico (3) son exotérmicas y, por tanto, pueden dar lugar a la volatilización de los hidrocarburos y generar atmósferas explosivas. Este es el primer punto a tener en cuenta en cuanto a las limitaciones de aplicación en campo. A este efecto, hay que añadirles otros de carácter medioambiental como son la inyección de sustancias “extrañas” al medio (hierro y peróxido), la variación de pH necesaria (muy difícil de lograr debido a que el suelo actúa a modo de tampón) y la potencial subsecuente inertización biológica del medio, la pérdida de permeabilidad del suelo, la formación de subproductos de oxidación no tratados, la movilización de metales presentes en el suelo o la migración de la pluma contaminante al inyectar un volumen de reactivo.

Por otra parte, mediante la aplicación de Fenton convencional, se hace necesario realizar sondeos con poco espaciado (debido al bajo radio reactivo logrado durante su aplicación) lo que encarece económicamente la operación al aumentar el número de los mismos.

Por último, hay que indicar la dificultad que implica la gestión y manejo de ácidos fuertes en campo (necesarios para la aplicación de Fenton convencional) durante las operaciones de remediación.

Por todo ello, la presente invención proporciona un nuevo procedimiento de remediación, que incorpora la utilización de una composición de FENTON modificado, que soluciona y/o minimiza los efectos medioambientales, de operación y de seguridad asociados a este tipo de reacciones.

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a una composición oxidante para la descontaminación que comprende peróxido de hidrógeno (H_2O_2), hierro y un ácido débil o un azúcar, entendiéndose en el contexto de la presente invención, que un ácido débil es aquel con un pK_a mayor o igual a 2, tanto orgánico como inorgánico.

Preferiblemente el ácido se selecciona de la lista que comprende: ácido cítrico, ácido oxálico, ácido acético, ácido glucónico, ácido tartárico, ácido fumárico y ácido muginéico, siendo preferentemente ácido cítrico o cualquier otro ácido que al igual que el cítrico tenga la capacidad de quelatar tanto el Fe^{2+} como el Fe^{3+} .

Como se ha descrito anteriormente el hierro actúa como catalizador de este tipo de reacción oxidante de descontaminación, por lo que en una realización preferida, el hierro se encuentra en forma de sal. En una realización más preferida esta sal está en forma de $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, donde preferiblemente x es 7.

A esta composición se la denomina Fenton modificado, a partir de ahora, composición de la invención o composición oxidante de la invención.

La composición oxidante preferiblemente tiene una relación de los reactivos (en peso) que está comprendida en el intervalo de 2,5-5/1 Fe/ácido y 100-300/1 Fe/azúcar. La relación de éstos con el peróxido (en peso) está en función de la carga contaminante existente en el hipotético emplazamiento.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de descontaminación mediante oxidación “*in situ*”, con reactivo de Fenton modificado, de emplazamientos contaminados que comprende las siguientes pautas:

ES 2 362 230 A1

1. Evaluación del emplazamiento, que consiste en verificar:

- 5 ■ Ausencia de *lámina libre sobrenadante*. En caso de existencia, el plan de remediación debe tomar en consideración su recuperación previa; en caso contrario la técnica no es efectiva en términos de costes además de acrecentarse los riesgos de explosión durante su aplicación. En todo caso, en el proyecto de investigación en campo, se ha verificado la viabilidad del tratamiento cuando ésta es reducida (hasta 10 cm de espesor aparente máximo). Si se decide tratar, se deberán extremar las medidas de seguridad y controlar de forma continua los vapores generados especialmente O₂ en un radio de un metro en superficie y en sótanos si los hubiere.
- 10 ■ Ausencia de *líneas de conducción* en las inmediaciones del área de tratamiento: conducciones de gas, gasolina, alcantarillado, etc. ...) o *infraestructuras enterradas* (tanques incluidos). Si se pretende aplicar esta técnica se deberá tener información detallada de estos aspectos y se tendrá que valorar la eliminación de las incertidumbres que haya a este respecto. Los peligros están relacionados con el aumento de gases (CO₂, O₂, Compuestos orgánicos volátiles (COVs) en espacios confinados, la corrosión de infraestructuras y la migración de vapores a zonas alejadas del área de aplicación a través de estas infraestructuras (sótanos, edificios cercanos, etc.).
- 15 ■ Ausencia de capas confinantes infra y suprayacentes en la zona a tratar. Los peligros relacionados con esta configuración son debidos a posibles sobrepresiones por generación de gases. Este aspecto es secundario a los dos anteriores.
- 20

25 Cabe destacar que si alguna de las condiciones mencionadas no se cumpliera, o no pudiese subsanarse, no se debería considerar esta técnica como un procedimiento de remediación apropiado para el emplazamiento:

2. Caracterización del subsuelo del emplazamiento que comprende verificar que se cumplen las siguientes condiciones

30 Los indicadores clave a tener en cuenta antes de llevar a cabo una evaluación más detallada del emplazamiento y un estudio de tratabilidad en laboratorio son:

- 35 ■ *Permeabilidad del medio*. La permeabilidad es un factor que influye en cualquier tipo de tratamiento y que condiciona, entre otros aspectos, el radio de influencia de cualquier método que se emplee. La mayor efectividad del tratamiento se obtiene con valores de permeabilidad (K) a 10⁻³ m/d.
- 40 ■ *Heterogeneidad del medio*. Un emplazamiento muy homogéneo facilita el control del proceso de dispersión del oxidante en el medio. Por otra parte, es importante una precisa caracterización del medio para evitar gastos innecesarios de reactivos y condiciones peligrosas en los emplazamientos.
- 45 ■ *pH del medio deberá ser < 8*.
- 50 ■ *Contenido de carbono orgánico*. El medio no deberá tener, en ningún caso, una mayor demanda natural de oxidante que la requerida por los contaminantes objeto de la remediación. Se deberán evitar emplazamientos donde los contaminantes estén adsorbidos en materia orgánica (M.O.) -carbono orgánico total (TOC) > 3%- y/o con altas concentraciones de especies reducidas.
- 55 ■ *Alcalinidad del medio*. En principio, se debe evitar emplazamientos donde las aguas subterráneas tengan más de 800 ppm de carbonato cálcico.
- 60 ■ *Potencia de las zonas saturada y vadosa*. Tanto la *zona saturada* como la *no saturada* tendrán una potencia mayor de 1,5 metros en el emplazamiento. La potencia mínima de la zona vadosa (zona no saturada) debe ser mayor de 1,5 m para que los riesgos de liberación de vapores en superficie sean mínimos y para facilitar la inyección por gravedad.
- 65 ■ Es importante contar con una precisa delimitación de la *superficie freática* en el emplazamiento y sus oscilaciones estacionales para poder estimar las direcciones de flujo.

Como resumen se puede indicar que los datos necesarios (información mínima necesaria) para evaluar estos dos primeros niveles son:

- Características físicas del emplazamiento: estructuras enterradas, canalizaciones, entorno de riesgos, posibles conexiones con aguas superficiales cercanas que puedan ser afectados, etc.
- Parámetros hidrogeológicos: profundidad de la superficie freática, geología (litología, estratigrafía o, al menos, la estructura que permita identificar posibles vías preferentes de flujo, etc.), permeabilidad, gradiente hidráulico, velocidad de flujo, porosidad, etc.

ES 2 362 230 A1

- Parámetros geoquímicos/hidroquímicos: características hidroquímicas y geoquímicas -en suelos y aguas- (elementos mayoritarios además de Fe y Mn, alcalinidad, metales pesados -si se considerase que pudiese existir movilización de los mismos-, carbono orgánico total (TOC), demanda química de oxígeno (DQO) y pH.
- Carga contaminante: masa contaminante total en suelos y aguas; distribución espacial y en cada uno de las cuatro formas posibles de la contaminación (disuelta, adsorbida, fase libre y vapor); existencia de fase libre (espesor y tipo de producto).

La fase más decisiva para la efectividad de este tipo de tratamiento (si cabe más que en ningún otro) es la evaluación previa del emplazamiento.

El tratamiento del emplazamiento mediante este tipo de técnicas puede llegar a ser muy rápido, pero se deben garantizar los aspectos relacionados con la seguridad del proceso y la efectividad del mismo.

3. *Determinación de la concentración adecuada de la composición oxidante* según el proceso descrito anteriormente en la presente invención.

Una vez superadas las dos etapas anteriores, se deberá proceder a realizar los correspondientes ensayos de tratabilidad para la determinación de la concentración adecuada a implementar en el proceso de descontaminación. Para ello, se tomarán muestras de agua y/o suelo del emplazamiento y se ensayarán siguiendo las directrices que se marcan a continuación:

- Relación suelo/agua (en peso) de 1/1.
- Estudio de al menos 3 dosificaciones diferentes de reactivos. Las concentraciones máximas a ensayar de hierro y peróxido (concentración de inyección) serán de 50 mg/l y 10% respectivamente.
- Se deberá contar con un análisis inicial de la carga contaminante y se obtendrá otro al final de cada uno de los ensayos. Durante el proceso se monitorizará temperatura, CO₂, O₂ y límite inferior de explosividad (LEL).
- Los ensayos tendrán una duración mínima de 2 horas desde la inyección de peróxido de hidrógeno.

Con los datos de porcentajes de descontaminación en función de las dosificaciones se obtendrá una primera visión de la aplicabilidad química del tratamiento al emplazamiento en cuestión. Los ensayos de tratabilidad permiten:

- Evaluar la reactividad de los componentes sólidos del suelo.
- Seleccionar la dosificación óptima de reactivos para el emplazamiento.
- Observar cualquier tipo de reacción adversa que pueda afectar su aplicación en campo.
- Estimar el potencial de las bacterias como complemento del tratamiento oxidativo.

Los resultados obtenidos de los ensayos de tratabilidad son correlacionables (aunque no de forma lineal) a los esperados en campo.

Hay que tener en cuenta que la existencia de puntos, dentro del emplazamiento, con diferentes valores hidrogeoquímicos, precisarán ensayos de tratabilidad diferentes.

Por otra parte, en caso de tener sospechas sobre la potencial movilización de metales retenidos en el suelo -emplazamientos en los que se haya desarrollado alguna actividad con este tipo de elementos en el pasado o áreas en los que la roca madre contenga, de forma natural, este tipo de componentes-, se deberá evaluar la potencial migración y atenuación del medio como sigue:

- Realización de ensayo de tratabilidad idéntico al descrito anteriormente.
- Análisis de metales en el lixiviado.
- En caso de detección de algún metal, realización de ensayo de tratabilidad “de percolación”, únicamente con el lixiviado, sobre una muestra del suelo del emplazamiento.
- Análisis del lixiviado final para valoración de retención del metal bajo condiciones no oxidantes.

ES 2 362 230 A1

4. *Aplicación en el subsuelo de la composición de la invención* con la concentración determinada en el paso anterior (ensayo piloto). Esta última etapa sirve para afinar la dosificación hallada en los ensayos de tratabilidad y estimar los tiempos de tratamiento necesarios, fases para la correcta implementación y monitorización. La aplicación de la invención se realizará a través de sondeos especialmente diseñados para lograr la mayor efectividad posible del tratamiento y el mayor radio de influencia en el terreno afectado. Si las litologías presentes son finas a muy finas (limos arcillosos) se deberán tener especial atención en el empaque de gravas para optimizar las inyecciones y evitar el colapso de partículas finas en los sondeos. Si no está claro el tamaño granulométrico del empaque de gravas a colocar en los sondeos, se recomienda la realización de ensayos granulométricos.

10 Otros datos a obtener en esta fase son:

- Radios de influencia, caudales de inyección y efectividad del transporte reactivo.
- Temperaturas y presiones alcanzadas en el subsuelo (forma de mantenerlas dentro del rango óptimo de trabajo).
- Efectividad del sistema de inyección y monitorización propuesto.

20 El ensayo piloto constituye el primer lote de tratamiento, después del cual se puede afinar más la forma de ejecución óptima del tratamiento para el emplazamiento. Estos ensayos se realizarán siguiendo las directrices que se marcan a continuación.

25 Primeramente se realizará una medición inicial de todos los parámetros en los puntos de inyección y monitorización. Se incluye aquí la toma de muestras y envío a laboratorio para cuantificar la carga contaminante inicial. De esta manera se dispondrá del estado preoperacional del emplazamiento.

Los siguientes pasos a dar son:

- Inyección de peróxido de hidrógeno con un porcentaje menor al 10% e inyección de hierro. El hierro se utiliza preferiblemente en forma de sal ferrosa (por ejemplo, pero sin limitarse, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) llevándose a cabo las inyecciones con la concentración en la que se hayan obtenido mejores resultados en los ensayos de tratabilidad previos teniendo como límite superior 50 mg/l.
- Preferiblemente la inyección de la composición se inyecta por dos líneas separadas, por una el H_2O_2 y en otra el hierro con el ácido débil o el azúcar. Estas líneas se identificarán y serán tratadas con la precaución adecuada.
- Preferiblemente las inyecciones se realizarán por gravedad, produciéndose siempre la mezcla en el interior del sondeo -es más efectivo y seguro que la mezcla se produzca directamente en el subsuelo a que se realice en superficie para ser inyectada posteriormente-.
- Para la puesta en solución de hierro se utilizará una bomba u otro sistema de mezclado y recirculación. Esta operación se llevará a cabo antes de la inyección. Se mezclará el hierro y el ácido.
- Es conveniente la utilización de caudalímetros a la salida de cada uno de los depósitos con el fin de comprobar los caudales de inyección de cada uno de los componentes y proceder a su ajuste en cada caso.
- Se llevará a cabo la monitorización de, al menos:
 - Punto de inyección: potencial hidráulico, temperatura en agua y vapores (CO_2 , O_2 y LEL).
 - Punto de monitorización: potencial hidráulico, temperatura del agua, Eh, pH, conductividad, consumo de permanganato y Fe.
- La monitorización se realizará, al menos, hasta tres horas después de finalizada la inyección.
- En superficie se controlarán los vapores existentes en un radio de 2 metros alrededor del punto de inyección, siempre que el sondeo permanezca abierto.
- Se dispondrá de una línea de seguridad de agua preparada para una posible inyección auxiliar. Esta línea se utilizará en caso de que sea necesario bajar la temperatura en el interior del sondeo y proceder a una dilución de emergencia.

65 Se deberá tener en cuenta los aspectos legales relacionados con el proyecto (permisos de confederaciones, etc ...) así como los planes de medidas preventivas, gestión de los oxidantes, etc.

ES 2 362 230 A1

La mayoría de los datos requeridos para la aplicación de esta técnica son imprescindibles en cualquier sistema de remediación.

En las figuras 1 y 2 se sintetiza el modo de operación del procedimiento de descontaminación.

Las principales conclusiones y ventajas de la aplicación de este procedimiento de descontaminación de emplazamientos contaminados son:

- Relativas a la técnica y a su metodología

La descontaminación según se describe en la presente invención es una tecnología muy prometedora por cuanto su aplicación supone un ahorro en tiempo de operación y costes muy importante. Esto redundará en una disminución del riesgo para las personas y ecosistemas debido al descenso del tiempo de exposición a los contaminantes.

Tiene un gran potencial de aplicación, que abarca la contaminación por hidrocarburos ligeros y densos, tanto en suelos como en aguas subterráneas.

Su aplicación en los distintos emplazamientos a tratar al ser más exhaustivo y preciso que el de otras técnicas, garantiza su eficacia y elimina los riesgos que para las personas, instalaciones y medio ambiente puede implicar su utilización inadecuada.

Las infraestructuras necesarias para aplicación son muy reducidas y, salvo los sondeos, no es necesaria la realización de obras permanentes.

Es especialmente eficaz en zonas altamente contaminadas de extensión reducida (áreas fuente) en donde otras tecnologías requieren tiempos de tratamiento muy largos y costosos. También se puede utilizar para obtener, de forma rápida, una reducción drástica de la contaminación antes de tratar el emplazamiento por métodos convencionales.

La realización de ensayos de tratabilidad en laboratorio previos a su aplicación en campo permite garantizar la efectividad y seguridad de la técnica. El conocimiento detallado del terreno permite optimizar el proceso y orientar la obtención de las dosificaciones específicas iniciales de cada emplazamiento.

El análisis de las tendencias de formación de CO₂, O₂ y LEL durante la descontaminación permite controlar de forma sencilla el proceso y los resultados que se van obteniendo, pudiendo reajustarlo en caso necesario.

En el caso de aplicarse en aguas subterráneas, un factor fundamental en la eficiencia de producción de radicales hidroxilo, y por tanto su descontaminación, es la concentración del catalizador de hierro.

Se obtienen excelentes resultados de descontaminación en el emplazamiento objeto de estudio en tiempos de tratamiento limitados (aproximadamente 1 mes) con reducciones de los valores iniciales que oscilan entre un 60 y un 90% según los casos. Estos valores son especialmente significativos con respecto a otros métodos de descontaminación que se alcanzan tras varios meses o años de tratamiento.

Los radios de influencia del tratamiento, para los volúmenes de reactivo inyectados y los tiempos de ensayo empleados en cada caso varían. A modo de ejemplo, a unos 2,2 metros el tratamiento llega de manera muy eficaz (aprox. 60% de remediación), a unos 4,6 metros el tratamiento llega de manera eficaz (aumento del potencial redox tras un lote de tratamiento y flujo natural) y a unos 7,5 metros el tratamiento se detecta pero de manera poco perceptible y con flujo inducido (aumento del potencial redox tras la inyección de varios lotes de tratamiento).

De experimentos realizados en campo se concluye que es aconsejable su aplicación por partes o "lotes", para la obtención de resultados eficientes y en tiempos reducidos. Por otra parte, la realización por "lotes" permite realizar las modificaciones necesarias según avanza el proceso de remediación.

La duración de la reacción de Fenton, en agua no contaminada, y en laboratorio, es menor de 6 horas cuando se parte de una concentración de peróxido de hidrógeno de 200-400 ppm y 30-60 mg/l de catalizador de hierro y menos de 13 horas cuando el contenido en hierro se reduce a la mitad.

En ensayos de 2 horas de duración realizados en agua, en condiciones de laboratorio, se llegan alcanzar porcentajes de remediación que varían entre el 10% y el 90% según las condiciones de realización de cada prueba. Los mejores resultados se obtienen partiendo de un pH menor o igual a 5, preferiblemente próximo a 5, un contenido de catalizador ferroso de aproximadamente 20-60 mg/l y una concentración de inyección de peróxido del 5 al 10%. De hecho, cuando alguno de estos parámetros varía considerablemente de estas cantidades, los porcentajes de remediación se ven menguados, por ejemplo, para concentraciones de catalizador de hierro de aproximadamente 10 mg/l los porcentajes de remediación no superan el 40%.

Este procedimiento es de gran interés ya que la mayor tasa de remediación, en la experimentación en laboratorio, se produce en las dos primeras horas de tratamiento, siendo los BTEX (Bencenos, Tolueno, Etilbenceno y Xilenos) atacados más rápidamente que los éteres como el metil terc-butil eter (MTBE) y el etil terc-butil-eter (ETBE).

ES 2 362 230 A1

Los ensayos realizados en laboratorio con distintos tipos de “suelos” preparados artificialmente han permitido obtener unos primeros órdenes de magnitud de la influencia de tres factores fundamentales considerados: arcillosidad, contenido en M.O. y carbonatos. Así, la mayor eficiencia en el tratamiento se consigue en los suelos con menor contenido en arcillas y materia orgánica. El incremento en un 40% de la arcillosidad reduce la eficiencia del orden de un 45%. Asimismo, el incremento de un 3% en materia orgánica, cuando se parte de suelos relativamente arcillosos, reduce la eficiencia en torno al 20%. El incremento de un 15% en carbonatos, además de dificultar el proceso de acidificación, reduce la eficiencia un 15%. En ninguno de los suelos ensayados con 50% de contenido en arcillas se supera una eficiencia del 45% en la descontaminación para los correspondientes tiempos de ensayo.

10

- Relativas a los potenciales riesgos para los seres humanos y las infraestructuras

Los riesgos para la seguridad de las personas y las instalaciones están relacionados con la liberación de calor, O₂ y la volatilización de los contaminantes que puede tener lugar en caso de una aplicación inadecuada o con un diagnóstico incorrecto de las características del medio a tratar. Estos procesos, en determinadas circunstancias, pueden dar lugar a la aparición de condiciones explosivas.

15

El hierro es el principal factor de control de la temperatura ya que el mayor desprendimiento de calor se produce durante la formación de radicales hidroxilo siendo considerablemente menor el calor producido por la oxidación de los contaminantes.

20

La generación de O₂ está condicionada en gran medida por la concentración a la que se inyecta el peróxido. Por ello, se controla que la inyección de peróxido sea aproximadamente de un 10% o menor de forma que no se de una generación excesiva de O₂.

25

La producción y movilización de componentes orgánicos volátiles está condicionada, fundamentalmente, por la elevación de temperatura. Menor importancia tienen los procesos de generación de volátiles debido a la oxidación de los componentes orgánicos y producción de otros de menor peso molecular y presión de vapor.

Con el procedimiento de la presente invención, ajustando como se ha expuesto las dosificaciones, no se producen elevaciones de temperatura importantes. Aún así, en determinadas condiciones (elevada contaminación inicial y/o elevada concentración de materia orgánica y/o alto contenido en hierro de forma natural), la temperatura en el sondeo de inyección de los reactivos puede sufrir importantes elevaciones (hasta 40°). Se ha comprobado en campo que ésta se puede controlar ajustando la concentración del catalizador de hierro o inyectando agua.

30

- Relativas a los potenciales efectos medioambientales producidos por la aplicación de la técnica

La técnica requiere, para su aplicación, la inyección en el subsuelo de sustancias químicas (ácidos, sales de hierro, H₂O₂ y/o azúcares) extrañas al medio lo que implica unos ciertos riesgos medioambientales. Estos riesgos son limitados ya que las cantidades necesarias de ácido y sales de hierro son muy reducidas (del orden de varios mg/l) y el otro reactivo fundamental, el H₂O₂, es muy inestable en el subsuelo y se descompone rápidamente dando lugar a productos inocuos para el medio ambiente (H₂O y O₂).

El principal riesgo medioambiental radica en la formación de subproductos en caso de no completarse la oxidación de los contaminantes. En el caso del MTBE, entre los subproductos a los que puede dar lugar la oxidación incompleta destaca el ter-butil-alcohol (TBA) que aunque parece ser que tiene una toxicidad mayor que la del MTBE (no es bien conocida en la actualidad) es mucho más fácilmente biodegradable y su persistencia en el medio mucho menor.

45

En caso de que la oxidación sea incompleta la formación de TBA puede ser controlada de forma eficiente mediante la aplicación de la técnica por “lotes”. La generación de subproductos en el transcurso de una remediación implica una mayor inyección de reactivo y una evaluación adecuada.

En el caso de la invención, el tratamiento se produce en condiciones controladas y sin una excesiva acidificación, por lo que aunque el pH se reduce, se recuperan los niveles iniciales de forma natural en un lapso de tiempo de unos días. Con otras técnicas, en las que se utilizan ácidos de pK_a menores, existe sobreacidificación y el pH puede tardar en recuperarse de forma natural varios meses.

Por otra parte, mediante la aplicación de este tipo de técnica, se eliminan los costes energéticos derivados de la ubicación de un equipo eléctrico de descontaminación, durante meses o años, en los emplazamientos. Los productos finales de la oxidación son inocuos (CO₂ y H₂O), no generándose por tanto ningún tipo de lixiviado que deba ser procesado. No es necesaria la presencia de ningún equipo de tratamiento, es una técnica que no produce vectores ambientales secundarios como ruidos, emisiones volátiles ni malos olores, no necesitándose para su aplicación la realización de infraestructuras que puedan conllevar un cierre temporal de las instalaciones. Además, no precisa la utilización de ningún tipo de filtro que deba ser gestionado como residuo peligroso con posterioridad.

60

65

ES 2 362 230 A1

En los puntos en los que no se produjo una sobreacidificación no se ha observado descensos de la permeabilidad. De cualquier forma, el potencial descenso de permeabilidad, en caso de producirse, se limita a las cercanías del punto de inyección -medio metro- no afectando al resto del acuífero.

5 El tratamiento, siempre que se realiza con un adecuado control en el pH, y con lotes de inyección separados en el tiempo, produce un aumento en el número de poblaciones bacterianas, que unido al oxígeno desprendido por descomposición del peróxido de hidrógeno residual y a la menor carga contaminante existente en el punto tras el tratamiento, conlleva una mejora significativa en la capacidad de atenuación natural del medio.

10

- Relativas a Fenton modificado y tratamiento sobre fase libre sobrenadante

A continuación se exponen las conclusiones extraídas de los trabajos realizados en relación con la aplicación de aditivos (Fenton modificado) y el tratamiento de fase libre sobrenadante.

15

Primeramente hay que indicar que los aditivos que se han empleado para modificar la reacción de Fenton, son sustancias que quelatan o complejan el hierro, por ejemplo, pero sin limitarse, ácidos orgánicos débiles y polisacáridos cuya capacidad de aumentar la solubilidad del Fe radica en la formación de un complejo ternario Fe-ciclodextrina-contaminante orgánico.

20

La utilización de estos aditivos para elaborar la composición de la invención ha proporcionado claras ventajas con respecto al Fenton sin modificar, o el modificado con otro tipo de sustancias.

25

Hay una concentración de aditivo óptima que hace que el sistema sea más estable que Fenton convencional dando lugar a una cinética de reacción más lenta que facilita el transporte de los reactivos a través del medio hasta la zona a tratar. Si se produce una sobredosificación, el sistema se hace altamente estable debido a la acidez generada dando lugar a una cinética de reacción demasiado lenta. Si la sobredosificación no produce una acidez demasiado elevada, el sistema se hace altamente inestable y desciende la efectividad de la reacción de Fenton debido quizás al ataque del radical hidroxilo al aditivo sobrante. La utilización de la composición de la presente invención, ha permitido la obtención de eficiencias entre el 70 y el 90% a pH cercanos a los naturales, lo que facilita la aplicación sistemática de esta técnica en emplazamientos reales.

30

La remediación producida en la fase sólida mediante el uso de la composición de la invención para las concentraciones óptimas ensayadas, es en todos los casos mayor que la obtenida mediante la aplicación de Fenton convencional. Este hecho pudiera ser debido a una mayor producción de otras especies que actuarían a modo de solventes de la carga contaminante adherida en las partículas sólidas siendo posteriormente tratada en la fase acuosa.

35

De los resultados de ensayos con la composición de la invención, se desprende que los aditivos más efectivos de cara a su aplicación en campo son aquellos con capacidad de complejar tanto el Fe^{2+} como el Fe^{3+} (por ejemplo pero sin limitarse, el ácido cítrico) y aquellos que tienen un modo de actuación similar al de las ciclodextrinas.

40

Por tanto, se puede concluir que el tratamiento con la composición de la invención, incluyendo aditivos o ácidos débiles, es exitoso debido, entre otros aspectos, además de a los elevados porcentajes de descontaminación, a que los tratamientos realizados con pH cercanos a los naturales implican una menor generación de CO_2 y un aumento de los nutrientes para las poblaciones microbiológicas del subsuelo, por lo que se ve favorecido el proceso de biodegradación natural en el mismo.

45

Además, se ha realizado con éxito la implementación de la técnica para el tratamiento de fase libre sobrenadante con espesores iniciales reducidos (hasta 10 cm) y sin aumento de riesgos significativo. Los resultados de los ensayos realizados en pileta experimental han sido muy prometedores logrando reducciones del 100% de las gasolinas y gasóleos en cortos períodos de tiempo. El control de los gases en las cercanías del punto de inyección (superficie de la pileta especialmente diseñada de 4x4 metros para que semeje las condiciones de una gasolinera) indica que es posible la aplicación de la invención sobre fase libre sobrenadante sin riesgos significativos. La temperatura en ninguno de los controles se ha elevado por encima de los 2°C. La aplicación de la técnica Fenton modificado mantiene durante el tratamiento las condiciones del pH en valores cercanos a los naturales ya que no se acidifica el medio para lograr una mayor eficiencia de la reacción.

55

En la figura 3 se muestra un gráfico conceptual comparativo de funcionamiento de varias técnicas de remediación en lo referente a tiempos y costes de tratamiento.

60

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

65

ES 2 362 230 A1

Descripción de las figuras

- Fig. 1. Ruta de actuación de viabilidad global para la aplicación de la técnica.
- 5 Fig. 2. Ruta de actuación de efectividad potencial.
- Fig. 3. Gráfica de comparación de concentraciones obtenidas y tiempos para alcanzarlas de varios sistemas de descontaminación.
- 10 Fig. 4. Esquema inicial del dispositivo de ensayos de tratabilidad.
- Fig. 5. Porcentaje de descontaminación de la carga total ensayada en función de los reactivos utilizados para t=2 horas.
- 15 Fig. 6. Variación de la temperatura en función del tiempo para diferentes dosificaciones de catalizador (de 50 mg/l de Fe hasta 500 mg/l de Fe) siendo la de peróxido constante.
- Fig. 7. Tendencias de descontaminación de MTBE obtenidas. Se puede observar que para ensayos en fase acuosa el parámetro con más importancia de cara a la eficiencia del tratamiento es la concentración de catalizador.
- 20 Fig. 8. Monitorización de gases en el ensayo TI 30 50 5 30. Se puede observar las tendencias finales de generación de CO₂ y LEL, donde no hay incrementos y por tanto no hay generación de gases. El porcentaje de descontaminación alcanzado fue cercano al 90%.
- 25 Fig. 9. Tendencias de formación de gases durante la realización de dos ensayos sobre lechada. Se observa que cuando se utiliza peróxido al 30% (superior) se incrementa la velocidad de producción de gases en relación a una inyección al 5% (inferior).
- Fig. 10. Tendencias de consumo de KMnO₄ en ensayos con ácido acético y un pH de partida de 3.
- 30 Fig. 11. Monitorización de gases del ensayo SAC1-50-5-05. Se observa la estabilización de en la generación de CO₂ y LEL (con valores siempre inferiores a los obtenidos en los ensayos sobre lechada). No se sobrepasa el límite de peligrosidad de volátiles ni de oxígeno (ensayo realizado en ambiente seguro).
- 35 Fig. 12. Ubicación de los sondeos realizados durante la investigación complementaria.
- Fig. 13. Sectorización llevada a cabo en el emplazamiento para la realización de ensayos.
- Fig. 14. Gráfica de evolución de pH, consumo de permanganato y contenido en hierro, en el punto de monitorización PF3, a lo largo del tiempo para el primer ensayo en el Sector Norte (ácido cítrico = 10 mg/l).
- 40 Fig. 15. Gráfica de evolución de consumo de permanganato y contenido en hierro, en el punto de monitorización PF3, a lo largo del tiempo para el segundo ensayo en el Sector Norte (Fenton convencional).
- 45 Fig. 16. Gráfica de evolución de pH en el punto de monitorización PF3 durante el transcurso del tercer ensayo en esta zona (ácido = 10 mg/l). Se observa la inflexión producida en el pH y el posterior ascenso a valores naturales para este sector.
- Fig. 17. Evolución del consumo de KMnO₄ durante los miniensayos.
- 50 Fig. 18. Evolución del pH durante los miniensayos con las concentraciones óptimas de los aditivos.
- Fig. 19. Pileta de ensayos con: A, cabezal de inyección; B, tanques de H₂O₂ y Fe+AC; C medidores de gases; D, sonda de temperatura; E, taque de aguas de purga; F, sonda de interfase.
- 55 Fig. 20. Espesor de gasolina en los sondeos centrales. Nótese todo el proceso: desde la inyección de gasolina hasta concluir el proceso de tratamiento en el día 47.
- Fig. 21. Evolución del nivel de agua y gasóleo en los sondeos centrales de pileta experimental. Se puede visualizar el espesor del gasóleo, los lotes de tratamiento (subida del nivel) y la eliminación de FLSNA en un período próximo a 25 días.
- 60 Fig. 22. Variación de la temperatura durante el proceso de remediación de los gasóleos en pileta experimental. Nótese los cinco aumentos de T debidos a cada una de las inyecciones que iniciaron la reacción Fenton. T del agua de inyección 24-26°C (reactivos y H₂O₂).
- 65

ES 2 362 230 A1

Ejemplos

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la especificidad y efectividad del procedimiento de descontaminación de emplazamientos afectados por hidrocarburos ligeros con la composición de la invención.

A continuación se exponen los trabajos realizados tanto la experimentación en laboratorio como en campo.

10 - Experimentación en laboratorio

Los ensayos realizados en la fase de experimentación de laboratorio, permitieron obtener importantes conclusiones y resultados que fueron de aplicación para la fase de experimentación en campo.

1. *Montaje del dispositivo de ensayo.* La primera actividad que se realizó fue el diseño y montaje del dispositivo de ensayo. Se diseñó un dispositivo flexible en cuanto a su estructura para tener la posibilidad de adecuarlo a las modificaciones que requirieran cada uno de los diferentes tipos de ensayos.

Los tipos de ensayos realizados, las características de los mismos y resultados esperados fueron:

TABLA 1

| Ensayos | Componentes | Resultados |
|----------|--|---|
| Tipo I | Agua Reactivos | Validación del dispositivo de ensayo Formación de calor y gas Dosificaciones óptimas, cinética de reacción Evaluación de subproductos Ataque a poblaciones microbianas. Todo relacionado con un medio inerte |
| Tipo II | Agua Reactivos Suelo Contaminante | Validación del dispositivo de ensayo Formación de calor y gas Dosificaciones óptimas, cinética de reacción Evaluación de subproductos Ataque a poblaciones microbianas. Importancia del tipo de suelo |
| Tipo III | Agua Reactivos Suelo Aditivos | Modificación de la cinética de reacción mediante el uso de "aditivos" en solución acuosa no contaminada |
| Tipo IV | Agua Reactivos Suelo Contaminantes Aditivo | Modificación de la cinética de reacción mediante el uso de "aditivos" en solución acuosa no contaminada |

2. *Ensayos de tipo I* (en fase acuosa). La realización de estos ensayos se llevó a cabo exclusivamente mediante fase acuosa contaminada de forma artificial; de esta manera se evitaba la entrada al sistema de la incertidumbre asociada a un suelo estructurado con una permeabilidad dada (con lo que se obtenía una mejor correlación en los resultados).

Las muestras contaminadas para todos los ensayos se prepararon en un bidón de polietileno de alta densidad de 60 litros; el volumen a utilizar en cada ensayo se introducía mediante una tubería de polietileno conectada a una bomba HPLC con el fin de reducir al máximo el contacto con la atmósfera de la solución a ensayar. En estos ensayos de tipo I se llevó a cabo un análisis inicial de la carga contaminante para cada tanda de tres ensayos (la preparación de la carga contaminante se realizó homogéneamente para cada tanda).

Posteriormente a la acidificación del medio se fueron añadiendo los reactivos al sistema, siempre llevando a cabo la monitorización de los parámetros de control. Al final de cada ensayo se realizó una analítica del agua resultante con el fin de determinar el grado de descontaminación conseguido.

En lo referente a la conservación de las muestras, de forma previa a su envío a laboratorio, se procedió a su acidificación hasta obtener un $\text{pH} < 2$. De esa forma se consiguió tanto detener la reacción de formación de radicales hidroxilo como las posteriores reacciones de oxidación. También se llevó a cabo el almacenamiento de las muestras en

ES 2 362 230 A1

una nevera de conservación ubicada en el laboratorio para evitar la posible pérdida de carga contaminante originada por procesos de volatilización o biodegradación. Estas operaciones son aplicables también a la totalidad de ensayos de tipo II y tipo IV. Una vez terminados los ensayos diarios programados se procedió al envío de muestras al laboratorio. Para ello se utilizó tanto el material necesario para evitar la posible rotura de las muestras durante el trayecto como enfriadores y una nevera portátil que garantizaran la refrigeración continua de las mismas hasta su llegada al laboratorio elegido.

Las variables experimentadas en estos ensayos fueron:

- 10 ■ Carga contaminante: constante. Se ensayó con una carga contaminante inicial de 30 mg/l de MTBE y 30 mg/l de gasolina.
- Concentración de H₂O₂ de inyección: 5, 10 y 30%.
- 15 ■ Concentración Fe: 10, 25 y 50 mg/l
- pH: ≈ 3 y ≈ 5.

20 Después de la finalización de los ensayos de tipo I se llevaron a cabo otros ensayos que tenían como objetivo fundamental incrementar el conocimiento sobre algunos aspectos que no quedaban del todo claros mediante la realización de los ensayos en fase acuosa. Su objeto fue:

- 25 ■ 3 ensayos en fase acuosa con diferente carga contaminante a la experimentada en los ensayos de tipo I (15 mg/l gasolina + 15 mg/l MTBE). Realizados con el fin de estimar la influencia de la concentración de contaminante en los resultados.
- 3 ensayos en fase acuosa variando la relación en peso H₂O₂/Contaminante. Realizados con el fin de estimar la influencia de la sobredosificación y la infradosificación respecto a la dosificación estequiométrica.

30 Además, con el fin de estudiar qué factores controlan la elevación de la temperatura y la liberación de volátiles, se realizaron los siguientes ensayos:

- 35 ■ 4 ensayos exclusivos de reactivos de Fenton, sin carga contaminante.
- 4 ensayos variando la carga contaminante desde 30 mg/l gasolina hasta 50% de agua y 50% gasolina.
- 40 ■ Dos ensayos de Poder Calorífico Superior de MTBE y gasolina.

Estos ensayos se llevaron a cabo para obtener un mayor conocimiento de cara a la implementación en campo de la tecnología y fueron fruto de incertidumbres surgidas en el transcurso de los ensayos de tipo I (condiciones en que se produce liberación de calor y vapores).

45 Por último, dentro de este primer tipo de ensayos, se llevó a cabo la experimentación del sistema de tratamiento con agua de un emplazamiento real y con la que se realizaron los siguientes ensayos:

- 50 ■ 5 ensayos de 24 horas de duración con tres muestreos de control durante los mismos (tras alrededor de 2 horas, 6 horas y 24 horas). Estos ensayos fueron realizados tomando como base los datos obtenidos en ensayos previos (se realizaron con las dosificaciones óptimas halladas anteriormente) y pensando también el modo más sencillo de implementación en campo. Existían dos motivos fundamentales para su realización: el primero obtener la eficiencia del tratamiento con altas cargas contaminantes y, el segundo, obtener información acerca de la cinética del tratamiento (% de descontaminación en función del tiempo). Las dosificaciones empleadas fueron las siguientes:
 - 55 ● Fe = 50 mg/l; pH = 5; H₂O₂ = 30%.
 - 60 ● Fe = 50 mg/l; pH = 5; = 10%.
 - Fe = 50 mg/l; pH = 5; = 5%.
- 65 ■ Un ensayo con una concentración de Fe de 100 mg/l con el fin de aquilatar el límite superior de peligrosidad. Los ensayos efectuados con anterioridad ponían de manifiesto la importancia de la concentración de Fe en el grado de descontaminación y en la liberación de calor así que se pensó que sería útil la realización de este ensayo con una carga inicial de catalizador del doble de la asignada de partida para los ensayos.
 - Fe = 100 mg/l; pH = 5; H₂O₂ = 30%.

ES 2 362 230 A1

- Una determinación de bacterias totales antes del tratamiento y después de acidificar.
- Un ensayo blanco.
- 3 ensayos de 2 horas de duración con las dosificaciones:

- Fe = 25 mg/l; pH = 5; H₂O₂ = 30%.

- Fe = 25 mg/l; pH = 5; H₂O₂ = 5%.

- Fe = 25 mg/l; pH = 3; H₂O₂ = 5%.

Los resultados de descontaminación obtenidos son prometedores, llegando incluso al 90% y con un nivel de peligrosidad bajo (teniendo en cuenta que los ensayos de TIPO I) se llevaron a cabo únicamente con agua) como se muestran en las figuras 5 y 7.

En la figura 7 se observan las tendencias de descontaminación de MTBE. Se observa que para los ensayos en fase acuosa (tipo I), el parámetro con más importancia de cara a la eficacia es la concentración de catalizador.

La monitorización de los gases (O₂, CO₂ y LEL, figura 8) pone de manifiesto el buen control de los vapores desprendidos durante la reacción.

3. Ensayos de tipo II (sobre “lechada”).

Los ensayos de tipo II (sobre “lechada”) se planificaron en función de los resultados de los de tipo I. Así se consideró que:

- La realización de ensayos de tipo lechada o “slurry test” tenían mayor interés que los ensayos con suelo artificial ya que de esa manera se evita introducir en el sistema un parámetro con bastante incertidumbre y difícilmente reproducible en laboratorio como es la permeabilidad (que está condicionada por las características texturales y estructurales del suelo muy difíciles de simular en laboratorio). Se decidió determinar la pérdida de eficiencia en el sistema debido a la química de las partículas sólidas de un suelo. Se ensayó con una relación de “suelo” (kg)/agua(litros) de 1/1.
- Se podía prescindir del valor de 10 mg/l de Fe para los ensayos de tipo II. Se consideró que en los resultados obtenidos en los ensayos de tipo I, quedaba patente que para esta concentración de Fe los resultados no eran óptimos en ningún rango de pH.
- Se consideró que los ensayos de tipo II se debían centrar en los mejores resultados obtenidos de los de tipo I. Así, se realizó un mayor número de ensayos con concentraciones de inyección de peróxido del 5% y concentraciones altas en Fe, dando prioridad a los ensayos con pH 5 de partida (buscando la optimización para la fase de experimentación en campo).
- Se consideró que lo más efectivo era ensayar las dosificaciones óptimas encontradas en los ensayos de tipo I con variaciones en diferentes parámetros tales como el contenido en arcillas, la variación en carbonatos y el TOC. En lugar de llevar a cabo los ensayos en dos suelos distintos, se optó por realizar ensayos con cinco tipos de “suelo” distintos.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 362 230 A1

Estos 5 tipos de suelos tienen composición según se indican en la siguiente tabla:

TABLA 2

| TIPO DE SUELO | ÁRIDO SILÍCEO (0-6 mm de ϕ) | ARCILLA | M.O. (TOC) | ÁRIDO CARBONATADO (2-6 mm de ϕ) |
|---------------|--------------------------------------|---------|------------|--|
| A | 88 % | 10% | 2% | - |
| B | 45% | 50% | 5% | - |
| C | 48% | 50% | 2% | - |
| D | 73% | 10% | 2% | 15% |
| E | 88% | 12% | - | - |

Tal y como se había realizado con anterioridad en los últimos ensayos de tipo I, se tomó agua contaminada en una E.S, añadiéndole además 20 mg/l de MTBE para formar la solución contaminada a tratar.

Las eficiencias de descontaminación total (suelo + agua) de los ensayos de tipo II fueron:

TABLA 3

| % descontaminación (TOTAL) | | | | | |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| SUELO "A" | 74.9 | 89.8 | 94.7 | 87.2 | 9.4 |
| SUELO "B" | -8.6 | 23.7 | 26.9 | | |
| SUELO "C" | 21.2 | 43.5 | | | |
| SUELO "D" | 91.8 | 76.6 | | | |
| SUELO "E" | | 94.3 | | | 46.3 |
| Relación Fe-pH-% H₂O₂ | 50 5 30 | 50 5 05 | 50 3 05 | 25 5 30 | 25 5 05 |

Se procedió a mezclar el "suelo" artificial con la solución contaminada 24 horas antes de realizar los ensayos (que también fueron realizados en tandas de tres) con el fin de dar tiempo a que la carga contaminante se distribuyese entre las dos fases (sólida y agua). Justo antes del inicio de los ensayos, y en una columna preparada de forma idéntica a las de ensayo, se procedió al muestreo inicial y envió a laboratorio de "suelo" y agua contaminada, para esa forma tener el punto de partida y poder comparar la eficiencia en el tratamiento en función del tipo de "suelo".

ES 2 362 230 A1

En la siguiente tabla se muestran los ensayos de tipo II realizados y componentes de los mismos:

TABLA 4

5

10

15

20

25

30

35

40

45

| Carga Cont. | Fe (mg/l) | pH inicial | % Per. Inyecc. | TIPO DE SUELO |
|------------------------------|-----------|------------|----------------|------------------|
| Estación de Servicio. | 50 | 5 | 5 | A |
| | 50 | 5 | 30 | A |
| | 50 | 3 | 5 | A |
| | 25 | 5 | 5 | A |
| | 25 | 5 | 30 | A |
| | 50 | 5 | 30 | B |
| | 50 | 3 | 5 | B |
| | 50 | 5 | 5 | B |
| | 50 | 5 | 30 | C |
| | 50 | 5 | 5 | C |
| | 50 | 5 | 30 | D |
| | 50 | 5 | 5 | D |
| | 50 | 5 | 5 | E |
| | 25 | 5 | 5 | E |
| | 50 | 5 | 5 | AGUA |
| | 50 | 3 | 5 | AGUA |
| 25 | 5 | 5 | AGUA | |

Las características de los suelos implementados en los ensayos de tipo II son:

TABLA 5

50

55

60

65

| TIPO DE SUELO | ÁRIDO SILÍCEO (0-6 mm de ϕ) | ARCILLA | M.O. (TOC) | ÁRIDO CARBONATADO (2-6 mm de ϕ) |
|------------------|--------------------------------------|---------|------------|---|
| A | 88 % | 10% | 2% | - |
| B | 45% | 50% | 5% | - |
| C | 48% | 50% | 2% | - |
| D | 73% | 10% | 2% | 15% |
| E | 88% | 12% | - | - |

ES 2 362 230 A1

Posteriormente a la acidificación del medio se fueron añadiendo los reactivos al sistema, siempre llevando a cabo la monitorización de los parámetros de control. Tanto durante el proceso de acidificación como en el de entrada de reactivos al medio, se procedió a mezclar y homogeneizar la lechada mediante agitación mecánica. Esto aseguraba que los parámetros medidos después de cada actuación fuesen los existentes en la totalidad del sistema. Al final de cada ensayo se realizó análisis tanto de “suelo” como del agua resultante con el fin de determinar el grado de oxidación de los contaminantes conseguido en relación contenido inicial. Se realizaron un total de 14 ensayos de tipo II (agua contaminada + “suelo”) así como otros tres exclusivamente de fase acuosa (semejantes a los de tipo I). Estos últimos fueron realizados para poder comparar de manera más fiel los resultados obtenidos con partículas sólidas como componentes del ensayo en relación al tratamiento de la fase acuosa.

En la figura 9 se muestra las tendencias de formación de gases durante la realización de estos ensayos; se observa que cuando se utiliza peróxido al 30% se incrementa la velocidad de producción de gases en relación a una inyección al 5%.

4. *Ensayos de tipo III* (estudio de aditivos)

Este tipo de ensayos estaban encaminados a obtener una ralentización de la reacción de Fenton mediante el uso de aditivos que, por una parte, complejan el hierro (con la posibilidad de trabajar a un pH más cercano a los existentes en los suelos naturales) y, por otro lado, dotan al peróxido de hidrógeno de una mayor estabilidad (con lo que se mejora el transporte de los reactivos a lo largo del flujo subterráneo). El uso de los aditivos (Fenton modificado) seleccionados para la presente invención conllevó la no acidificación previa del medio mediante ácido sulfúrico para la realización de los ensayos de tipo III.

Los aditivos utilizados (ácidos orgánicos débiles) fueron ácido acético, ácido cítrico y ácido oxálico. Para reducir el número de ensayos, previamente a los ensayos de tipo III se realizaron, en vasos de precipitado -y exclusivamente en medio acuoso (no contaminado)-, mini-ensayos para analizar la vida media de los reactivos en función del aditivo utilizado y su concentración. Para ello, se controló la evolución temporal del consumo de permanganato potásico (KMnO_4) durante los mismos. En total se realizaron 28 mini-ensayos de 1 hora de duración (unos partiendo de un pH ≈ 5 y otros partiendo de un pH ≈ 3) de los que se obtuvieron conclusiones prometedoras (siempre teniendo en cuenta que el consumo de KMnO_4 no es del todo correlacionable con el contenido en H_2O_2 de las muestras analizadas). Todos los mini-ensayos fueron realizados con una concentración de 50 mg/l de Fe y 300 ppm iniciales de peróxido de hidrógeno.

A continuación se muestran los datos de los mini ensayos previos a los ensayos tipo III. En este primer caso, el pH era próximo a 3, y corresponde al producido por la concentración ensayada de aditivo:

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 362 230 A1

TABLA 6

| ADITIVO | MASA (mg) | CONSUMO DE KMnO4 (ml) | | | | ADITIVO | MASA (mg) | Eh (mV) | | | | |
|---------|-----------|-----------------------|--------|--------|--------|---------|-----------|---------|-------|--------|--------|--------|
| | | 6 | 15 | 30 | 45 | | | 60 | t = 6 | t = 15 | t = 30 | t = 45 |
| ACÉTICO | 123.4 | 27.1 | 27 | 27 | 26.8 | A1 | 123.4 | 557 | 559 | 560 | 560 | 559 |
| | 8.8 | 26.1 | 26 | 25.8 | 25.7 | A2 | 8.8 | 536 | 538 | 540 | 538 | 540 |
| | 4.4 | 26.8 | 27 | 26.7 | 26.4 | A3 | 4.4 | 548 | 530 | 530 | 528 | 530 |
| | 1.0 | 27 | 26.5 | 26 | 25.8 | A4 | 1.0 | 561 | 541 | 525 | 518 | 518 |
| | 17.6 | 27.7 | 27.2 | 27.1 | 27.1 | A5 | 17.6 | 562 | 563 | 566 | 565 | 564 |
| OXÁLICO | 183.1 | 28.2 | 26.9 | 24.7 | 22.7 | O1 | 183.1 | 512 | 514 | 513 | 514 | 515 |
| | 7.0 | 21.5 | 21 | 19.9 | 18.4 | O2 | 7.0 | 513 | 521 | 524 | 527 | 528 |
| | 61.0 | 22.1 | 19 | 16.6 | 14.2 | O3 | 61.0 | 541 | 555 | 557 | 562 | 563 |
| | 36.6 | 26.4 | 20 | 18.1 | 16.6 | O4 | 36.6 | 544 | 559 | 562 | 562 | 564 |
| | 1.0 | 23.8 | 22.1 | 21 | 19 | O5 | 1.0 | 524 | 519 | 521 | 519 | 511 |
| CÍTRICO | 355.2 | 31.3 | 30.9 | 31 | 31.5 | C1 | 355.2 | 490 | 503 | 509 | 508 | 511 |
| | 710.4 | 31.6 | 31.4 | 31.8 | 32 | C2 | 710.4 | 497 | 501 | 504 | 504 | 507 |
| | 118.4 | 23.6 | 16.2 | 12.7 | 10.5 | C3 | 118.4 | 539 | 536 | 538 | 540 | 540 |
| | 71.0 | 19.8 | 12.9 | 9 | 6.8 | C4 | 71.0 | 543 | 558 | 561 | 567 | 568 |
| | 236.8 | 25.4 | 25.3 | 25.2 | 25.6 | C5 | 236.8 | 525 | 517 | 518 | 518 | 518 |
| 7.0 | 21.3 | 19.3 | 17.8 | 17 | C6 | 7.0 | 520 | 518 | 515 | 519 | 510 | |
| ADITIVO | MASA (mg) | pH | | | | ADITIVO | MASA (mg) | Eh (mV) | | | | |
| | | t = 6 | t = 15 | t = 30 | t = 45 | | | t = 60 | t = 6 | t = 15 | t = 30 | t = 45 |
| ACÉTICO | 123.4 | 2.16 | 2.13 | 2.12 | 2.1 | A1 | 123.4 | 557 | 559 | 560 | 560 | 559 |
| | 8.8 | 2.68 | 2.7 | 2.67 | 2.68 | A2 | 8.8 | 536 | 538 | 540 | 538 | 540 |
| | 4.4 | 2.88 | 2.78 | 2.87 | 2.74 | A3 | 4.4 | 548 | 530 | 530 | 528 | 530 |
| | 1.0 | 3.1 | 3.04 | 3.09 | 3.08 | A4 | 1.0 | 561 | 541 | 525 | 518 | 518 |
| | 17.6 | 2.5 | 2.53 | 2.58 | 2.48 | A5 | 17.6 | 562 | 563 | 566 | 565 | 564 |
| OXÁLICO | 183.1 | 2.77 | 2.74 | 2.74 | 2.72 | O1 | 183.1 | 512 | 514 | 513 | 514 | 515 |
| | 7.0 | 3.03 | 3.08 | 2.95 | 3 | O2 | 7.0 | 513 | 521 | 524 | 527 | 528 |
| | 61.0 | 3.09 | 3.03 | 3.06 | 3.04 | O3 | 61.0 | 541 | 555 | 557 | 562 | 563 |
| | 36.6 | 3.05 | 2.98 | 2.94 | 3 | O4 | 36.6 | 544 | 559 | 562 | 562 | 564 |
| | 1.0 | 3.17 | 3.03 | 3.03 | 2.99 | O5 | 1.0 | 524 | 519 | 521 | 519 | 511 |
| CÍTRICO | 355.2 | 2.57 | 2.52 | 2.48 | 2.44 | C1 | 355.2 | 490 | 503 | 509 | 508 | 511 |
| | 710.4 | 2.53 | 2.44 | 2.48 | 2.42 | C2 | 710.4 | 497 | 501 | 504 | 504 | 507 |
| | 118.4 | 2.62 | 2.81 | 2.77 | 2.8 | C3 | 118.4 | 539 | 536 | 538 | 540 | 540 |
| | 71.0 | 2.89 | 3.02 | 2.97 | 3.03 | C4 | 71.0 | 543 | 558 | 561 | 567 | 568 |
| | 236.8 | 2.64 | 2.56 | 2.65 | 2.57 | C5 | 236.8 | 525 | 517 | 518 | 518 | 518 |
| 7.0 | 3.14 | 3.08 | 3.07 | 3.01 | C6 | 7.0 | 520 | 518 | 515 | 519 | 510 | |
| 7.0 | 3.14 | 2.94 | 2.98 | 2.87 | C6 | 7.0 | 555 | 549 | 547 | 542 | 529 | |

Concentración de Hierro = 50mg/l para todos los ensayos
 Concentración de Peróxido de Hidrógeno inicial = 300 ppm
 t = minutos

A continuación se muestran los mini ensayos en los que el pH de partida fue de aproximadamente 5.

ES 2 362 230 A1

TABLA 7

| ADITIVO | MASA (mg) | CONSUMO DE KMnO4 (ml) | | | | | ADITIVO | MASA (mg) | Eh (mV) | | | | |
|---------|-----------|-----------------------|--------|--------|--------|--------|---------|-----------|---------|--------|--------|--------|--------|
| | | 6 | 15 | 30 | 45 | 60 | | | t = 6 | t = 15 | t = 30 | t = 45 | t = 60 |
| ACÉTICO | 14.0 | 7.3 | 7.1 | 7.2 | 7.2 | 7.1 | A1 | 14.0 | 560 | 558 | 559 | 558 | 559 |
| | | | | | | | A2 | | | | | | |
| | | | | | | | A3 | | | | | | |
| | 1.0 | 8.5 | 8.3 | 8.1 | 8.1 | 8.1 | A4 | 1.0 | 511 | 507 | 509 | 511 | 510 |
| | | | | | | | A5 | | | | | | |
| OXÁLICO | 14.0 | 10.4 | 9.6 | 9.1 | 8.1 | 7.6 | O1 | 14.0 | 475 | 479 | 479 | 480 | 482 |
| | | | | | | | O2 | | | | | | |
| | | | | | | | O3 | | | | | | |
| | | | | | | | O4 | | | | | | |
| | 1.0 | 8.8 | 8.8 | 8.9 | 8.8 | 8.8 | O5 | 1.0 | 374 | 369 | 372 | 373 | 371 |
| CÍTRICO | | | | | | | C1 | | | | | | |
| | | | | | | | C2 | | | | | | |
| | | | | | | | C3 | | | | | | |
| | | | | | | | C4 | | | | | | |
| | 14.0 | 6.3 | 4.6 | 3.7 | 3.4 | 3.2 | C5 | 14.0 | 436 | 422 | 399 | 374 | 352 |
| | 1.0 | 8.7 | 8.5 | 8.4 | 8.3 | 8.3 | C7 | 1.0 | 374 | 369 | 375 | 371 | 362 |
| | | | | | | C6 | | | | | | | |
| ADITIVO | MASA (mg) | pH | | | | | ADITIVO | MASA (mg) | Eh (mV) | | | | |
| | | t = 6 | t = 15 | t = 30 | t = 45 | t = 60 | | | t = 6 | t = 15 | t = 30 | t = 45 | t = 60 |
| ACÉTICO | 14.0 | 2.76 | 2.79 | 2.78 | 2.74 | 2.78 | A1 | 14.0 | 560 | 558 | 559 | 558 | 559 |
| | | | | | | | A2 | | | | | | |
| | | | | | | | A3 | | | | | | |
| | 1.0 | 3.42 | 3.59 | 3.38 | 3.47 | 3.42 | A4 | 1.0 | 511 | 507 | 509 | 511 | 510 |
| | | | | | | | A5 | | | | | | |
| OXÁLICO | 14.0 | 3.88 | 3.88 | 3.84 | 3.75 | 3.78 | O1 | 14.0 | 475 | 479 | 479 | 480 | 482 |
| | | | | | | | O2 | | | | | | |
| | | | | | | | O3 | | | | | | |
| | | | | | | | O4 | | | | | | |
| | 1.0 | 5.44 | 5.54 | 5.51 | 5.59 | 5.5 | O5 | 1.0 | 374 | 369 | 372 | 373 | 371 |
| CÍTRICO | | | | | | | C1 | | | | | | |
| | | | | | | | C2 | | | | | | |
| | | | | | | | C3 | | | | | | |
| | | | | | | | C4 | | | | | | |
| | 14.0 | 3.59 | 3.55 | 3.62 | 3.61 | 3.77 | C5 | 14.0 | 436 | 422 | 399 | 374 | 352 |
| | 1.0 | 5.41 | 5.52 | 5.42 | 5.63 | 5.59 | C7 | 1.0 | 374 | 369 | 375 | 371 | 362 |
| | | | | | | C6 | | | | | | | |

Concentración de Hierro = 50mg/l para todos los ensayos
 Concentración de Peróxido de Hidrógeno inicial = 100 ppm
 t = minutos

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

ES 2 362 230 A1

De forma previa a la realización de estos mini-ensayos, hubo que elegir las concentraciones a ensayar en los mismos y por tanto la dosificación en función del contenido en hierro de cada prueba. Para ello se procedió de la forma que se muestra a continuación:

- 5 ■ Cálculo teórico inicial de dosificación de aditivos en función de las constantes de estabilidad de complejos metálicos. Se tomó como valores de hierro a emplear los mejores datos obtenidos en los ensayos realizados de tipo I y II (25 y 50 mg/l de Fe) y como valor estándar a ensayar para todas las pruebas, mini-ensayos y ensayos de tipo III, 300 ppm de H₂O₂.
- 10 ■ Después se procedió a realizar pruebas no monitorizadas comenzando con la dosificación ideal, y se observó que el sistema era altamente estable debido quizás a una sobredosificación (el pH era muy ácido ≈ 2).
- 15 ■ El tercer paso fue la realización de pruebas con menores concentraciones de aditivos hasta que se obtuvieron variaciones que fueron perceptibles para que los mini-ensayos a realizar cumplieran realmente su función.
- 20 ■ Como trabajo complementario se procedió a la realización de unas pruebas consistentes en la valoración del consumo de permanganato potásico en función del tiempo, tanto del peróxido de hidrógeno en agua (300 ppm y sin concentración de hierro) para observar el grado de estabilidad del mismo, como de distintas mezclas de éste con hierro (25 y 50 mg/l de Fe).

25 Posteriormente, y ya dentro de la implementación de los mini-ensayos, se fue variando la dosificación ensayada según se iba realizando el análisis de los resultados. En función de estos los mismos, se seleccionaron dos concentraciones óptimas de los diferentes aditivos y fueron probadas en los ensayos de tipo III.

30

(Tabla pasa a página siguiente)

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 362 230 A1

Los cálculos iniciales para la obtención de dosificaciones de aditivos fueron los siguientes:

TABLA 8

| [Fe] = | 50 mg | | | | | | | | | | |
|---------|--------|-------|-------|------------|----------|--------|---------|---------|---------|---------|------|
| | L | L2 | L3 | MAYOR CTE. | Media Ar | IDEAL | 2*ideal | ideal/3 | ideal/5 | ideal/7 | |
| ACÉTICO | C2H4O2 | 53.9 | 107.7 | 161.6 | 161.6 | 748.7 | 123.4 | 246.8 | 41.1 | 24.7 | 17.6 |
| OXALICO | C2H2O4 | 80.8 | 161.6 | 242.4 | 242.4 | 1123.0 | 183.1 | 366.2 | 61.0 | 36.6 | 26.2 |
| CITRICO | C6H8O6 | 158.0 | 316.0 | 474.0 | 474.0 | 2196.1 | 355.2 | 710.4 | 118.4 | 71.0 | 50.7 |

| [Fe] = | 25 mg | | | | | | | | | | |
|---------|--------|------|-------|------------|----------|--------|---------|---------|---------|---------|------|
| | L | L2 | L3 | MAYOR CTE. | Media Ar | IDEAL | 2*ideal | ideal/3 | ideal/5 | ideal/7 | |
| ACÉTICO | C2H4O2 | 26.9 | 53.9 | 80.8 | 80.8 | 374.3 | 61.7 | 123.4 | 20.6 | 12.3 | 8.8 |
| OXALICO | C2H2O4 | 40.4 | 80.8 | 121.2 | 121.2 | 561.5 | 91.5 | 183.1 | 30.5 | 18.3 | 13.1 |
| CITRICO | C6H8O6 | 79.0 | 158.0 | 237.0 | 237.0 | 1098.0 | 177.6 | 355.2 | 59.2 | 35.5 | 25.4 |

FeL = mono-(acetato, oxalato, citrato) de hierro

FeL2 = di-(acetato, oxalato, citrato) de hierro

FeL3 = tri-(acetato, oxalato, citrato) de hierro

El cítrico es el único que forma complejos con el Fe²⁺ además de con el Fe³⁺ (los demás sólo con este último)

Se puede pensar:

1. La especie preponderante formada es la de mayor constante (L3)
2. La media aritmética (cada especie por su constante y / entre 3)
3. La teórica estequiométrica (ideal). Media Ponderada

| |
|-------------------|
| MAYOR CTE. |
| Media Ar |
| IDEAL |

ES 2 362 230 A1

Los ensayos se basaron en la introducción de los reactivos de Fenton y aditivos en columnas de “suelo artificial” y el análisis del “lixiviado” (se analizó exclusivamente Fe_{TOT} y consumo de $KMnO_4$). La mezcla fluyó a lo largo de la columna saturada (con agua no contaminada) y se evaluó la pérdida de los reactivos a lo largo de la misma y la optimización producida mediante el uso de aditivos. Se realizaron un total de 7 ensayos de tipo III (uno de ellos mediante el uso de reactivos de Fenton sin aditivos y con acidificación previa por medio de H_2SO_4). La concentración de hierro ensayada fue de 50 mg/l y la de peróxido inicial de 300 ppm. Durante el proceso de ensayo se monitorizó, de forma discrecional, el pH, Eh, consumo de $KMnO_4$ y Fe_{TOT} .

En la figura 10 se muestran las tendencias de consumo de $KMnO_4$ en ensayos con ácido acético y un pH de partida de 3.

En la siguiente tabla se muestran los valores obtenidos de pH, Eh, consumo de $KMnO_4$ y concentración de Fe_{TOT} en estos ensayos tipo III, todos los ensayos se realizan con un pH inicial de 6.71.

(Tabla pasa a página siguiente)

TABLA 9

| 10 mg/l A1 | Ácido Acético | | | 10 mg/l C1 | Ácido Cítrico | | | 10 mg/l O1 | Ácido Oxálico | | | | |
|----------------|---------------|--------|--------|---------------|---------------|-------|--------|----------------|---------------|-------|--------|--------|--------|
| | t = 0 | t = 30 | t = 60 | | t = 90 | t = 0 | t = 30 | | t = 60 | t = 0 | t = 30 | t = 60 | t = 90 |
| pH | 5.98 | 6.1 | 6.09 | 6.13 | 6.35 | 6.33 | 6.48 | 6.28 | pH | 6.47 | 6.4 | 6.36 | 6.3 |
| Eh | 340 | 326 | 334 | 331 | 320 | 309 | 312 | 306 | Eh | 308 | 323 | 308 | 307 |
| Fe (mg/l) | 16.9 | 19.3 | 14.5 | 10.5 | 25.8 | 22.3 | 18 | 16.4 | Fe (mg/l) | 16.3 | 13.7 | 11.1 | 8 |
| KMnO4 | 31 | 24.3 | 22.6 | 23.3 | 38.3 | 33.9 | 26.6 | 24.7 | KMnO4 | 36 | 27.8 | 23.1 | 21 |
| 100 mg/l A2 | Ácido Acético | | | 100mg/l C2 | Ácido Cítrico | | | 100 mg/l O2 | Ácido Oxálico | | | | |
| | t = 0 | t = 30 | t = 60 | | t = 90 | t = 0 | t = 30 | | t = 60 | t = 0 | t = 30 | t = 60 | t = 90 |
| pH | 5.1 | 5.49 | 5.65 | 5.5 | 6.53 | 6.6 | 6.55 | 6.5 | pH | 6.2 | 6.37 | 6.25 | 6.31 |
| Eh | 379 | 363 | 355 | 632 | 300 | 301 | 295 | 287 | Eh | 322 | 323 | 320 | 317 |
| Fe (mg/l) | 28 | 22 | 13.6 | 12.9 | 30.6 | 28.5 | 25 | 25.2 | Fe (mg/l) | 10.6 | 6.9 | 5.4 | 4.5 |
| KMnO4 | 37.3 | 10.5 | 24.4 | 24.3 | 36.2 | 27.1 | 21.5 | 20.5 | KMnO4 | 43.7 | 33.4 | 29.2 | 26.2 |

| F/N | ACIDIFICACIÓN H2SO4 | | | |
|-----------|---------------------|--------|--------|--------|
| | t = 0 | t = 30 | t = 60 | t = 90 |
| pH | 5.52 | 6.05 | 6.02 | 5.93 |
| Eh | 357 | 341 | 331 | 333 |
| Fe (mg/l) | 21 | 14 | 11.2 | 7.2 |
| KMnO4 | 37 | 26.6 | 23.7 | 21.6 |

Concentración inicial de Hierro = 50mg/l para todos los ensayos
 Concentración de Peróxido de Hidrógeno inicial = 300 ppm
 t = minutos
 5 Kg de SUELO de alta permeabilidad
 5 Litros de agua

ES 2 362 230 A1

5. Ensayos de tipo IV (con aditivos y sobre lechada)

Estos últimos ensayos se realizaron mediante un modo de operación similar a los ensayos de tipo II. Las únicas modificaciones que se realizaron en cuanto a su implementación con respecto a los anteriores fueron que el agua se contaminó de forma artificial (30 mg/l de MTBE, 14 mg/l de Iso-Octano y 8 mg/l de Tolueno), y la utilización de aditivos en lugar de la acidificación convencional mediante ácido sulfúrico.

El “suelo” elegido para estos ensayos fue el de tipo “A” (uno de los suelos utilizados en ensayos anteriores), ya que se trataba de un “suelo” con una cantidad de arcillas y materia orgánica (M.O.) no muy acusada y se consideró que para poder correlacionar exclusivamente la aplicación de aditivos se trataba de no introducir otras incertidumbres al sistema. Como carga contaminante inicial se tomó, por tanto, 52 mg/l y se dosificó el peso de peróxido de hidrógeno tal y como se había realizado en ensayos anteriores (H_2O_2 /Carga contaminante = 10/1). Todos los ensayos de tipo IV se ejecutaron con 50 mg/l de hierro y se intentó tener un pH de partida cercano a 5 para de esa manera reproducir las condiciones consideradas más favorables para la aplicación de la técnica en campo. El objetivo de estos ensayos fue validar los resultados obtenidos en los ensayos con aditivos sin carga contaminante (tipo III) mediante ensayos con carga contaminante; para ello, se tomó como base los mismos y se llevaron a cabo tres ensayos (además de uno sin aditivos para tener un punto de comparación) con los de mejores resultados en cuanto a modificación de la cinética de reacción obtenidos en los de tipo III (10 mg/l de ácido cítrico y 10 mg/l de ácido acético), todo ello encaminado a la optimización de los tiempos de reacción y tratamiento de posibles plumas contaminantes de BTEX y/o MTBE. El tercer ensayo se realizó con 100 mg/l de ácido acético para observar realmente la influencia de la sobredosificación (siempre con un rango de pH inicial cercano a 5) de aditivo en la eficiencia de descontaminación.

Al igual que en los ensayos de tipo II se envió a laboratorio tanto muestras de la mezcla contaminante inicial como de la final (de “suelo” y agua). Los ensayos fueron realizados en tandas de dos, monitorizándose los gases en el ensayo que se pensaba que tendría una mayor eficiencia en la descontaminación (ensayo C1 con 10 mg/l de ácido cítrico) y en el ensayo con cierta sobredosificación de aditivo (ensayo A2 con 100 mg/l de ácido acético).

Eficiencia de descontaminación total de “suelo” + agua en estos ensayos tipo IV. Se puede observar como todos los ensayos realizados con aditivos tienen unos porcentajes de descontaminación mayores que el ensayo realizado de forma convencional.

TABLA 10

| | % Descontaminación (TOTAL) |
|---|-----------------------------------|
| Cítrico (C1=10 mg/l) | 91.5 |
| Acético (A1=10 mg/l) | 68.9 |
| Acético (A2=100 mg/l) | 75.8 |
| FENTON NORMAL H_2SO_4 | 59.7 |
| Relación Fe-pH-% H_2O_2 | 50 - 5 - 05 |

En la figura 11 se muestra la motorización de gases, observándose la estabilización en la generación de CO_2 y LEL, con valores siempre inferiores a los obtenidos en los ensayos de tipo II. No se sobrepasa el índice de peligrosidad de volátiles ni de oxígeno, con una eficiencia de remediación obtenida del 91.5%.

6. Análisis de resultados y planificación de la fase de experimentación en campo

La documentación revisada durante el estudio del estado de la técnica, y los resultados obtenidos de la fase de experimentación en laboratorio, permitieron obtener una visión bastante completa de las principales características de la oxidación con reactivo de FENTON y sus condiciones de aplicación en suelos y acuíferos. Así, se procedió a ensayar en condiciones reales (campo).

ES 2 362 230 A1

- Experimentación en campo

1. Investigación complementaria

5 Una vez seleccionado el emplazamiento, comenzó la fase de experimentación en campo. A continuación se exponen las tareas llevadas a cabo para la realización de la experimentación en campo. En la figura 12 se pueden observar los sondeos con los que se contó para la investigación. Los trabajos realizados en esta etapa inicial incluyeron:

10 ■ Perforación de 8 sondeos, que sirvieron tanto para la investigación complementaria como para el tratamiento propiamente dicho. La profundidad de las perforaciones varió entre 17 y 18 metros, estando condicionada por una intercalación arcillosa encontrada a esas profundidades. La parte más superficial del espacio anular se rellenó con bentonita y cemento hasta un metro de profundidad, aunque en dos de los sondeos se colocó un sello de bentonita intermedio evitando la circulación de los reactivos por el empaque de gravas del anular y para poder tratar tramos de forma independiente. Durante la perforación se realizaron mediciones de volátiles mediante la técnica de “espacio en cabeza” en las muestras extraídas cada metro de sondeo y en tramos singulares. Cabe destacar el hecho de la realización de calicatas manuales previas a la perforación en zonas cercanas a los tanques para evitar posibles problemas de roturas en líneas, etc.

20 ■ Muestreo de suelos y aguas en estos 8 sondeos. Las determinaciones analíticas realizadas fueron:

25 En laboratorio: aerobios totales, pH, DQO, TOC, MTBE, ETBE, BTEX, Hidrocarburos totales del petróleo (TPH), conductividad, alcalinidad y elementos mayoritarios ($\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, SO_4^{2-} , Cl^- ; Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ ; Fe_{TOT} , Mn).

30 Estos datos analíticos relativos a componentes contaminantes obtenidos en la etapa de investigación complementaria del emplazamiento, se muestran en la siguiente tabla:

35
40
45
50
55
60
65
(Tabla pasa a página siguiente)

TABLA 11

| AGUAS | | | | | | | | | | | |
|-----------|---------|---------|-------|-------|--------|--------|--------|---------|-------------|-------------|---------|
| | mg/l | | | | | | | | | | |
| | MTBE | ETBE | TBE | TBA | B | T | E | X | TPH (GROSS) | TPH (GROSS) | TOTAL |
| PF1 | 12,000 | 2,010 | 0,000 | 0,700 | 0,100 | 0,000 | 0,024 | 0,475 | 12,400 | 0,000 | 27,961 |
| PF2 | 2,500 | 2,200 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,110 | 0,000 | 0,500 | 6,310 | 0,010 | 12,745 |
| PF3 | 0,400 | 1,144 | 3,100 | 0,000 | 0,000 | 0,010 | 0,000 | 0,000 | 1,440 | 0,000 | 6,242 |
| PF4 | 140,000 | 102,000 | 0,000 | 0,000 | 14,000 | 98,000 | 71,000 | 288,000 | 258,000 | 3,720 | 975,362 |
| PF5 | 20,000 | 31,701 | 0,000 | 3,000 | 1,000 | 3,000 | 1,700 | 5,400 | 70,000 | 1,000 | 151,600 |
| PF6 | 0,000 | 2,400 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 3,200 | 0,000 | 7,600 |
| PF7 | 0,070 | 0,051 | 0,000 | 0,000 | 0,100 | 0,000 | 0,000 | 0,010 | 2,000 | 0,007 | 4,053 |
| PF8 | 3,000 | 11,000 | 0,000 | 3,000 | 0,000 | 0,000 | 0,047 | 0,310 | 16,000 | 0,010 | 37,910 |
| ST | 42,000 | 11,041 | 0,000 | 4,200 | 2,700 | 0,000 | 0,000 | 3,500 | 36,000 | 2,577 | 106,666 |
| PF08 | 0,170 | 0,400 | 0,000 | 0,100 | 0,010 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,500 | 0,000 | 1,221 |
| PF09 | 0,710 | 2,300 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,010 | 2,000 | 0,010 | 6,319 |
| | | | | | | | | | | | |
| SUELOS | | | | | | | | | | | |
| | mg/kg | | | | | | | | | | |
| | MTBE | ETBE | TBE | TBA | B | T | E | X | TPH (GROSS) | TPH (GROSS) | TOTAL |
| PF1 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 1,200 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,120 | 0,000 | 1,320 |
| PF2 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,120 | 0,000 | 1,220 |
| PF3 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,200 | 0,200 |
| PF4 | 0,004 | 0,000 | 0,000 | 2,400 | 0,000 | 0,000 | 0,010 | 0,121 | 6,470 | 97,000 | 106,000 |
| PF5 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 3,000 | 3,000 |
| PF6 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,100 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,100 | 2,300 | 2,500 |
| PF7 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 2,100 | 2,100 |
| PF8 | 0,014 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,100 | 7,000 | 7,120 |
| ST (0,00) | | | | | | | | | | | |

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

ES 2 362 230 A1

En campo se analizó, de forma previa al tratamiento: pH, DQO, oxígeno disuelto, hierro total, temperatura, conductividad, Eh y determinación del blanco de peróxido.

- Realización de 2 ensayos de bombeo para la obtención de los parámetros hidráulicos necesarios y las condiciones hidrodinámicas y de transporte de masa existentes en el emplazamiento:

Permeabilidad, coeficiente de almacenamiento, transmisividad, coeficientes de dispersión, velocidad real de flujo, gradientes, porosidad efectiva, niveles, espesores saturados, etc.

Se realizaron pruebas en dos puntos diferentes: PF1 -ensayo de bombeo único- y PF8 -ensayo de interferencia y escalonado tomando como punto de observación el sondeo PF3-.

- De forma previa a la realización de los ensayos de bombeo y la toma de muestras, se procedió a la limpieza de los piezómetros.

Por último se procedió a la nivelación topográfica tanto de los nuevos puntos como de los antiguos y de la estación de servicio en general.

2. Ensayos de tratabilidad en laboratorio

Con los datos obtenidos en la etapa inicial, unida a la información ya existente del emplazamiento, se procedió a realizar los correspondientes ensayos de tratabilidad. Tal y como se tenía previsto se realizó un ensayo en fase acuosa y tres de “tipo lechada” con las características que se muestran a continuación:

Ensayo fase acuosa:

- Agua procedente del sondeo PF4.
- Relación peróxido/contaminante 10/1 (en peso).
- Concentración de inyección de peróxido = 10%.
- pH del tratamiento ~ 5.
- Concentración de catalizador = 50 mg/l (Fe).

Tres ensayos de “tipo lechada”:

- Agua procedente del sondeo PF4.
- Componentes sólidos de la “lechada”: mezcla de gravas y arenas de diferentes sondeos (siempre pertenecientes a la zona a tratar).
- Relación peróxido/contaminante 10/1 (en peso).
- Concentración de inyección de peróxido = 10%.
- pH del tratamiento ~ 5.
- Concentración de catalizador = de 0; 25 y 50 mg/l (Fe).

ES 2 362 230 A1

Los datos analíticos y porcentajes de descontaminación obtenidos en los ensayos de tratabilidad son los siguientes:

TABLA 12

| AGUAS | | | | | | | | | | | | |
|----------|---------|---------|-------|-------|--------|--------|--------|---------|-----------|-----------|-----------|---------|
| mg/l | | | | | | | | | | | | |
| | MTBE | ETBE | TBE | TBA | B | T | E | X | TPH (GRO) | TPH (DRO) | TPH (DRO) | TOTAL |
| PF4 | 149,000 | 192,800 | 0,000 | 0,000 | 14,000 | 39,000 | 71,000 | 290,000 | 250,000 | 3,722 | 0,878 | 975,582 |
| A-266510 | 58,000 | 39,600 | 0,000 | 1,200 | 1,800 | 8,800 | 1,700 | 7,800 | 42,800 | 0,878 | 2,361 | 187,915 |
| SAH60510 | 58,000 | 33,877 | 0,000 | 0,300 | 1,000 | 5,000 | 1,500 | 0,500 | 34,500 | 0,500 | 2,598 | 138,928 |
| SAH25510 | 58,000 | 33,370 | 0,000 | 0,400 | 1,000 | 5,800 | 1,500 | 0,400 | 38,000 | 0,500 | 2,598 | 138,928 |
| SAH80510 | 58,000 | 41,588 | 0,000 | 1,500 | 2,400 | 8,000 | 2,400 | 10,800 | 61,000 | 0,500 | 0,500 | 180,848 |

| SUELOS | | | | | | | | | | | | |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|-----------|-----------|---------|
| mg/kg | | | | | | | | | | | | |
| | MTBE | ETBE | TBE | TBA | B | T | E | X | TPH (GRO) | TPH (DRO) | TPH (DRO) | TOTAL |
| PF4 | 0,004 | 0,000 | 0,000 | 2,400 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,421 | 0,470 | 97,000 | 100,000 |
| SAH60510 | 1,700 | 0,600 | 1,100 | 2,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,450 | 15,400 | 11,000 | 32,112 |
| SAH25510 | 1,500 | 0,549 | 3,443 | 2,500 | 0,000 | 0,001 | 0,000 | 0,000 | 0,264 | 6,200 | 0,500 | 19,945 |
| SAH80510 | 0,740 | 0,288 | 1,000 | 1,700 | 0,000 | 0,014 | 0,000 | 0,000 | 0,004 | 15,400 | 21,000 | 41,136 |

| PORCENTAJES TOTAL DESCONTAMINACIÓN (agua + suelo) | | | | | | | | | | | | |
|---|------|------|-----|-----|------|------|------|------|-----------|-----------|-----------|-------|
| | MTBE | ETBE | TBE | TBA | B | T | E | X | TPH (GRO) | TPH (DRO) | TPH (DRO) | TOTAL |
| 60510 | 82,1 | 60,3 | ND | ND | 88,8 | 94,3 | 97,9 | 97,9 | 87,8 | 80,8 | -288,7 | 82,7 |
| 26610 | 80,2 | 67,0 | ND | ND | 88,4 | 94,1 | 97,8 | 97,8 | 87,8 | 83,2 | -144,4 | 83,6 |
| 80510 | 87,3 | 80,3 | ND | ND | 82,8 | 91,2 | 98,8 | 98,8 | 98,4 | 74,2 | -589,8 | 77,2 |

| PORCENTAJES TOTAL DESCONTAMINACIÓN (ensayo en fase acuosa) | | | | | | | | | | | | |
|--|------|------|-----|-----|------|------|------|------|-----------|-----------|-----------|-------|
| | MTBE | ETBE | TBE | TBA | B | T | E | X | TPH (GRO) | TPH (DRO) | TPH (DRO) | TOTAL |
| A-266510 | 87,8 | 61,8 | ND | ND | 88,4 | 93,8 | 97,8 | 97,8 | 87,8 | 88,2 | -84,8 | 82,8 |

Leyenda de las muestras: SA-H-xx-y-z
 SA = Ensayo de tipo (letrada)
 H = Hidrocarburo
 xx = Concentración de catalizador (mg/l)
 y = pH de partida
 z = Concentración de inyección de peróxido

EN REALIDAD NO SE TOMA COMO ENSAYAZA

ES 2 362 230 A1

3. Experimentación en campo

El emplazamiento se dividió en tres sectores suficientemente separados entre sí como para que las actuaciones llevadas a cabo en cada uno de ellos no afectasen a los otros (figura 13). En cada sector se experimentaron distintas formas de tratamiento. El primer trabajo realizado consistió en la ubicación de la zona de almacén y manipulación de los reactivos. Así, se decidió instalar dos zonas de almacén diferenciadas y la ubicación de una caseta de obra en la que se instaló el laboratorio de campo.

A continuación se exponen los ensayos realizados en cada una de las zonas, pero primeramente se ha de tener en cuenta algunas generalidades que han sido de aplicación para todos los ensayos:

- Se ha utilizado peróxido de hidrógeno al 8%. Respecto al hierro, se ha implementado una sal ferrosa ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) llevándose a cabo las inyecciones con una concentración de 25 mg/l de Fe (la concentración que dio mejores resultados en los ensayos de tratabilidad previos).
- Se han utilizado líneas separadas para la inyección de peróxido y hierro+ácido.
- Todas las inyecciones se hicieron por gravedad, produciéndose la mezcla de los reactivos en el interior del sondeo (se consideró más efectivo y seguro que la mezcla se produjese directamente en el subsuelo).
- Para la puesta en solución de hierro se utilizó una bomba de 12 voltios para el mezclado y recirculación. Esta operación se llevó a cabo unos 30 minutos antes de la inyección.
- Se colocó caudalímetros a la salida de cada uno de los depósitos con el fin de comprobar los caudales de inyección y proceder a su ajuste en cada caso.
- Se llevó a cabo la monitorización de, al menos, presión y temperatura en el punto de inyección en cada uno de los ensayos.

La figura 14 muestra la evolución del pH, consumo de permanganato y contenido en Fe, con una concentración de ácido cítrico de 10 mg/l, comparándose con la evolución del consumo de permanganato y contenido en hierro con FENTON convencional en la figura 17.

35 - Sector Norte

Los ensayos realizados en esta zona fueron los primeros que se llevaron a cabo. Durante la perforación de los sondeos realizados en la etapa de investigación complementaria se decidió ubicar en esta zona dos puntos cercanos (PF8 y PF3 con una distancia de 2,2 metros) para poder analizar en detalle el radio de influencia del tratamiento.

Así, se procedió a realizar, en esta zona, tres ensayos con los condicionantes que se marcan a continuación:

- Inyección en PF8 y bombeo en PF3 (flujo inducido).
- Peróxido de hidrógeno al 8%. Volumen 70 litros aproximadamente.
- 400 litros de agua + 25 mg/l de Fe + medio ácido.
- 1 hora aproximada de inyección.

Se realizaron tres ensayos diferenciados en la “forma de implementación” de la acidificación. El primero de ellos se realizó con ácido cítrico (10 mg/l), el segundo mediante ácido sulfúrico (al 10% -Fenton convencional-) y el tercero con ácido acético.

La monitorización llevada a cabo fue:

- Punto de inyección (PF8): nivel piezométrico (en forma de presión) y temperatura.
- Punto de extracción (PF3): nivel piezométrico (en forma de presión), concentración de Fe y H_2O_2 (en agua), $\text{O}_2(\text{d})$, Eh, pH y conductividad (en agua) y vapores (CO_2 , O_2 y LEL).

Se realizó las siguientes rondas de muestreo de agua para su envío a laboratorio: antes de realizar ningún ensayo, otra intermedia después de realizados los dos primeros ensayos y, en vista del tiempo transcurrido entre el segundo y el tercer ensayo se realizó un muestreo previo a este último y otro posterior. El objetivo de estos muestreos fue cuantificar el grado de descontaminación alcanzado con los ensayos (si bien como se ha remarcado, el objeto fundamental

ES 2 362 230 A1

de estos ensayos era la cuantificación del radio de influencia del tratamiento). En esta zona además, se procedió a realizar, con posterioridad a los ensayos señalados, una prueba de bombeo similar a la realizada en la fase de investigación preliminar, para de esa manera poder cuantificar la pérdida de permeabilidad en el entorno del sondeo una vez finalizados los ensayos.

5

En la figura 16 se observa la evolución del pH, una rápida recuperación al pH natural en cuestión de un par de horas.

10 - *Sector Sur*

Este sector se encuentra en las cercanías del área fuente de contaminación. Hay que señalar que en uno de los puntos de ensayo existía fase libre sobrenadante al comenzar la experimentación.

15 En éste área se procedió a realizar 10 ensayos en las condiciones que se indican a continuación:

20 - 3 ensayos de inyección en S7 y bombeo en PF4 (flujo inducido). Primeramente se ensayó con ácido cítrico (10 mg/l), después con ácido acético (10 mg/l) y posteriormente con Fenton convencional (ácido sulfúrico). Todas las inyecciones fueron de 1000 litros de peróxido de hidrógeno al 8% y otros 1000 litros de solución de catalizador. Hay que indicar que el punto S7 se trata de un piezómetro de dos pulgadas de diámetro instalado en el año 2000 que se encuentra “aguas abajo” de la zona fuente (cercana al punto PF4).

25 - 3 ensayos de Inyección en PF5 bombeo y en PF4 (flujo inducido). Primeramente se ensayó con ácido cítrico (10 mg/l), después con ácido acético (10 mg/l) y posteriormente con Fenton convencional (ácido sulfúrico). Todas las inyecciones fueron de 1000 litros de peróxido de hidrógeno al 8% y otros 1000 litros de solución de catalizador. El piezómetro PF5 era de tres pulgadas de diámetro y se encontraba situado ligeramente “aguas arriba” del punto PF4.

30

La secuencia de realización de los ensayos expuestos anteriormente fue de tal forma que primero se inyectó en el punto S7 y posteriormente, y con el mismo tratamiento, en el punto PF5 y así de forma sucesiva.

La monitorización llevada a cabo en cada uno de estos seis ensayos fue:

35

- Punto de inyección (S7 o PF5): nivel piezométrico (en forma de presión) y temperatura.
- Punto de extracción (PF4): concentración de Fe y H₂O₂ (en agua), O₂(d), Eh, pH, Temperatura y conductividad eléctrica (en agua) y vapores (CO₂, O₂ y LEL).

40

Al igual que en la zona norte se realizó una toma de muestras de agua antes de comenzar las inyecciones y otra después de cada una de ellas. En cada uno de los muestreos posteriores a las inyecciones se tomó muestra de los tres puntos (S7, PF5 y PF4) ya que, si bien en uno de ellos (distinto en cada inyección) no se había actuado, se quería observar la posibilidad de que se estuviese produciendo movilización de contaminante debida a la introducción de los reactivos. Estos análisis han servido también para valorar los “efectos rebote” post-tratamiento producidos.

45

Una vez finalizados estos seis ensayos se valoró la posibilidad de realización de algún ensayo en el punto PF4, ya que si bien en el mismo existía fase libre, y en principio no era objetivo de la presente fase de investigación, la posibilidad de aplicación sobre la misma podía tener un alto impacto sobre la aplicabilidad de la técnica de forma sistemática. Así se procedió a realizar cuatro inyecciones en este punto con las siguientes características:

50

- 2 ensayos de Inyección en PF4 con ácido acético (10 mg/l) y posteriormente.

55

- 2 ensayos con Fenton convencional (ácido sulfúrico).

Todas las inyecciones fueron de 1000 litros de peróxido de hidrógeno al 8% y otros 1000 litros de solución de catalizador.

60

La monitorización llevada a cabo fue:

- Punto de inyección (PF4): nivel piezométrico (en forma de presión), temperatura, concentración de Fe y H₂O₂ (en agua después de la inyección), O₂(d), Eh, pH, temperatura y Conductividad (en agua) y vapores (CO₂, O₂ y LEL). También se llevó a cabo la medición de fase libre residual después de cada ensayo.

65

ES 2 362 230 A1

Además, se efectuó un muestreo de agua antes de realizar ninguna inyección y otro después de cada par de inyecciones. En cada uno de los muestreos posteriores a las inyecciones se tomó muestra de los tres puntos (S7, PF5 y PF4), para detectar la posible movilización de contaminante debida a la introducción de los reactivos. Asimismo, estos análisis han servido también para valorar los “efectos rebote” post-tratamiento producidos.

En la siguiente tabla se ofrece el contaje de bacterias aerobias totales (como ufc en dos días de cultivo a 37°C) a lo largo de la experimentación del sector sur.

TABLA 13

| Ufc/ml | | | | | | | | | | |
|--------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|--------------|----------|----------|----------|--|
| F1 | F2 | F3 | F4 | F5 | F6 | F7 | F8 | F9 | F10 | |
| S7 | Pre | Trat | 21 días | 7 días | 15 días | 2 días post. | 8 días | 13 días | 22 días | |
| | Operación | CITRICO | post Cit. | Acético | post. Ace | Trat. Fenton | post. FC | post. FC | post. FC | |
| | 310 | 0 | >1x10e4 | >1x10e4 | 8.2x10e3 | 0 | 3x10e3 | >1x10e4 | >1x10e4 | |

| Ufc/ml | | | | | | | | | | |
|--------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|----------|--|
| F1 | F2 | F3 | F4 | F5 | F6 | F7 | F8 | F9 | F10 | |
| PF 5 | Pre | Trat | 19 días | 26 días | 8 días | 10 días | 6 días | 11 días | 20 días | |
| | Operación | CITRICO | post Cit. | post Cit. | post. Ace | post. Ace | post. FC | post. FC | post. FC | |
| | >1x10e4 | 6.6x10e4 | 1 | >1x10e4 | 0 | 660 | 0 | 0 | 0 | |

| Ufc/ml | | | | | | | | | | |
|--------|-----------|---------|------------|------------|------------|------------|---------|------------|-----|--|
| F1 | F2 | F3 | F4 | F5 | F6 | F7 | F8 | F9 | F10 | |
| PF4 | Pre | Trat | 7 d. post. | 8 d. post. | 2 d. post. | 8 d. post. | despues | 1 sem post | | |
| | Operación | Cit. S7 | Cit. PF5 | Ace. S7 | Ace PF5 | FC S7 | de ACE | ACE + FC | | |
| | 590 | 560 | >1x10e4 | 4.2x10e3 | 140 | 0 | 0 | 0 | 0 | |

En la tabla 15 puede verse la evolución de las cargas contaminantes en los puntos S7 y PF5 durante el transcurso de los diferentes lotes de tratamiento. Se muestran también los repuntes de los niveles contaminantes y los porcentajes de descontaminación parcial de cada tratamiento y total.

TABLA 14

| | mg/l | | | | | | | | | | | | 59 días | | |
|------------|------------------|--------------------|------------------|------------------|---------|----------------------|----------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|---------|-----------------------------|----------------------|
| | 7 días | | | | 8 días | | | | 7 días | | | | | Post Repite e iny PF4 | |
| | 14 días | | 7 días | | 8 días | | 14 días | | 7 días | | 21 días | | | | Post Repite FC |
| | Post- citríco | Repunte | Post- acético | Repunte | Post-FC | Repunte e iny PF4 | Post- citríco | Repunte | Post- acético | Repunte | Post- citríco | Repunte | | | |
| | Inicial | | | | | | | | | | | | TOTAL | | |
| | | S7 | | | | | | | | | | | | | |
| | | % descontaminación | | | | | | | | | | | | | |
| | | PF5 | | | | | | | | | | | | | |
| | | % descontaminación | | | | | | | | | | | | | |
| | | PF5 | | | | | | | | | | | | | |
| | | mg/l | | | | | | | | | | | | | |
| | | Post- citríco | Repunte | Post- acético | Repunte | Post-FC | Repunte e iny PF4 | Post- citríco | Repunte | Post- acético | Repunte | Post- citríco | Repunte | Post Repite e iny PF4 | TOTAL |
| BENCENO | 4.3 | 0.1 | 0.37 | 0 | 0 | 0 | 0 | 97.7 | -270 | 100 | | | | 100 | |
| TOLUENO | 7.6 | 0.09 | 0.5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 98.8 | -455.6 | 100 | | | | 100 | |
| ETILBENCEN | 2.7 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 | | | | | | 100 | |
| XILENOS | 7.7 | 0.66 | 0.72 | 0.047 | 0 | 0.042 | 0 | 91.4 | -9.1 | 93.5 | 100 | | 100 | 100 | |
| MTBE | 72 | 7.8 | 41 | 1.8 | 4.6 | 0.43 | 3 | 89.2 | -425.6 | 95.6 | -155.6 | 90.7 | -597.7 | 95.8 | |
| ETBE | 38.39 | 5.739 | 25.731 | 0.993 | 2.601 | 0.202 | 2.209 | 85.1 | -348.4 | 96.1 | -161.9 | 92.2 | -993.6 | 94.2 | |
| TBA | 12.3 | 2.79 | 10.9 | 1.37 | 2.58 | 0 | 1.1 | 77.3 | -290.7 | 87.4 | -88.3 | 100 | | 91.1 | |
| GROS | 77.9 | 9.69 | 31.3 | 1.69 | 5.67 | 0.57 | 3.86 | 87.6 | -223 | 94.6 | -235.5 | 89.9 | -577.2 | 95 | |
| DROS | 1829 | 0.635 | 0.26 | 0.14 | 0.081 | 0.147 | 0.102 | 65.3 | -59.1 | 46.2 | 42.1 | -81.5 | 30.6 | 94.4 | |

| | mg/l | | | | | | | | | | | | 57 días | | |
|------------|------------------|--------------------|------------------|------------------|---------|----------------------|----------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|---------|-----------------------------|----------------------|
| | 7 días | | | | 8 días | | | | 6 días | | | | | Post Repite e iny PF4 | |
| | 14 días | | 7 días | | 8 días | | 14 días | | 7 días | | 21 días | | | | Post Repite FC |
| | Post- citríco | Repunte | Post- acético | Repunte | Post-FC | Repunte e iny PF4 | Post- citríco | Repunte | Post- acético | Repunte | Post- citríco | Repunte | | | |
| | Inicial | | | | | | | | | | | | TOTAL | | |
| | | PF5 | | | | | | | | | | | | | |
| | | % descontaminación | | | | | | | | | | | | | |
| | | PF5 | | | | | | | | | | | | | |
| | | mg/l | | | | | | | | | | | | | |
| | | Post- citríco | Repunte | Post- acético | Repunte | Post-FC | Repunte e iny PF4 | Post- citríco | Repunte | Post- acético | Repunte | Post- citríco | Repunte | Post Repite e iny PF4 | TOTAL |
| BENCENO | 0.68 | 0.23 | 0.11 | 0.077 | 0.12 | 0 | 0.12 | 66.2 | 52.2 | 30 | -55.8 | 100 | | 82.4 | |
| TOLUENO | 0.91 | 0.61 | 0.29 | 0.099 | 0.14 | 0 | 0.23 | 33 | 52.5 | 65.9 | -41.4 | 100 | | 74.7 | |
| ETILBENCEN | 0.57 | 0.26 | 0.095 | 0 | 0 | 0 | 0 | 54.4 | 63.5 | 100 | | | | 100 | |
| XILENOS | 1.93 | 1.08 | 0.44 | 0.35 | 1.21 | 0.22 | 0.8 | 44 | 59.3 | 20.5 | -245.7 | 81.8 | -263.6 | 58.5 | |
| MTBE | 13 | 8.1 | 11 | 7.3 | 9.9 | 1.6 | 7.8 | 37.7 | -35.8 | 33.6 | -35.6 | 83.8 | -387.5 | 40 | |
| ETBE | 21.08 | 9.903 | 13.474 | 8.471 | 1.208 | 1.529 | 9.541 | 53 | -36.1 | 37.1 | 85.7 | -26.6 | -524 | 54.7 | |
| TBA | 1.64 | 4.3 | 0.96 | 2.38 | 4.37 | 1.34 | 2.1 | -162 | 77.7 | -147.9 | -83.6 | 69.3 | -56.7 | -28 | |
| GROS | 26.1 | 9.72 | 15.1 | 9.91 | 13.8 | 3.55 | 13.7 | 62.8 | 35.5 | 38.4 | -39.3 | 88.8 | -783.9 | 47.5 | |
| DROS | 0.659 | 0.156 | 0.013 | 0.146 | 0.283 | 0.009 | 0.367 | 76.3 | 91.7 | -1023 | -93.8 | 96.8 | -3977.8 | 44.3 | |

La evolución de los diferentes parámetros con posterioridad a cada uno de los ensayos en los puntos S7 y PF5 puede verse en la tabla 16.

ES 2 362 230 A1

TABLA 15

| | | S7 | | | |
|----------------------------|---------|-------|------|------|-------|
| | 0 Horas | 24 | 168 | 504 | |
| CÍTRICO | | | | | |
| Fe (mg/l) | 3,3 | 13,1 | 1,44 | 1,48 | |
| H2O2 (ml KMnO4 cons.) | NA | 227 | 2,7 | 1,68 | |
| Eh (mV) | -84 | 378 | | 39 | |
| pH | 6,67 | 5,62 | 6,06 | 6,48 | |
| Cond. (µS/cm) | 1831 | 797 | 954 | 1335 | |
| ACÉTICO | | | | | |
| | 0 Horas | 24 | 48 | 168 | 360 |
| Fe (mg/l) | 1,48 | 49 | 5,08 | 2,38 | 4 |
| H2O2 (ml KMnO4 cons.) | 1,68 | 1171 | 94 | 1,7 | 0,6 |
| Eh (mV) | 39 | 384 | 342 | 211 | 220 |
| pH | 6,48 | 5,64 | 5,88 | 6,37 | 6,13 |
| Cond. (µS/cm) | 1335 | 742 | 676 | 491 | 812 |
| FENTON CONVENCIONAL | | | | | |
| | 0 Horas | 24 | 48 | 144 | 192 |
| Fe (mg/l) | 4 | 5 | 13,6 | 3,1 | 6,5 |
| H2O2 (ml KMnO4 cons.) | 0,6 | 1290 | 388 | 1,39 | 0,147 |
| Eh (mV) | 220 | 401 | 388 | 400 | 403 |
| pH | 6,13 | 4,5 | 4,5 | 4,95 | 5,22 |
| Cond. (µS/cm) | 812 | 1967 | 1950 | 1988 | 1947 |
| CÍTRICO | | | | | |
| | 0 Horas | 120 | 456 | 624 | |
| Fe (mg/l) | 0,1 | 2,96 | 0,3 | 1,23 | |
| H2O2 (ml KMnO4 cons.) | 2,89 | 71,64 | 1,66 | 1,14 | |
| Eh (mV) | -155 | NA | 103 | 172 | |
| pH | 6,73 | 4,78 | 6,65 | 6,45 | |
| Cond. (µS/cm) | 1397 | 575 | 1092 | 1112 | |
| ACÉTICO | | | | | |
| | 0 Horas | 24 | 72 | 192 | 240 |
| Fe (mg/l) | 1,23 | 60,4 | 3,8 | 6,1 | 4,9 |
| H2O2 (ml KMnO4 cons.) | 1,14 | 1764 | 260 | 17,4 | 0,945 |
| Eh (mV) | 172 | 421 | 404 | 278 | 350 |
| pH | 6,45 | 4,2 | 4,53 | 6,12 | 6,45 |
| Cond. (µS/cm) | 1112 | 387 | 491 | 576 | 827 |
| FENTON CONVENCIONAL | | | | | |
| | 0 Horas | 24 | 96 | 120 | 144 |
| Fe (mg/l) | 4,9 | 12,5 | 8 | 14,5 | 7,3 |
| H2O2 (ml KMnO4 cons.) | 0,945 | 3705 | 582 | 405 | 216 |
| Eh (mV) | 350 | 500 | 485 | 462 | 46 |
| pH | 6,45 | 2,6 | 2,95 | 2,93 | 3,05 |
| Cond. (µS/cm) | 827 | 2460 | 2050 | 1964 | 1901 |

En la tabla 17 se presenta las cargas contaminantes existentes en el punto PF4 al inicio del proyecto, antes del primer lote de inyección. Se observa también el porcentaje de descontaminación conseguido. Hay que tener en cuenta que también se produjo la eliminación de 5 cm de fase libre sobrenadante.

TABLA 16

| PF4 | | | | | | |
|------------------------|----------------|------------------|----------------------|----------------|-------------------|--|
| mg/l | | | | | | |
| | INICIO | Previa 1° ensayo | Post 2 lotes acético | Final | %Descontaminación | |
| BENCENO | 2,400 | 3,100 | 1,200 | 0,000 | 100,0 | |
| TOLUENO | 7,600 | 14,000 | 7,700 | 1,900 | 75,0 | |
| ETILBENCENO | 5,000 | 3,100 | 3,200 | 2,000 | 60,0 | |
| XILENOS | 21,600 | 15,800 | 15,200 | 9,000 | 58,3 | |
| MTBE | 60,000 | 68,000 | 54,000 | 29,000 | 51,7 | |
| ETBE | 48,320 | 50,043 | 44,895 | 20,333 | 57,9 | |
| TBA | 19,200 | 19,600 | 25,200 | 23,500 | -22,4 | |
| GROS | 439,000 | 375,000 | 89,400 | 58,600 | 86,7 | |
| DROS | 306,000 | 70,300 | 61,800 | 17,700 | 94,2 | |
| TOTAL (sin TBA) | 889,920 | 599,343 | 277,395 | 138,533 | 84,4 | |

NOTA: A la descontaminación producida, hay que añadirle el ataque a la lámina libre (de 5 a 6 cm)

ES 2 362 230 A1

- Sector de Entrada

Una vez realizados los ensayos en los otros dos sectores se consideró la realización de al menos un ensayo en esta zona ya que la distancia entre los puntos PF2 y PF7 (4,6 metros) es intermedia a la existente entre los puntos del Sector Norte (2,2 metros) y los del Sector Sur (en torno a 7,5 metros). Así se realizó una inyección en el punto PF2 y una monitorización discrecional en el punto PF7.

El ensayo consistió en una inyección de 500 litros de peróxido de hidrógeno al 8% y otros 500 litros de una solución de 25 mg/l y 10 mg/l de ácido acético.

La monitorización llevada a cabo fue:

- Punto de inyección (PF2): nivel piezométrico (en forma de presión) y temperatura.
- Punto de extracción (PF3): concentración de Fe y H₂O₂ (en agua), O₂(d), Eh, pH y conductividad eléctrica (en agua) y vapores (CO₂, O₂ y LEL).

Asimismo se procedió a la toma de muestras de agua antes de realizar la inyección y posteriormente a la misma. No se procedió a la monitorización en el punto PF3 de forma continua debido a que en esta zona, la capa que confiere mayor transmisividad al acuífero (gravas blanquecinas limpias), se encuentra adelgazada y es impracticable el bombeo de forma continua. Este ensayo, por tanto, se llevó a cabo en régimen hidráulico natural.

Las cargas contaminantes iniciales y posteriores al tratamiento en el sector de entrada se observan en la siguiente tabla:

TABLA 17

| | mg/l | | | | % Descontaminación | |
|----------------------|-------|--------|--------|-------|--------------------|--------|
| | F1PF7 | F2PF7 | F1PF2 | F2PF2 | PF7 | PF2 |
| BENCENO | 0,200 | 0,270 | 0,980 | 0,000 | -35,0 | -263,0 |
| TOLUENO | 0,000 | 0,017 | 0,052 | 0,000 | | -205,9 |
| ETILBENCENO | 0,018 | 0,029 | 0,220 | 0,000 | -61,1 | -658,6 |
| XILENOS | 0,000 | 0,031 | 0,238 | 0,010 | | -687,7 |
| MTBE | 2,600 | 3,800 | 8,600 | 0,370 | -46,2 | -73,7 |
| ETBE | 2,838 | 3,738 | 7,219 | 0,217 | -31,7 | -93,1 |
| TBA | 0,690 | 0,700 | 1,390 | 0,400 | -1,4 | -87,1 |
| GROs | 3,940 | 5,040 | 9,370 | 0,250 | -27,9 | -85,9 |
| DROs | 0,028 | 0,080 | 0,071 | 0,007 | -185,7 | 11,3 |
| C.C. Total (sin TBA) | 9,624 | 13,005 | 24,750 | 0,863 | -35,1 | 96,5 |

La tabla 19 muestra la evolución de los parámetros controlados en el punto de inyección PF2 y en el PF7 a lo largo del ensayo.

TABLA 18

| | PF7 (Monitorización) | | | | | | | | |
|-----------------------|----------------------|---------|---------|----------|----------|---------|----------|------|-------|
| | Inicio | 15 min. | 45 min. | 1h15min. | 1h45min. | 2h25min | 2h45min. | 24h | 120h |
| Fe (mg/l) | 13,5 | 1,9 | 12,6 | 13,7 | 12,5 | 12,1 | 12 | 11,7 | 2,7 |
| H2O2 (ml KMhO4 cons.) | 1,102 | 1,032 | 1,054 | 1,102 | 1,069 | 1,059 | 1,051 | ,188 | 7,402 |
| Eh (mV) | -101 | -78 | -79 | -92 | -95 | -94 | -76 | -15 | 316 |
| pH | 6,18 | 6,48 | 6,42 | 6,56 | 6,48 | 6,65 | 6,7 | 6,57 | 6,27 |
| Cond. (µS/cm) | NA | 1003 | 1047 | 1050 | 1036 | 1025 | 1014 | 995 | 1056 |
| | PF2 (Inyección) | | | | | | | | |
| | Inicio | | | | | | | 24h | 48h |
| Fe (mg/l) | 9,7 | | | | | | 4,9 | 11,6 | 17,3 |
| H2O2 (ml KMhO4 cons.) | 1,179 | | | | | | 3710 | 1882 | 477,5 |
| Eh (mV) | -114 | | | | | | 415 | 436 | 428 |
| pH | 6,11 | | | | | | 3,52 | 3,38 | 3,53 |
| Cond. (µS/cm) | 1054 | | | | | | 644 | 751 | 756 |

Investigaciones y experimentación con Aditivos

Como resultados de las investigaciones antecedentes se decidió estudiar distintos aditivos en laboratorio para verificar su funcionamiento como quelatantes del Fe en la reacción de Fenton de cara a optimizar su uso en la aplicación directa en campo.

La investigación y experimentación con aditivos consistió en ensayos simples en matriz no contaminada (minien-sayos en fase acuosa y de tipo columna con suelo estructurado), y ensayos más complejos con matriz contaminada (tipo “lechada” o en suelo no estructurado) en los que intervinieron varios aditivos (EDTA, ácido gálico, ácido glucónico, ciclodextrina y ácido cítrico) cuya función debía centrarse en la modificación de la reacción de producción del radical hidroxilo y aumentar la eficiencia en la remediación (procesos de “Fenton modificado”). Esta metodología de trabajo permitió ir seleccionando progresivamente los aditivos que mejor se ajustaban a los objetivos marcados en el proyecto.

El análisis final de resultados pone de manifiesto los buenos resultados obtenidos con la introducción al sistema Fenton de la ciclodextrina seguida del ácido cítrico en cuanto a:

- Aumento del tiempo de vida del peróxido para ampliar su radio de influencia y facilitar su acceso a las zonas contaminadas (Figura 17).
- Condiciones de operación con pH cercano a la neutralidad (Figura 18).
- Buena eficiencia de descontaminación, es decir, buen porcentaje de descontaminación tras un período muy corto de tratamiento, 90 minutos, como muestra la tabla 20.

TABLA 19

| MATRIZ: AGUA | Ac. cítrico | CD | Ac. gluconico |
|----------------------------|-------------|-------|---------------|
| concentración c. remanente | 62,86 | 56,30 | 88,63 |
| % descontaminación | 37,14 | 43,70 | 11,37 |

Ensayos en pileta experimental para el Tratamiento de Fase libre Sobrenadante

Para verificar la aplicación de la metodología Fenton modificado sobre producto libre sobrenadante, se adaptó una pileta experimental (Figura 19) para que semeje una condición similar a una gasolinera y se afectó, en una primera etapa con gasolinas y una segunda con gasóleos hasta alcanzar espesores de fase libre próximos a 5 cm.

Para el tratamiento se utilizó peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 10%, como catalizador de la reacción se implementó sulfato de hierro heptahidratado (Fe) en concentraciones de 25 mg/l y, como aditivo, ácido cítrico (AC) en concentraciones de 10 mg/l en lotes de tratamiento de 200 l de H_2O_2 y 200 l de Fe y aditivo.

La monitorización se basó en la evolución de los espesores de producto libre con sonda de interfase, antes durante y posterior al tratamiento. También se llevó a cabo el control de los gases generados por la reacción (O_2 , CH_4 CO_2 y COV's).

La reducción de los espesores de láminas libres de gasolina y gasóleo con reactivo Fenton muestra resultados muy prometedores, logrando reducciones del 100% en cortos periodos de tiempo (Figuras 20 y 21).

Las tablas 20 y 21 muestran la evolución de los espesores y porcentaje de reducción de la fase libre de gasolinas sin tratamiento y con tratamiento respectivamente, logrando eliminar el 100 % en los sondeos al cabo de 16 días y la aplicación de 4 lotes de tratamiento.

ES 2 362 230 A1

TABLA 20

Sin tratamiento

| Sondeo/Día | 5 | 12 | 15 | 16 | 17 | 19 | 22 | 23 | 24 | 25 | % de reducción |
|------------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----------------|
| S2 | 14 | 10.8 | 10.1 | 9.3 | 8.6 | 7 | 6.7 | 6.5 | 5.5 | 6 | 57.14 |
| S3 | 11.7 | 7.8 | 6.2 | 6 | 5.8 | 5 | 4.6 | 4.2 | 4.2 | 3.8 | 67.52 |
| S4 | 11.6 | 7.5 | 5.9 | 5.5 | 5.4 | 4.2 | 3.2 | 2.9 | 2.6 | 2.3 | 80.17 |
| S5 | 13 | 8.7 | 8 | 7.3 | 6.7 | 5.7 | 4.5 | 4.4 | 3.3 | 3.2 | 75.38 |

TABLA 21

Con tratamiento

| Sondeo/Día | 30 | 31 | 32 | 33 | 36 | 37 | 38 | 43 | 44 | 45 | 46 | % de reducción |
|------------|------|-----|-----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|----|----------------|
| S2 | 4.3 | 1.5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 |
| S3 | 10.2 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 |
| S4 | 11.7 | 3 | 1.1 | 1 | 1 | 0.6 | 0.7 | 0.7 | 0.4 | 0.2 | 0 | 100 |
| S5 | 11.8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 |

Las tablas 22 y 23 muestran la evolución de los espesores y porcentaje de reducción de la fase libre de gasóleos sin tratamiento y con tratamiento respectivamente, logrando eliminar el 100% en los sondeos al cabo de 32 días y la aplicación de 5 lotes de tratamiento.

TABLA 22

Sin tratamiento

| Sondeo/Día | 14 | 28 | 29 | 30 | 31 | 32 | 36 | 37 | 38 | 42 | 46 | % de reducción |
|------------|-----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--------------------------|
| S2 | 0.2 | 1 | 0.7 | 1 | 1 | 1.1 | 1.1 | 1 | 1.1 | 1.3 | 1.3 | Aumento movilidad |
| S3 | 8.9 | 5 | 5 | 4.5 | 4.6 | 4.5 | 4.4 | 4.4 | 4.3 | 3.5 | 3 | 66.3 |
| S4 | 5.1 | 5 | 5 | 4.4 | 4.2 | 4 | 3.6 | 3.3 | 3.1 | 3 | 3 | 41.18 |
| S5 | 2.1 | 1 | 1.1 | 1.3 | 1.2 | 1 | 1 | 1 | 1.1 | 1 | 1 | 52.38 |

TABLA 23

Con tratamiento

| Sondeo/Día | 51 | 56 | 57 | 58 | 59 | 63 | 64 | 66 | 67 | 70 | 71 | 73 | 77 | 78 | 79 | 80 | 83 | % de reducción |
|------------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----------------|
| S1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.2 | 0.0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 |
| S2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 6.2 | 0.5 | 0.1 | 0.5 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.4 | 0.1 | 0.3 | 0.3 | 0.2 | 0.0 | 100 |
| S3 | 12 | 6.5 | 6.7 | 6.2 | 0.6 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 100 |
| S4 | 15.5 | 5 | 4.4 | 4.2 | 4.5 | 0.3 | 0.2 | 0.4 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 |
| S5 | 0.2 | 0.6 | 0.5 | 0.5 | 0.2 | 0.3 | 0.2 | 0.4 | 0.2 | 0.3 | 0.3 | 0.0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 |

La temperatura durante el tratamiento se mantiene dentro de valores aceptables incrementándose solo 2 a 3°C por lote de tratamiento, alcanzando un máximo de 33°C en el tratamiento de gasóleos (Figura 22).

El monitoreo continuo de los gases indica que es posible la aplicación de la invención sobre fase libre sobrenadante sin riesgos significativos. Se tiene que tener especial atención a los gases generados producto de la reacción, principalmente el CO₂ y al CH₄, ya que si existen sobredosificaciones, los mismos pueden sobrepasar los niveles de

ES 2 362 230 A1

seguridad en el interior de los sondeos. En las cercanías a los sondeos no se detectó la presencia de gases debido a sobrepresiones o fugas, por lo que de cara a la aplicación directa son resultados sumamente promisorios.

5 Se diseño y adaptó un dispositivo de inyección y control de los gases que ha servido de manera eficiente para al inyección y monitorización del proceso.

En suelos granulares y con escasa materia orgánica ($\leq 3\%$ de MO) como los de la pileta experimental, el proceso Fenton es eficiente para tratamiento de espesores entre los 5-10 cm. de producto libre.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 362 230 A1

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición oxidante para descontaminación de subsuelos y acuíferos que comprende: peróxido de hidrógeno (H_2O_2), hierro, y un ácido con pK_a mayor o igual a 2 o un azúcar.
- 10 2. Composición según la reivindicación 1 donde el ácido se selecciona de una lista que comprende: ácido cítrico, ácido oxálico, ácido acético, ácido bórico, ácido carbónico, ácido glucónico y ácido fosfórico. El azúcar es una ciclodextrina (α , β , φ).
- 15 3. Composición según la reivindicación 2 donde el ácido es ácido cítrico.
4. Composición según la reivindicación 2 donde el azúcar es α -ciclodextrina.
5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 donde el hierro se encuentra en forma de sal.
6. Composición oxidante según la reivindicación 5 donde la sal de hierro es $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.
- 20 7. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 donde la relación de los reactivos está en el intervalo: 2,5-5/1 Fe/ácido y 100-300/1 Fe/azúcar.
8. Procedimiento de descontaminación oxidante de emplazamientos contaminados que comprende:
- 25 a. Evaluación del emplazamiento que consiste en verificar:
- i. La ausencia de lámina libre sobrenadante o su espesor aparente inferior a 10 cm
- 30 ii. La ausencia de líneas de conducción y/o estructuras enterradas a menos de 1 m de la zona de tratamiento
- iii. Es recomendable la ausencia de capas confinantes.
- b. Caracterización del subsuelo del emplazamiento que comprende verificar que se cumplen las siguientes condiciones:
- 35 i. Permeabilidad mayor de 10^{-3} m/d
- 40 ii. El pH menor de 8
- iii. Contenido de carbono orgánico total menor al 3%
- iv. Alcalinidad menor a 800 ppm de bicarbonatos.
- 45 c. Determinación de la concentración adecuada de la composición oxidante según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- d. Aplicación en el subsuelo de la composición con la concentración determinada en la etapa (c) que comprende:
- 50 i. Inyección de la composición en la concentración determinada en el paso (c).
- ii. Mezclado y recirculación para la solución de hierro y ácido o azúcar en superficie.
- 55 iii. Inyección de H_2O_2 y hierro con ácido o ciclodextrina de forma independiente y mezcla en el interior del sondeo (en el subsuelo)
- iv. Monitorización de al menos los siguientes parámetros: potencial hidráulico, temperatura del agua, vapores, Eh, pH, consumo de permanganato y Fe.
- 60 9. Procedimiento según la reivindicación 8 donde el emplazamiento afectado es agua y/o suelo.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 u 9, donde el emplazamiento está contaminado con hidrocarburos ligeros.
- 65 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, donde la inyección de la composición según la etapa (d), se realiza por dos líneas separadas, en una el H_2O_2 y en otra el hierro con el ácido o el azúcar.

FIG. 1

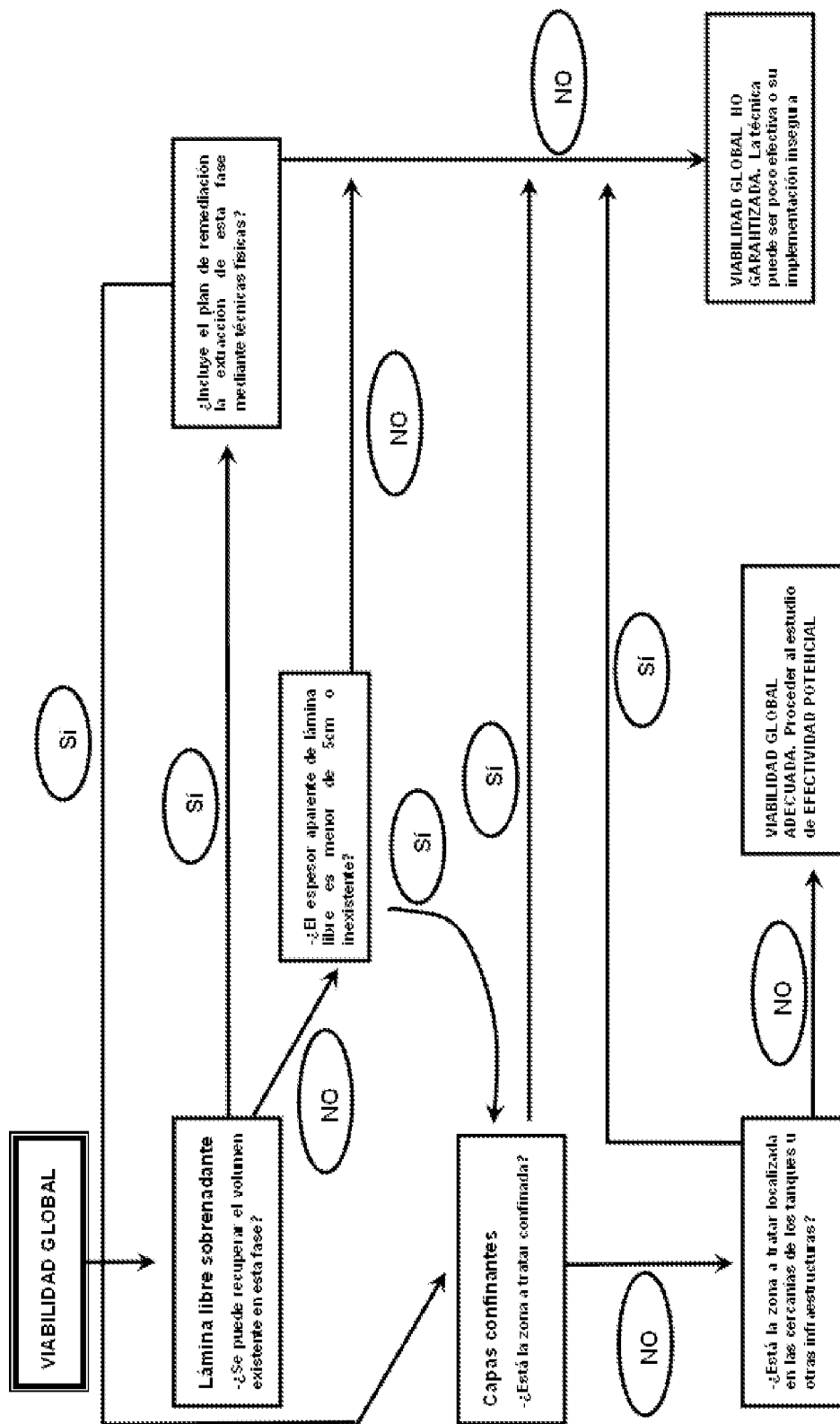


FIG. 2

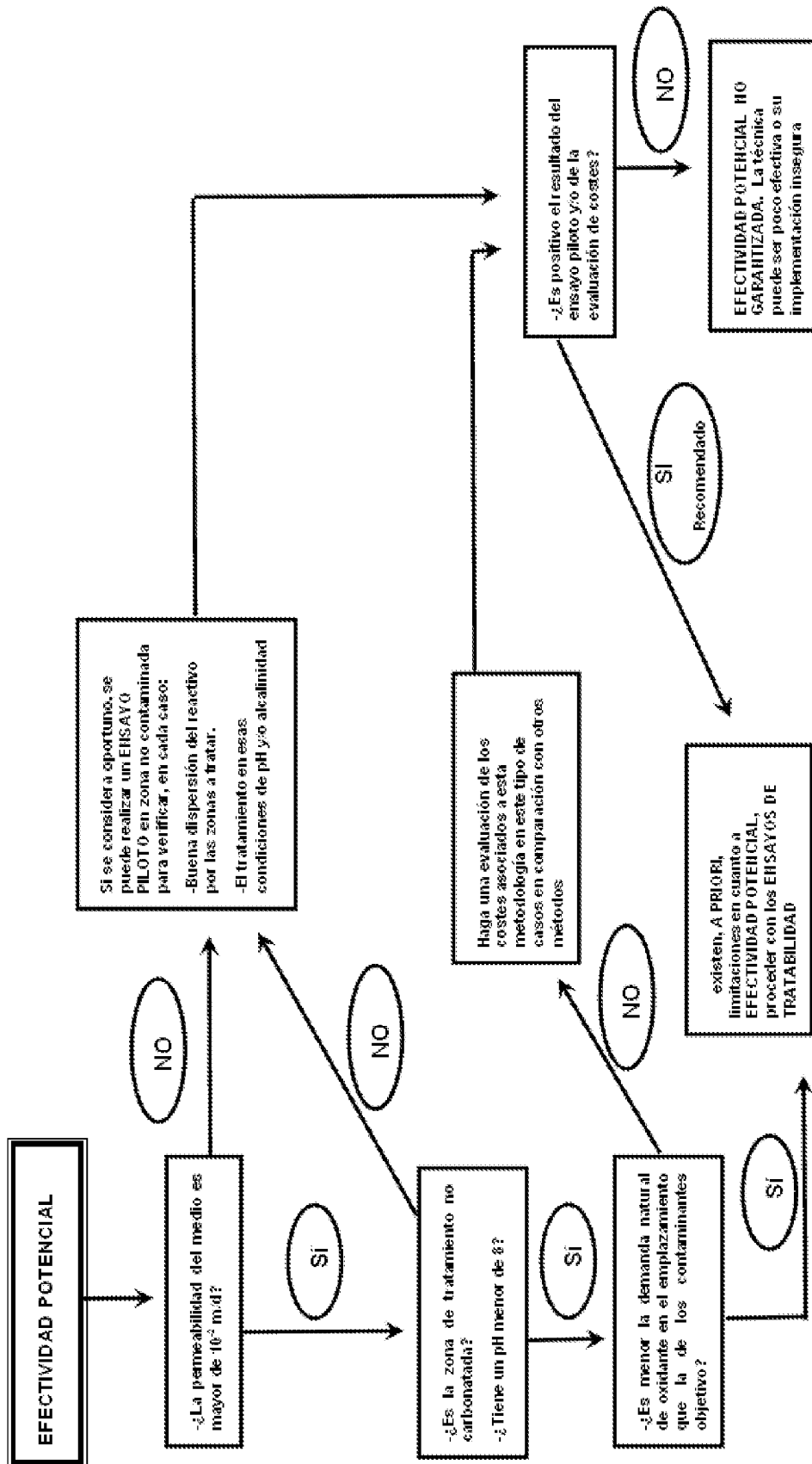


FIG. 3

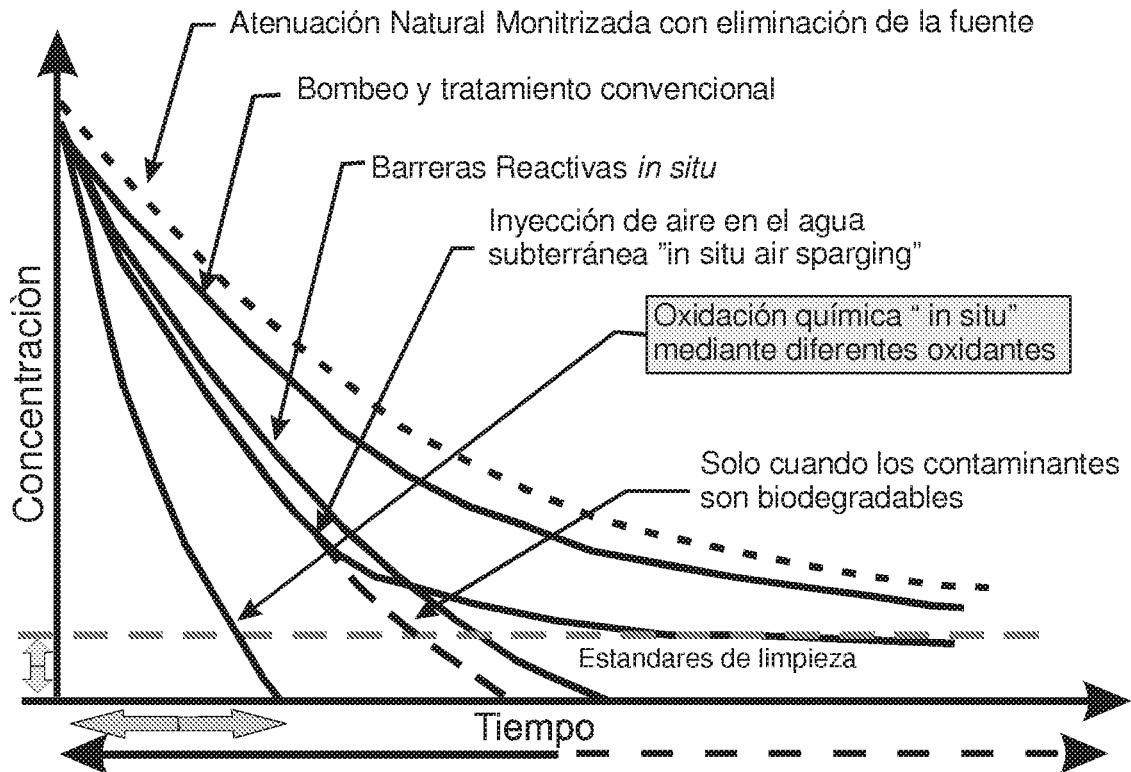


FIG. 4

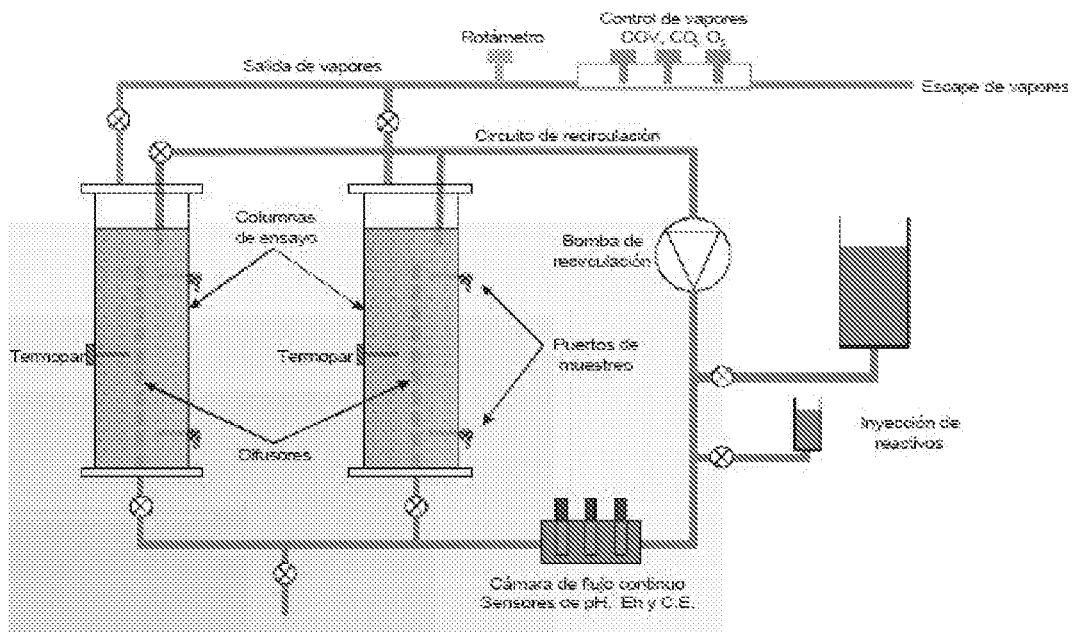


FIG. 5

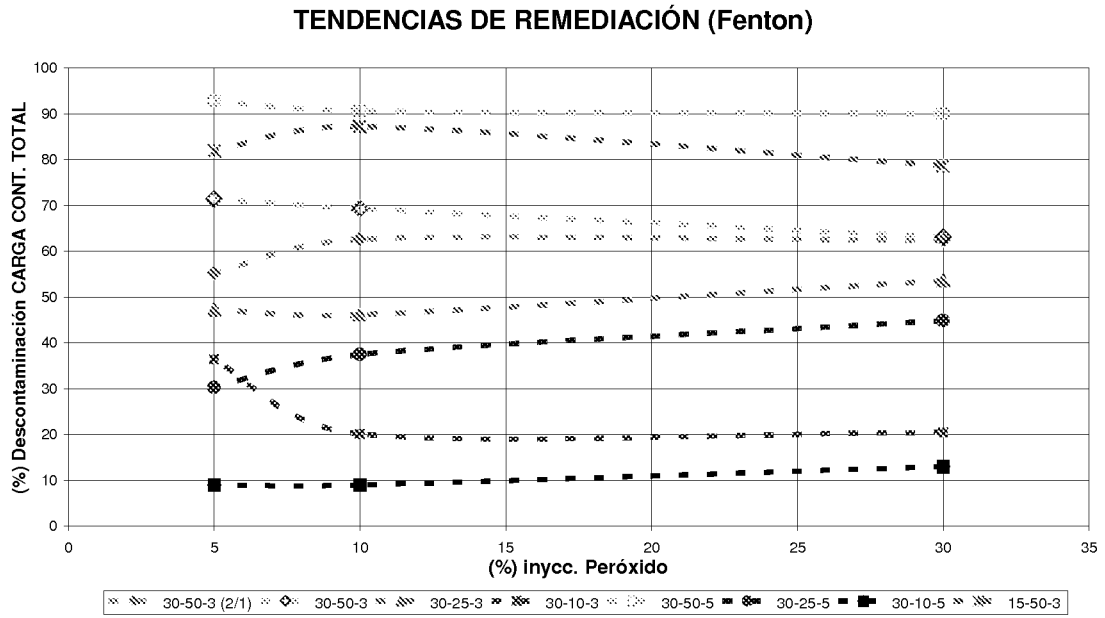


FIG. 6

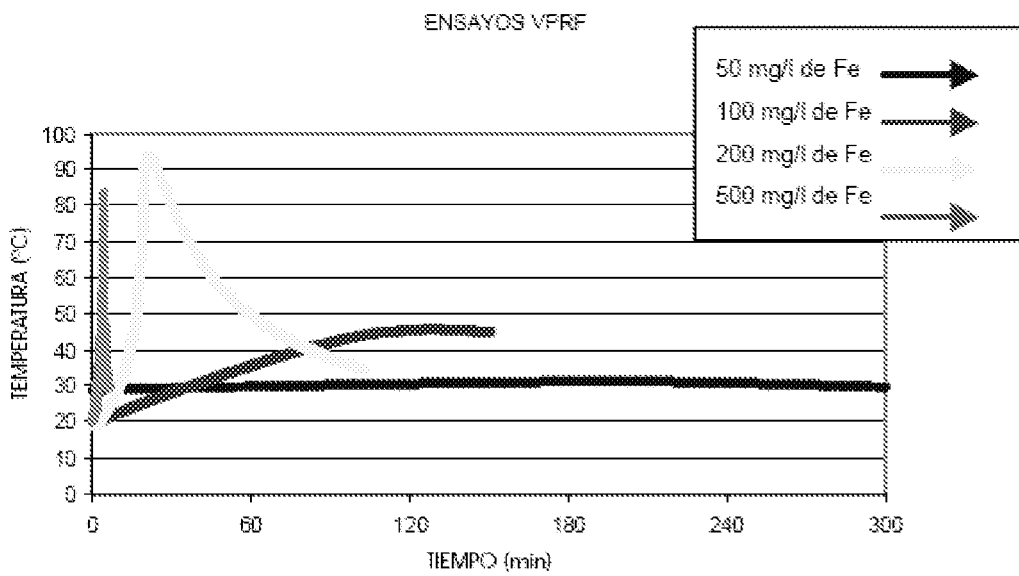


FIG. 7

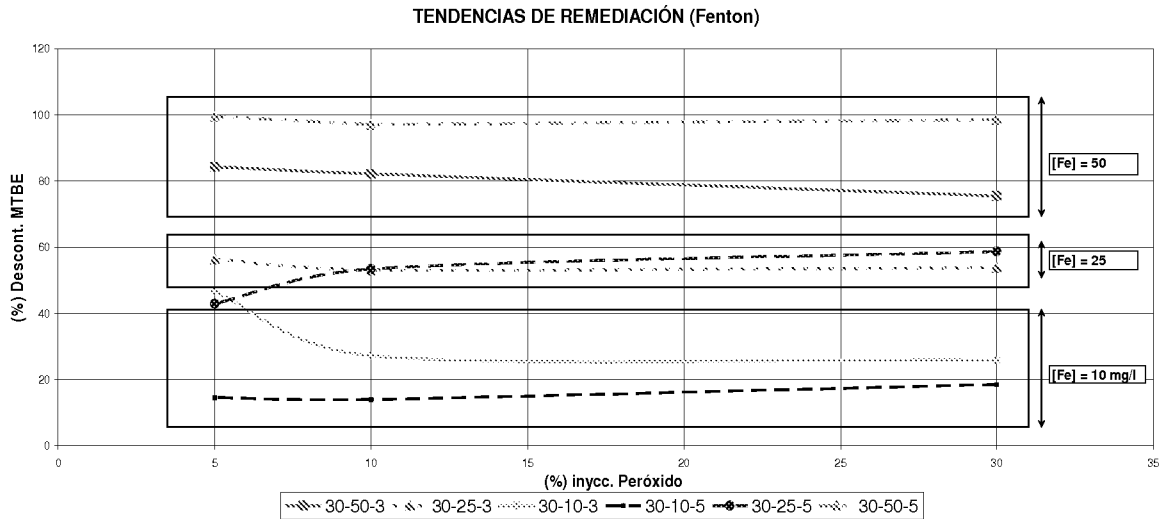


FIG. 8

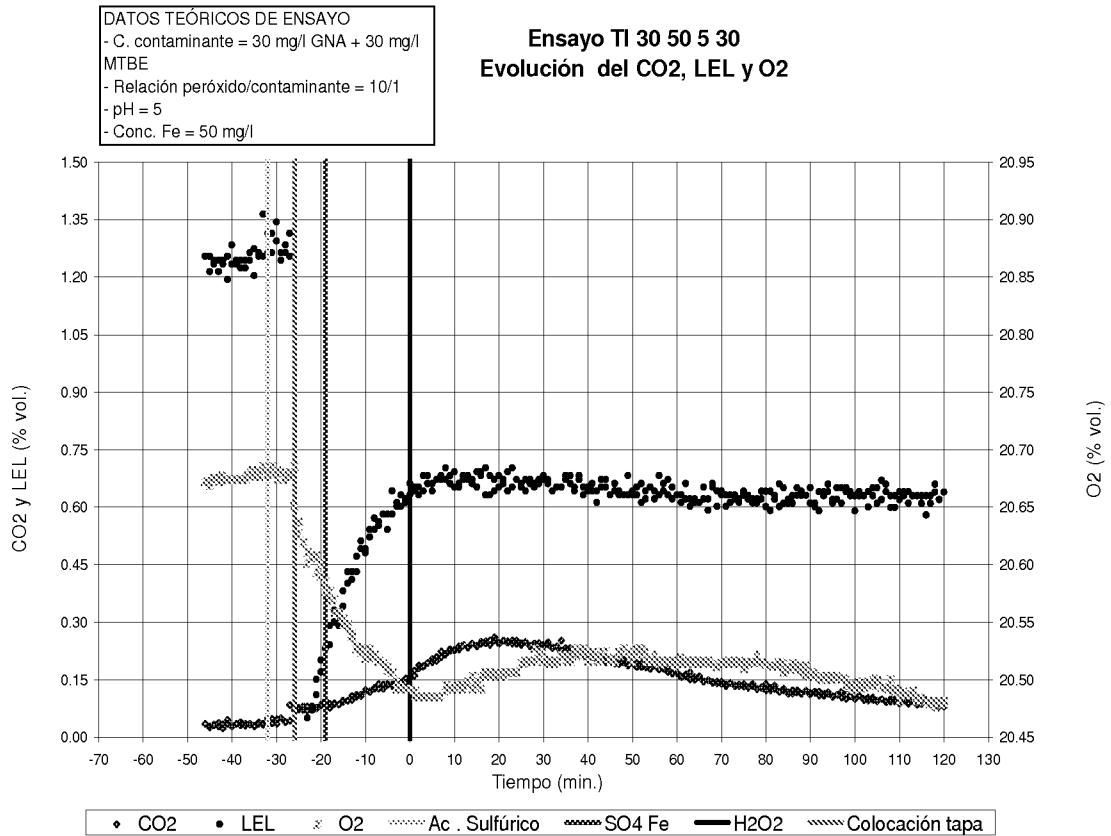


FIG. 9

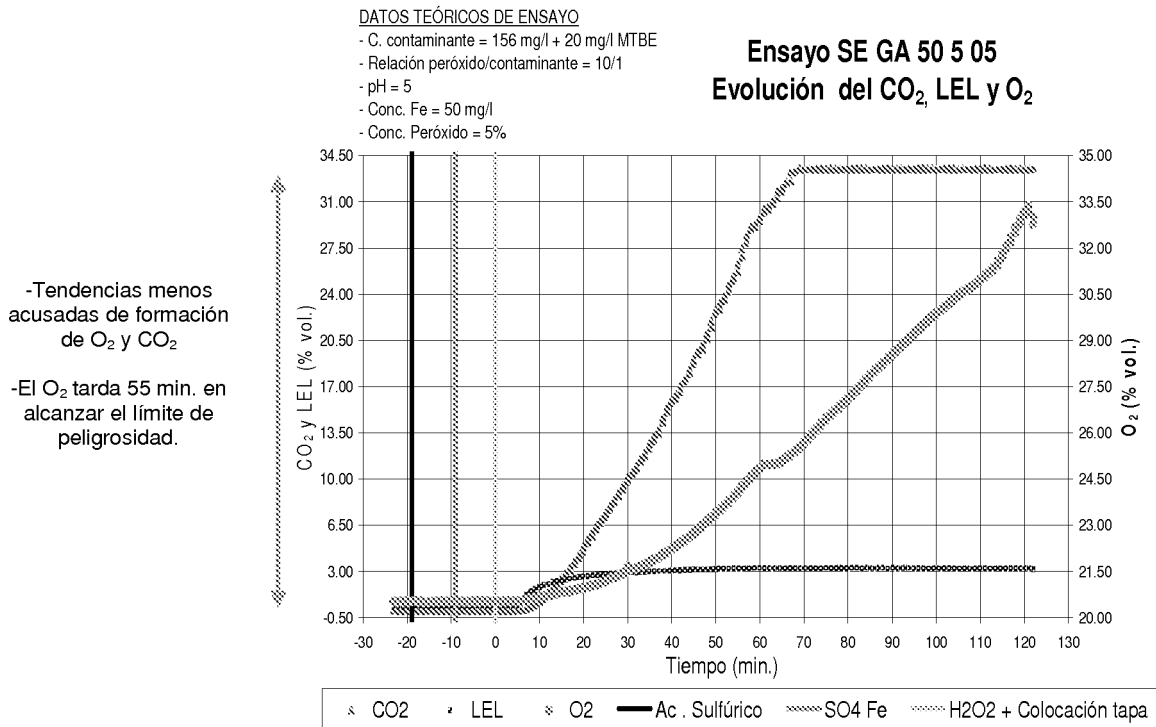
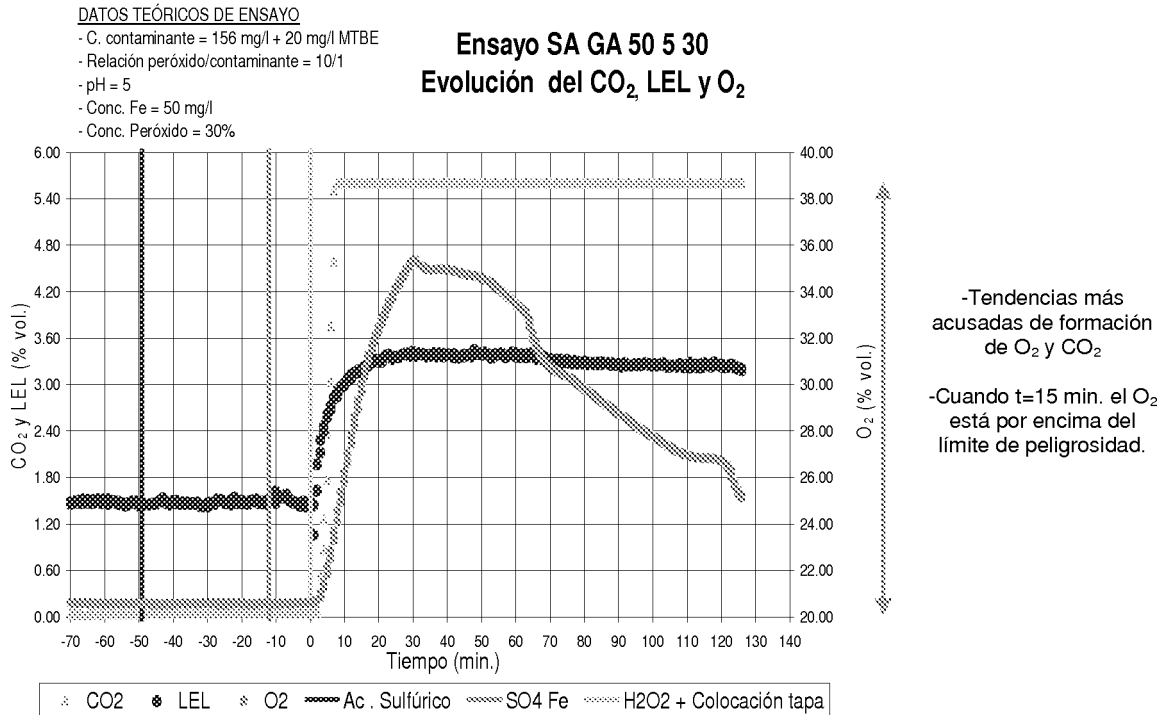


FIG. 10

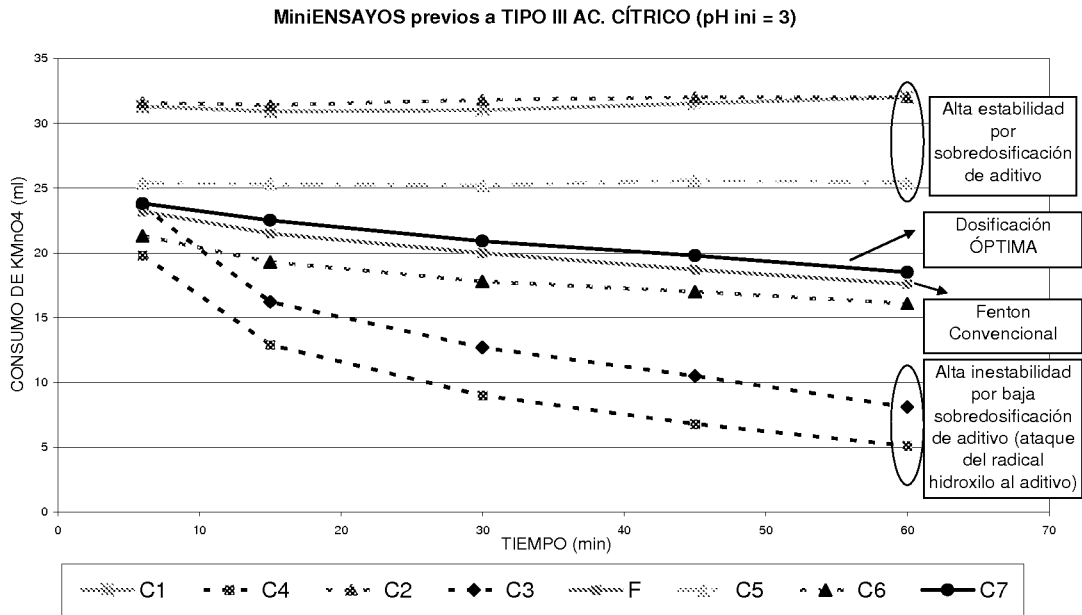


Fig. 11

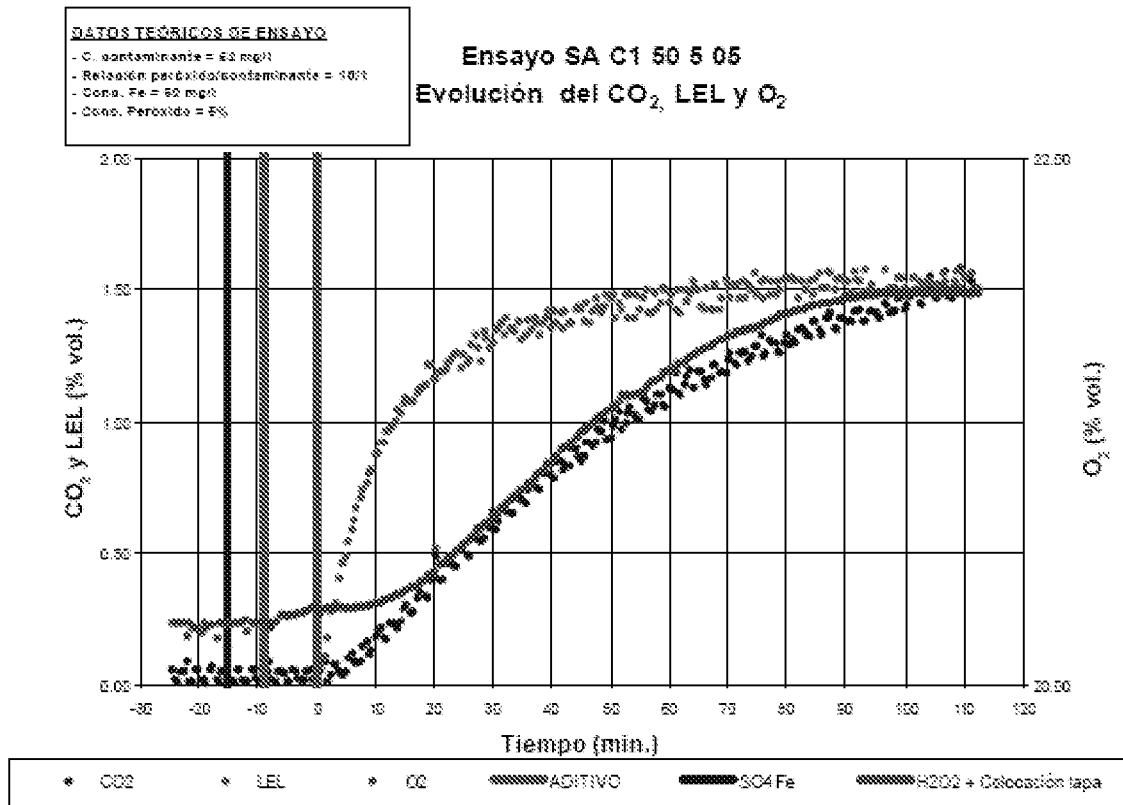


Fig. 12

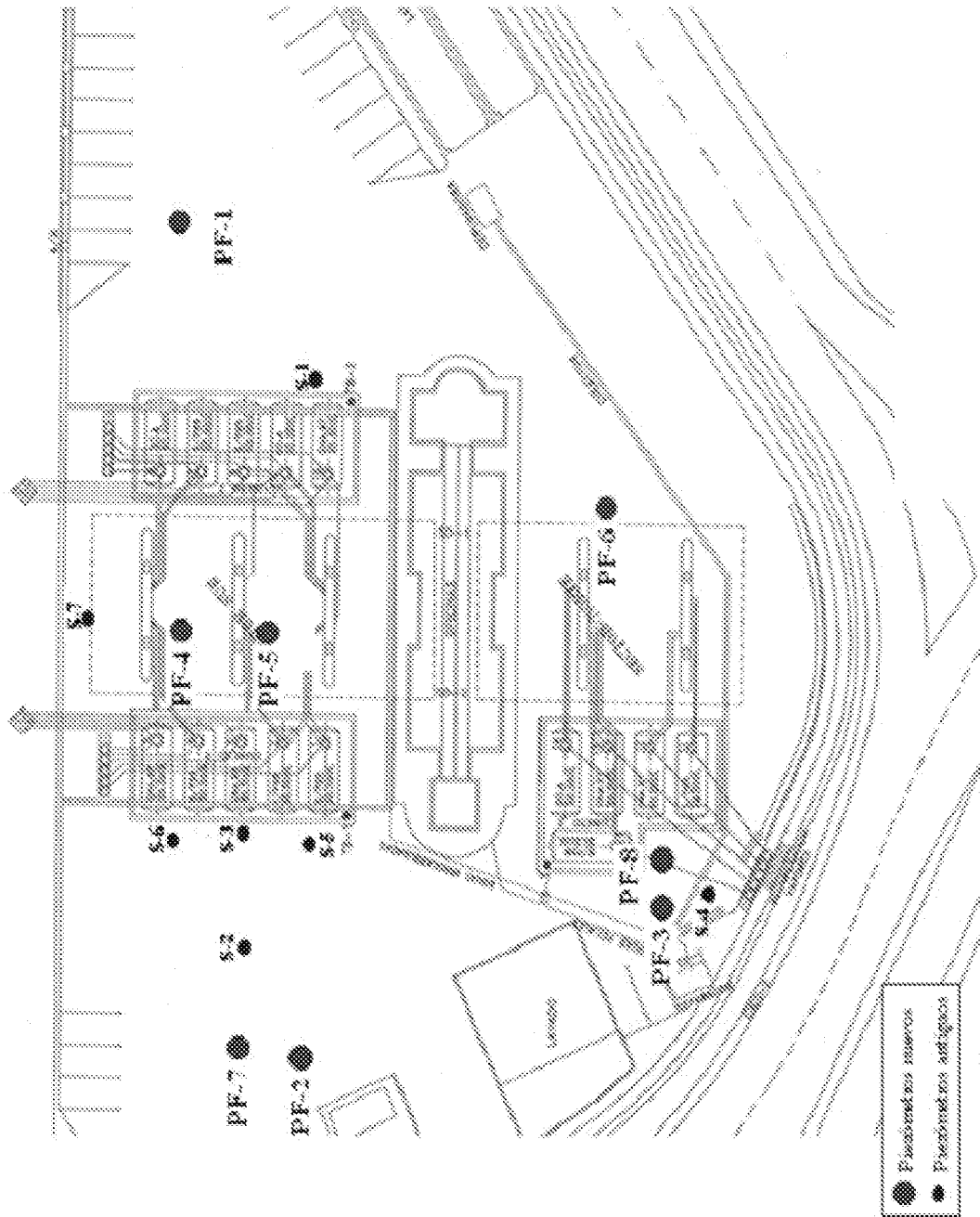


Fig. 13

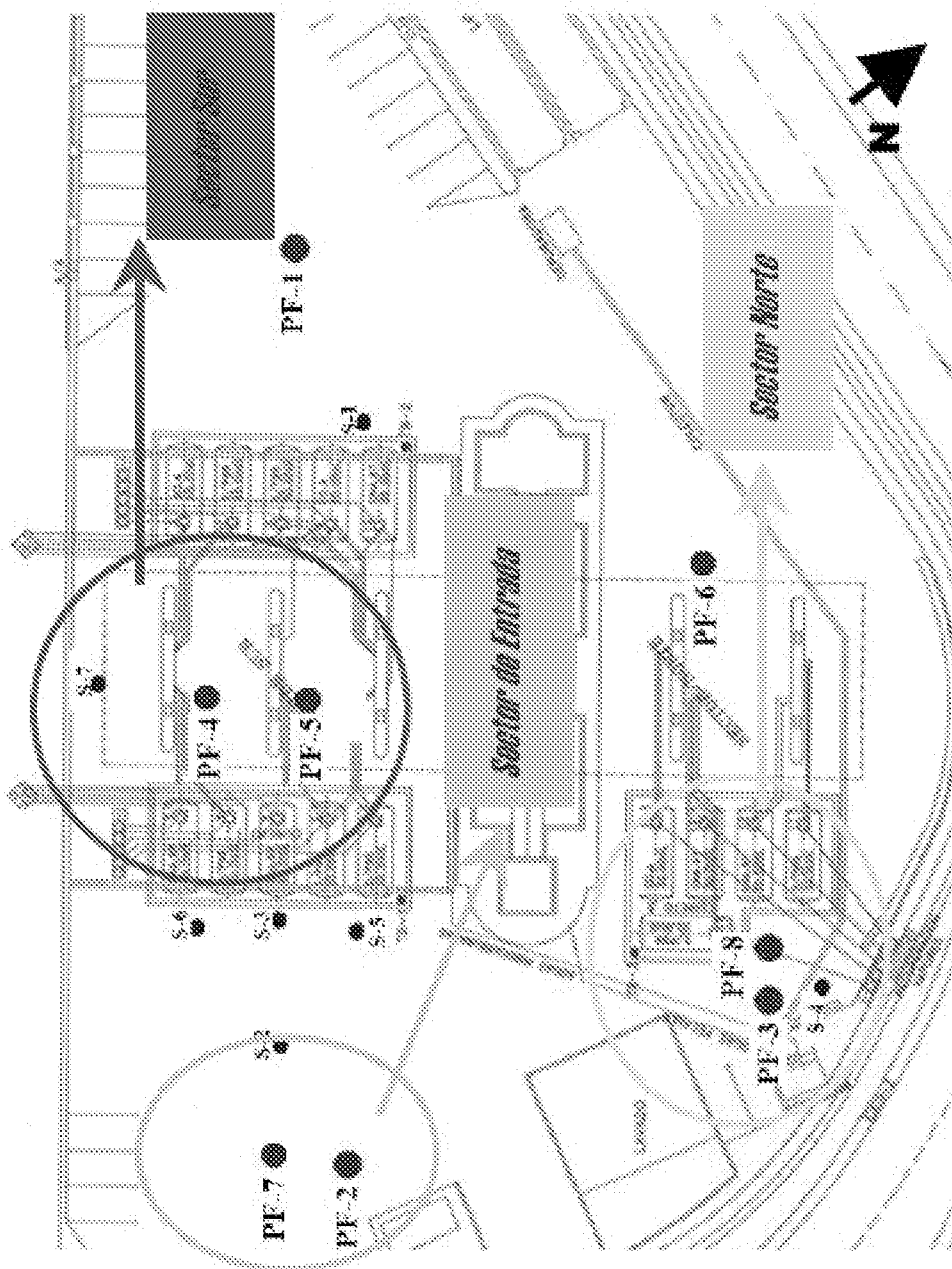


Fig. 14

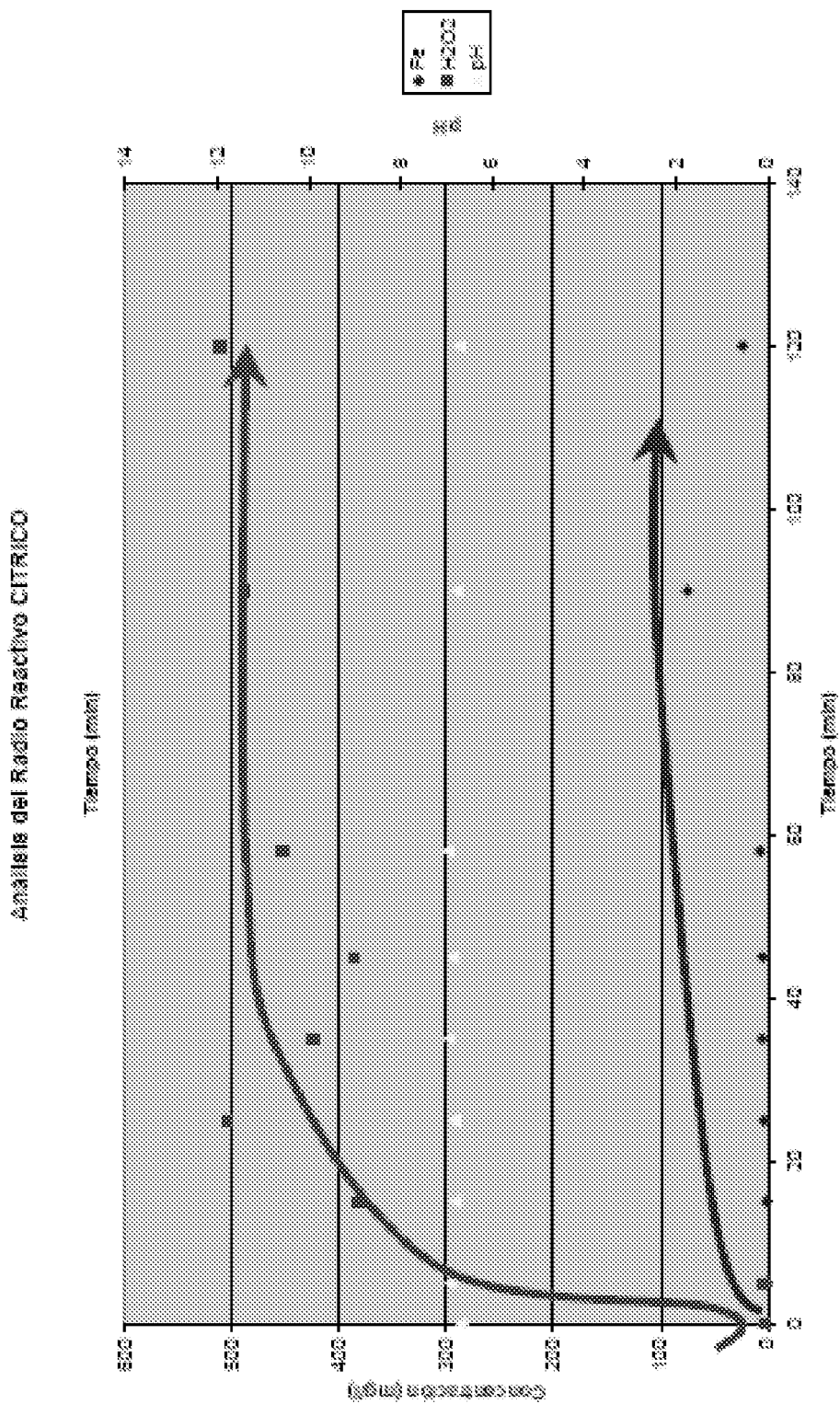


Fig. 15

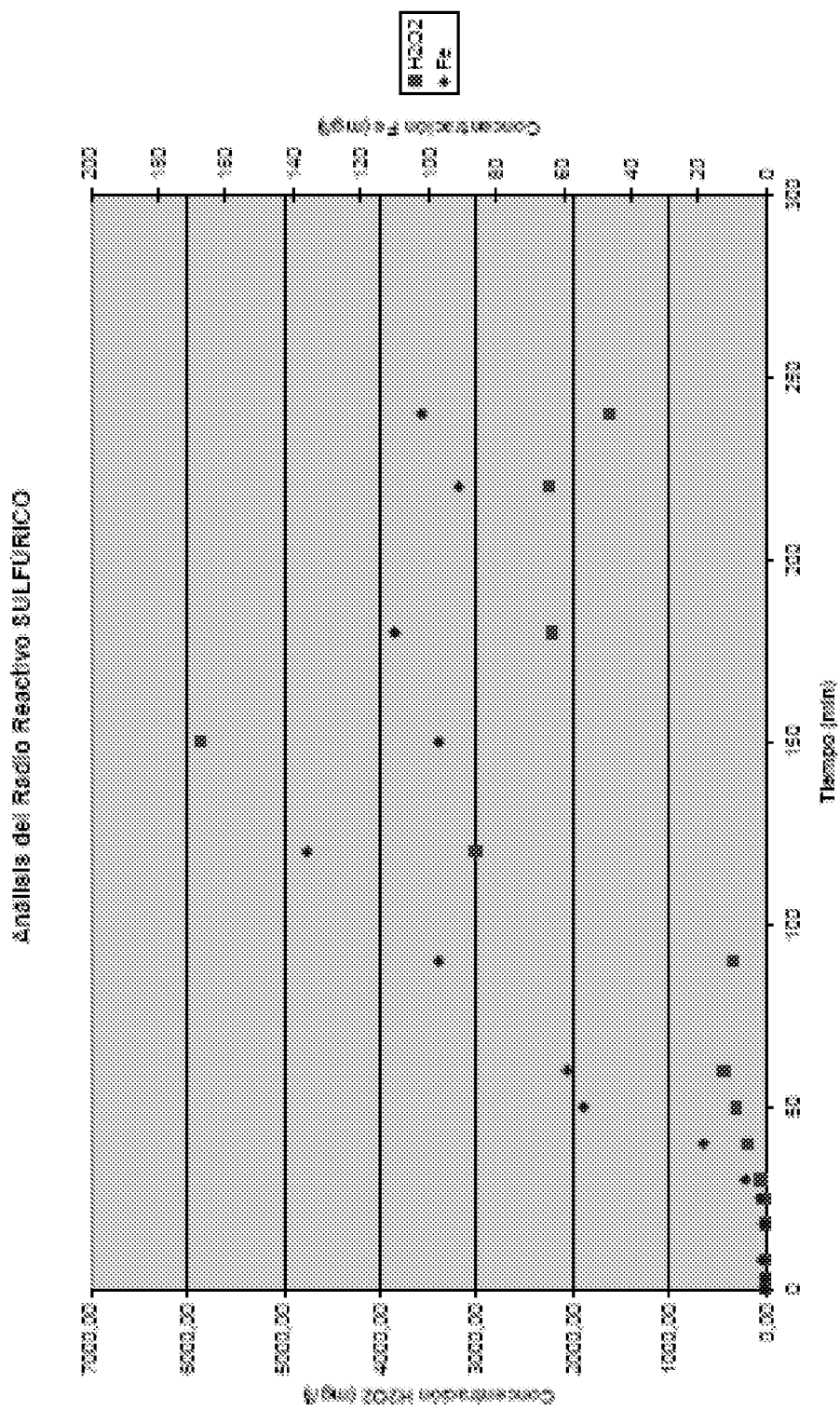


Fig. 16

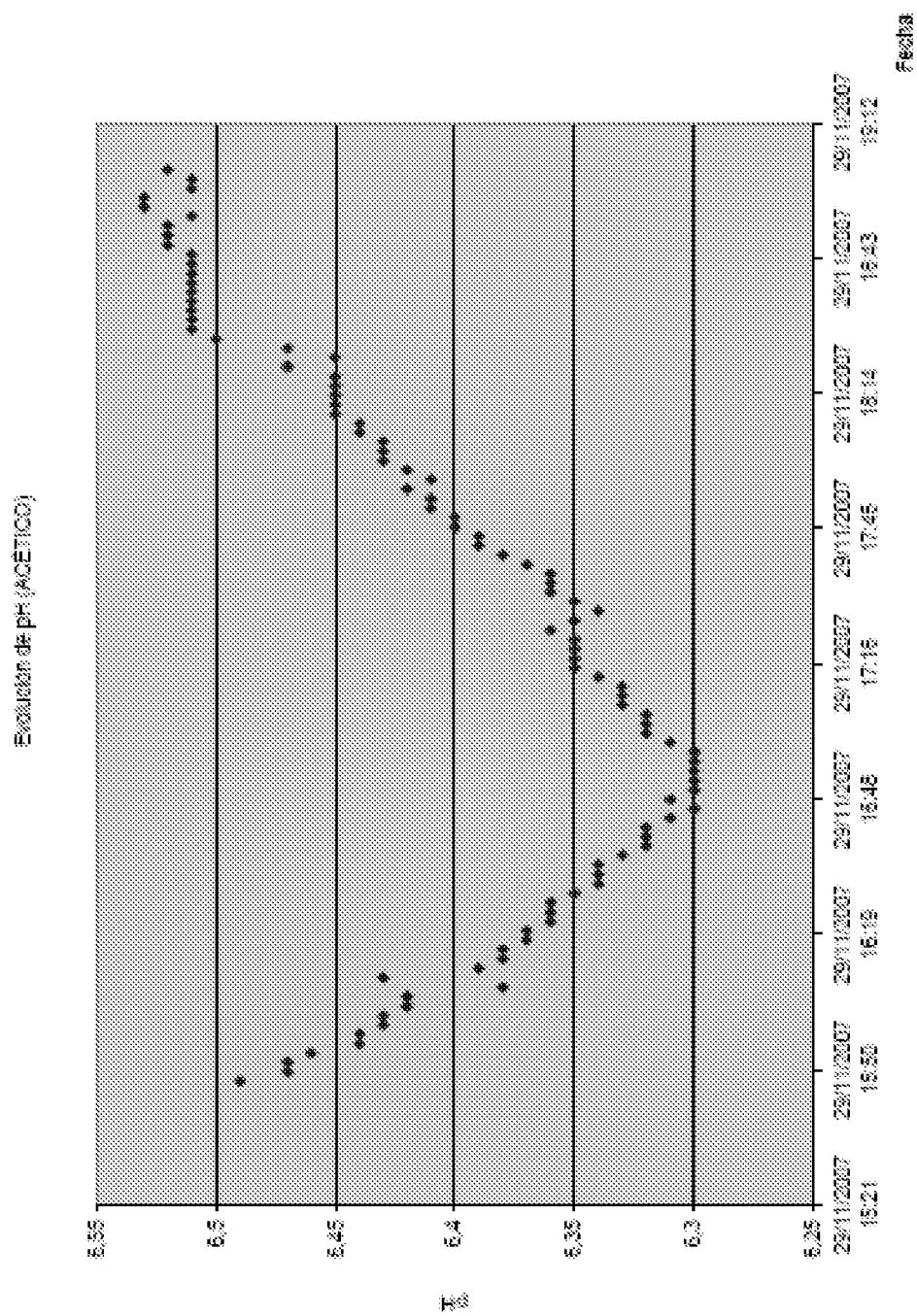


Fig. 17

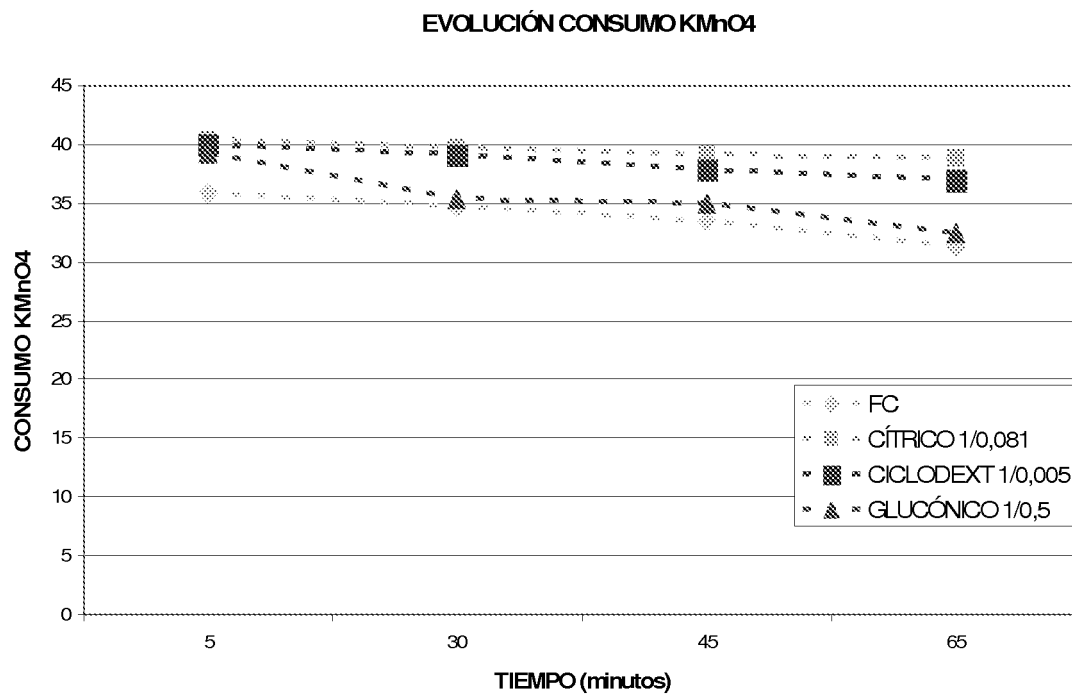


Fig. 18

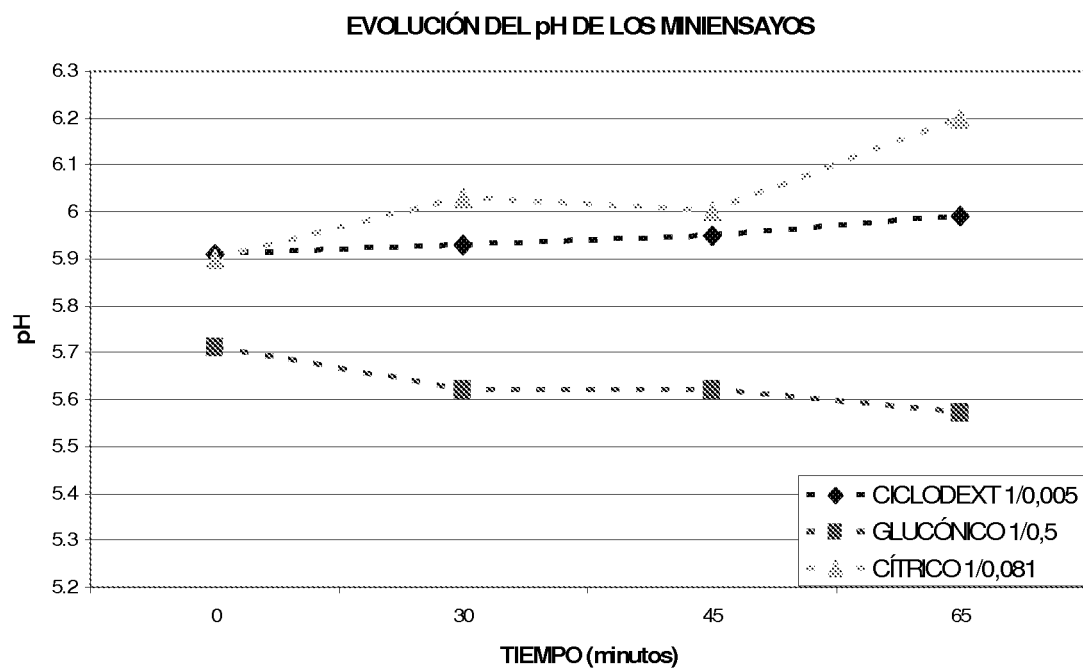


Fig. 19



Fig. 20

Evolución del espesor de gasolina en los sondeos centrales de pileta experimental

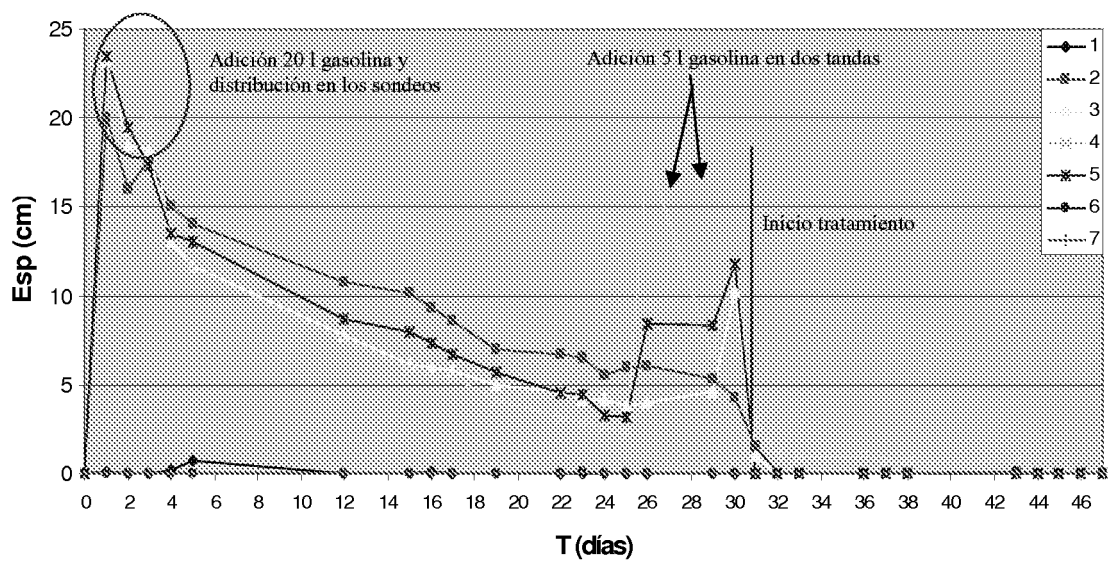


Fig. 21

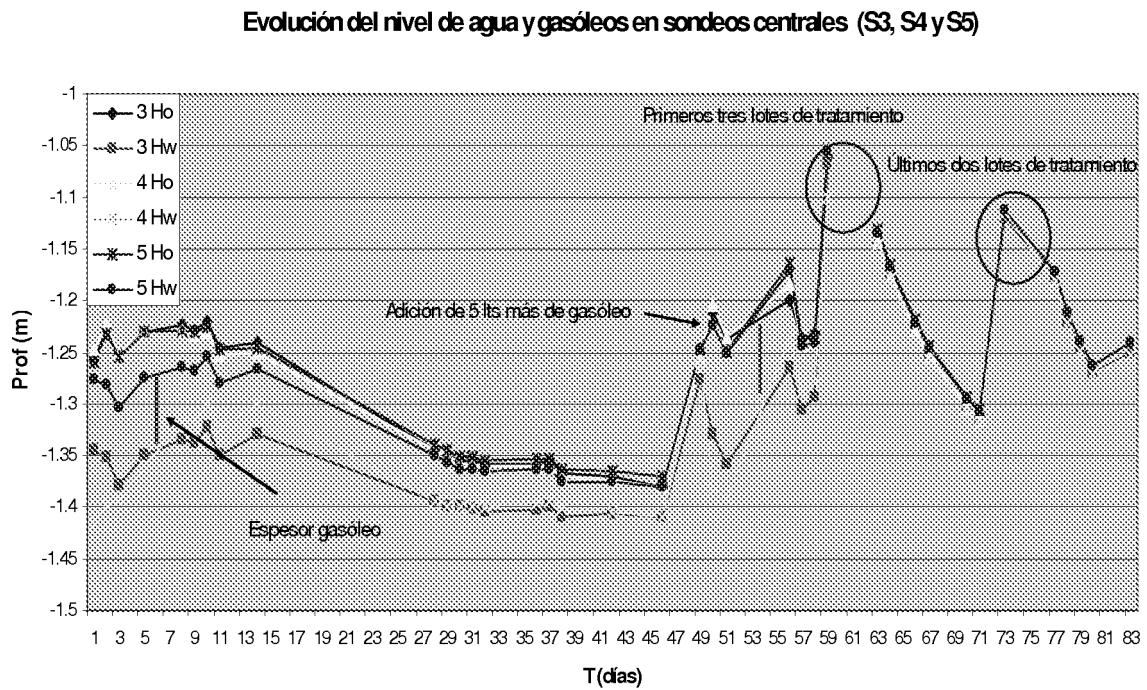
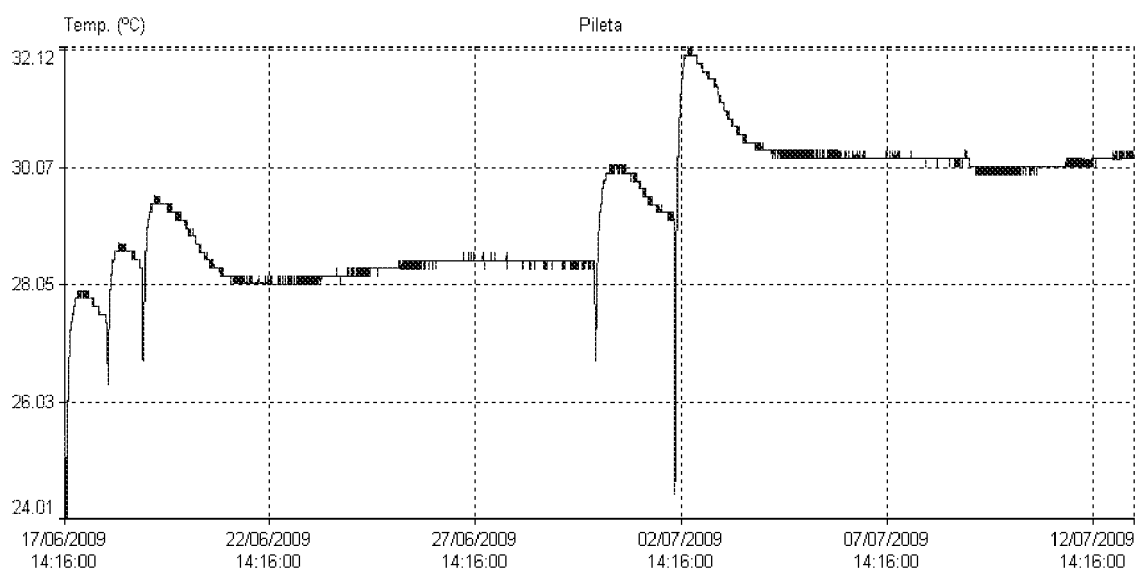


Fig. 22





OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud:200931194

②② Fecha de presentación de la solicitud: 17.12.2009

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **B09C1/08** (01.01.2006)

DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | Documentos citados | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|---|----------------------------|
| X | US 5741427 A (ANESYS CO.) 21.04.1998, columnas 3,4; ejemplo 1; reivindicaciones. | 1-3,5-11 |
| X | LINDSEY M. et al., Enhanced Fenton degradation of hydrophobic organics by simultaneous iron and pollutant complexation with cyclodextrins, The Science of Total Environment 307, páginas 215-229, (2003). | 4 |

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
12.01.2011

Examinador
M. Ojanguren Fernández

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B09C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, CAS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 12.01.2011

Declaración

| | | |
|---|-----------------------|-----------|
| Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986) | Reivindicaciones | SI |
| | Reivindicaciones 1-11 | NO |
| Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986) | Reivindicaciones | SI |
| | Reivindicaciones 1-11 | NO |

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

| Documento | Número Publicación o Identificación | Fecha Publicación |
|-----------|---|-------------------|
| D01 | US 5741427 A (ANESYS CO.) | 21.04.1998 |
| D02 | LINDSEY M. et al, Enhanced Fenton degradation of hydrophobic organics by simultaneous iron and pollutant complexation with cyclodextrins, The Science of Total Environment 307, páginas 215-229, (2003) | 2003 |

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es una composición oxidante para la descontaminación de subsuelos y acuíferos que comprende peróxido de hidrógeno, hierro y un ácido con un pKa mayor o igual a 2 o un azúcar y el procedimiento de descontaminación utilizando dicha composición.

El documento D divulga una composición oxidante para la descontaminación de subsuelos y acuíferos que comprende un oxidante, hierro y un ácido que puede ser ácido acético, fosfórico, cítrico, carbónico, o bórico. En concreto en el ejemplo 1 se utiliza peróxido de hidrógeno, sulfato ferroso y ácido fosfórico para eliminar compuestos orgánicos volátiles clorados de un acuífero.

El documento D2 divulga un estudio sobre la optimización del método de degradación de contaminantes de Fenton usando, además de los reactivos convencionales (peróxido de hidrógeno y hierro), ciclodextrinas. En concreto, tanto en el resumen como en la conclusión propone la aplicación de esta composición conteniendo ciclodextrinas para la degradación de contaminantes orgánicos en suelos y acuíferos.

Por lo tanto, a la vista de los documentos citados, las reivindicaciones 1 a 11 de la presente solicitud carecen de novedad y actividad inventiva. (Art. 6.1 y 8.1 LP).