

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 166**

51 Int. Cl.:

**A62D 3/00** (2007.01)

**B09C 1/00** (2006.01)

**B09C 1/02** (2006.01)

**B09C 1/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.09.2008 E 12191353 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.11.2017 EP 2556859**

54 Título: **Procedimiento de extracción de un hidrocarburo de petróleo y/o un líquido en fase no acuosa (NAPL) de un subsuelo**

30 Prioridad:

**26.09.2007 US 960347 P**

**05.05.2008 US 71526**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**23.02.2018**

73 Titular/es:

**VERUTEK TECHNOLOGIES, INC. (100.0%)**

**177 Governor's Hwy  
South Windsor, CT 06074, US**

72 Inventor/es:

**HOAG, GEORG E.;  
COLLINS, JOHN B. y  
ANDERSON, DOUGLAS K.**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 656 166 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de extracción de un hidrocarburo de petróleo y/o un líquido en fase no acuosa (NAPL) de un subsuelo

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a procedimientos para la recuperación de suelos y aguas subterráneas. Por ejemplo, la presente invención se refiere a procedimientos para la eliminación de contaminantes de suelos y aguas subterráneas extrayendo los contaminantes y contribuyendo a la extracción mediante el suministro de un gas a presión.

El documento US 2003/0175081 A1 se refiere a la eliminación de contaminantes de un subsuelo y a procedimientos para la misma.

10 El documento WO 01/68282 A1 desvela un sistema de inyección para la recuperación profunda *in situ* de suelos y aguas subterráneas contaminados.

El documento US 2002/0030022 A1 desvela un procedimiento para la recuperación de hidrocarburos aromáticos en materiales contaminados tales como suelos, lodos, alquitranes, arenas y líquidos.

**Sumario de la invención**

15 El procedimiento de la invención se define en la reivindicación 1. Un procedimiento para reducir la cantidad de un contaminante en un sitio de un subsuelo, siendo al menos una porción del contaminante extraíble, puede incluir lo siguiente. Se puede introducir un oxidante antes o a la vez que un tensioactivo en el subsuelo. Como alternativa, se puede introducir un oxidante después de un tensioactivo en el subsuelo. El contaminante extraíble se puede extraer a partir del subsuelo. Se puede caracterizar la cantidad y/o distribución del contaminante en el subsuelo. La extracción del contaminante y la introducción del oxidante y el tensioactivo se pueden coordinar a fin de reducir el contaminante hasta una cantidad específica. Una porción del contaminante puede ser oxidable. El oxidante puede oxidar al contaminante.

20 Por ejemplo, la extracción del contaminante y la introducción del oxidante y el tensioactivo se pueden coordinar a fin de lograr un objetivo predeterminado y/u optimizar uno o más parámetros. Por ejemplo, la extracción del contaminante y la introducción del oxidante y el tensioactivo se pueden coordinar a fin de minimizar la cantidad de oxidante y/o tensioactivo que se deben añadir para reducir el contaminante hasta una cantidad específica. Esto puede implicar extraer el contaminante durante un periodo de tiempo prolongado antes de añadir el oxidante y el tensioactivo. Por ejemplo, la extracción del contaminante y la introducción del oxidante y el tensioactivo se pueden coordinar a fin de minimizar el tiempo requerido para reducir el contaminante hasta una cantidad específica. Esto puede implicar introducir el oxidante y el tensioactivo mientras se extrae el contaminante desde el inicio del procedimiento.

25 Un procedimiento para reducir la cantidad de un contaminante en un sitio de un subsuelo puede incluir lo siguiente. Se pueden introducir un oxidante y/o un tensioactivo y/o un codisolvente en el subsuelo. Se puede permitir que el tensioactivo solubilice o desorba el contaminante; se puede permitir que el oxidante oxide el contaminante solubilizado en el subsuelo; y el contaminante se puede extraer del subsuelo, de modo que la cantidad del contaminante en el subsuelo se reduzca sustancialmente. La velocidad total de oxidación del contaminante se puede controlar hasta un valor predeterminado; y la velocidad total de solubilización del contaminante se puede controlar hasta un valor predeterminado. Por ejemplo, tal control se puede conseguir seleccionando el oxidante y el tensioactivo y/o el codisolvente y ajustando las concentraciones de oxidante y tensioactivo y/o de oxidante, de modo que la velocidad de oxidación del contaminante sea superior, inferior o igual a la velocidad de solubilización del contaminante.

30 El tensioactivo y/o el codisolvente se pueden introducir en el subsuelo antes de introducir el oxidante en el subsuelo. El tensioactivo y/o el codisolvente se introducen en el subsuelo después de introducir el oxidante en el subsuelo.

35 Un procedimiento de acuerdo con la invención puede incluir permitir que el oxidante libere oxígeno gaseoso en el subsuelo en forma de burbujas. Se puede permitir que las burbujas de oxígeno limpien hidrodinámicamente el contaminante de las partículas de suelo del subsuelo.

40 Un procedimiento para reducir la concentración de un contaminante, tal como un contaminante líquido ligero en fase no acuosa (LNAPL), en un sitio de un suelo puede incluir lo siguiente. Se puede seleccionar una zona de recuperación que incluye el contaminante, por ejemplo, el contaminante LNAPL. Se puede introducir un oxidante que produce una fase gaseosa en un subsuelo que contiene el suelo a fin de establecer una zona de oxidación. La distribución de concentraciones de oxidante en el subsuelo se puede identificar para determinar la extensión de la zona de oxidación. Por ejemplo, la concentración de oxidante en la zona de oxidación puede ser de al menos aproximadamente 500 mg/l. Por ejemplo, la concentración de oxidante en la zona de oxidación puede estar en el intervalo de aproximadamente 500 mg/l a aproximadamente 100 g/l. Por ejemplo, la concentración molar de oxidante en la zona de oxidación puede ser de al menos aproximadamente 0,002 mol/l. Por ejemplo, la concentración molar

de oxidante en la zona de oxidación puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,002 mol/l a aproximadamente 0,4 mol/l. Por ejemplo, la concentración molar de átomos de oxígeno en la zona de oxidación puede ser de al menos aproximadamente 0,015 mol/l.

5 Por debajo, dentro, gradiente arriba o gradiente abajo de la zona de oxidación, el contaminante, por ejemplo, el contaminante LNAPL, puede ser inducido a fluir hacia un pozo de extracción a fin de establecer una zona de extracción. El contaminante, por ejemplo, el contaminante LNAPL, puede ser inducido además a fluir hacia una zona de extracción mediante aumento de la solubilidad, la movilidad, o la solubilización y la movilidad del contaminante usando tensioactivos, codisolventes, o mezclas de codisolventes y tensioactivos. La zona de extracción puede incluir puntos en el subsuelo en los que un elemento fluido circulará finalmente al pozo de extracción. La zona de oxidación y la zona de extracción pueden extenderse dentro de la zona de recuperación. La zona de oxidación puede rodear a la zona de extracción del contaminante, por ejemplo, el contaminante LNAPL. La zona de oxidación puede incluir un oxidante en una concentración suficiente para destruir los contaminantes que se mueven en la zona de oxidación, de modo que la zona de oxidación evite la difusión del contaminante más allá de la zona de recuperación. Por ejemplo, la zona de oxidación puede tener una concentración de oxidante de al menos aproximadamente 500 mg/l. Por ejemplo, la zona de oxidación puede tener una concentración de oxidante en el intervalo de aproximadamente 500 mg/l a aproximadamente 100 g/l.

La zona de oxidación puede evitar la difusión del contaminante más allá de la zona de recuperación y extracción. Con un procedimiento de acuerdo con la invención, la cantidad de contaminante del suelo se puede reducir sustancialmente.

20 Un procedimiento para determinar un protocolo de recuperación de contaminantes de un subsuelo puede incluir lo siguiente. Se pueden recoger una muestra de suelo, agua subterránea y contaminantes del subsuelo. Se puede identificar al menos un contaminante específico para la reducción de su concentración. Se puede identificar un tensioactivo, codisolvente, o una mezcla de codisolventes y tensioactivos para solubilizar, movilizar, o solubilizar y movilizar contaminantes. Se puede seleccionar un oxidante para su inyección en el subsuelo a fin de oxidar el contaminante específico. El oxidante puede incluir un oxidante que genera una fase gaseosa tras su descomposición en el subsuelo o bien se puede añadir el oxidante en forma de gas. Asimismo, además del oxidante añadido, se puede añadir al subsuelo un gas disuelto a presión a fin de generar una fase gaseosa. El comportamiento de la fase gaseosa, además de la mezcla codisolvente-tensioactivo o el tensioactivo solo lleva a una extracción mejorada del contaminante. Además, se puede añadir al subsuelo un gas disuelto a presión a fin de generar una fase gaseosa, además de una mezcla codisolvente-tensioactivo o un tensioactivo, lo que lleva a una extracción mejorada del contaminante. Se puede determinar la distribución espacial de concentraciones del contaminante específico. Se puede determinar una propiedad hidrogeológica del subsuelo. La distribución espacial de concentraciones del contaminante específico y la propiedad hidrogeológica se pueden usar para determinar una profundidad específica para el oxidante, el oxidante que genera una fase gaseosa, o el gas disuelto a presión en un líquido, el codisolvente-tensioactivo o el tensioactivo y el sitio o sitios de inyección de los materiales de inyección anteriores, y un sitio de extracción para el contaminante.

Un procedimiento para reducir la concentración de un contaminante en un sitio de un subsuelo puede incluir lo siguiente. El contaminante puede incluir un líquido en fase no acuosa (NAPL), un líquido denso en fase no acuosa (DNAPL), y/o un líquido ligero en fase no acuosa (LNAPL). Se puede proporcionar un pozo de extracción en el subsuelo. Un fluido de inyección puede ser inyectado en un punto de inyección en el subsuelo. El fluido de inyección puede incluir peróxido de hidrógeno y/u otro oxidante, o bien otro oxidante que genere una fase gaseosa o un gas disuelto a presión en un líquido. Se puede permitir que el peróxido de hidrógeno y/o el otro oxidante o gas disuelto se descompongan a fin de que liberen oxígeno o gas disuelto en el subsuelo. El otro oxidante puede ser, por ejemplo, ozono, un persulfato, persulfato de sodio o un percarbonato. El fluido de inyección puede incluir un líquido, por ejemplo, agua, y un gas disuelto, por ejemplo, oxígeno y/o dióxido de carbono, y el gas disuelto puede efervesecer en forma de gas liberado tras una disminución de la presión en el fluido de inyección en el subsuelo. El fluido de inyección puede incluir un gas comprimido y/o un fluido supercrítico a una presión superior a la atmosférica. Un gas inyectado puede incluir, por ejemplo, oxígeno, dióxido de carbono, nitrógeno, aire, un gas inerte, helio, argón, otro gas, o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, el fluido de inyección puede incluir dióxido de carbono disuelto obtenido a partir de las emisiones de una planta de generación de energía que consume combustibles fósiles. El fluido de inyección puede incluir un tensioactivo y/o un codisolvente, por ejemplo, el fluido de inyección puede incluir VeruSOL. El fluido de inyección puede incluir un carbonato o un bicarbonato alcalino, tal como bicarbonato de sodio. Por ejemplo, el bicarbonato de sodio puede estar en una concentración en un intervalo de aproximadamente 1 g/l a aproximadamente 200 g/l, o de aproximadamente 8 g/l a aproximadamente 16 g/l.

55 El fluido de inyección puede incluir un activador, por ejemplo, un activador metálico, un activador metálico quelado, un activador de hierro quelado, Fe-NTA (hierro-ácido nitrilotriacético), Fe (II)-EDTA (hierro (II)-ácido etilendiaminotetraacético), Fe (III)-EDTA (hierro (III)-ácido etilendiaminotetraacético), Fe (II)-ácido cítrico, Fe (III)-ácido cítrico, Fe (II)-EDDS (hierro (II)- ácido etilendiaminosuccínico), o Fe (III)-EDDS (hierro (III)- ácido etilendiaminodisuccínico), Fe (II)-DTPA (hierro (II)- ácido dietilentriaminopentaacético), o Fe (III)-DTPA (hierro (III)-ácido dietilentriaminopentaacético). Por ejemplo, el hierro del Fe-NTA puede estar a una concentración en el fluido de inyección en el intervalo de aproximadamente 10 mg/l a aproximadamente 5000 mg/l, o puede ser de aproximadamente 250 mg/l. El fluido de inyección puede incluir un antioxidante. El oxígeno y/o el gas producido a

- partir de la reacción del oxígeno, el peróxido de hidrógeno, y/u otro oxidante con el contaminante, por ejemplo, el dióxido de carbono, se puede permitir que impongan una presión para forzar al contaminante a fluir a través del subsuelo hacia el pozo de extracción. El contaminante se puede eliminar del pozo de extracción hasta una superficie por encima del subsuelo. El contaminante se puede almacenar entonces, por ejemplo, en un tanque de almacenamiento, o se puede eliminar, por ejemplo, en una instalación de destrucción de residuos. Por ejemplo, el peróxido de hidrógeno en el fluido de inyección puede estar en forma de una solución de peróxido de hidrógeno en agua. Por ejemplo, el peróxido de hidrógeno puede estar en una concentración en el intervalo de aproximadamente un 0,5 % en peso a aproximadamente un 20 % en peso, o de aproximadamente un 2 % en peso a aproximadamente un 8 % en peso.
- 5
- 10 Un procedimiento puede incluir el control de la concentración y/o la distribución espacial del peróxido de hidrógeno, otro oxidante, un tensioactivo, un codisolvente, un contaminante y/o productos de oxidación del contaminante en un subsuelo.
- Un método de diseño de un procedimiento para reducir la concentración de un contaminante en un sitio de un subsuelo puede incluir lo siguiente. Se puede obtener una muestra de un sitio contaminado de interés, por ejemplo, un testigo de sondeo, o se puede componer una muestra simulada o análoga. La muestra se puede ensayar con diversas concentraciones de peróxido de hidrógeno, otros oxidantes, y tensioactivos y/o codisolventes, por ejemplo, VeruSOL. La muestra se puede ensayar en diversas condiciones de temperatura, presión y caudal. La tasa de movilización del contaminante se puede ensayar en las diversas condiciones. Se puede seleccionar un conjunto de condiciones óptimas para reducir la concentración del contaminante del sitio en el subsuelo.
- 15
- 20 En una realización, un kit para reducir la concentración de un contaminante en un sitio del subsuelo incluye un sistema de inyección de un fluido de inyección, un sistema de extracción del contaminante, y un fluido de inyección. El fluido de inyección puede incluir peróxido de hidrógeno, otro oxidante, un tensioactivo y/o un codisolvente.

#### **Descripción de las figuras**

- La **Figura 1** es un esquema que representa un procedimiento de S-ISCO® (oxidación *in situ* mejorada con tensioactivo) y extracción de DNAPL simultáneos (S-ISCO-DE).
- 25 La **Figura 2** es un gráfico que representa la concentración de los VOC y SVOC disueltos conjuntamente como una función de la concentración de VeruSOL® (Citrus Burst 3). La relación entre la dosis de VeruSOL® y los VOC y SVOC totales solubilizados procedentes de un DNAPL de una MGP se muestra en la Figura 2. Esta relación indica que a medida que aumenta la concentración de VeruSOL® aumenta también la concentración de los VOC y SVOC totales disueltos y emulsionados como resultado del VeruSOL®.
- 30 La **Figura 3** es un gráfico que representa la solubilidad de compuestos PAH seleccionados como una función de la concentración de Citrus Burst 3. Análogamente, a medida que aumenta la concentración de VeruSOL® aumentan también las concentraciones de naftaleno, 2-metil-naftaleno, acenafeno, y fluoranteno. Las concentraciones de naftaleno son las que más aumentan; el naftaleno constituye aproximadamente un 40 por ciento del DNAPL de una MGP.
- 35 La **Figura 4** es un diagrama de barras que representa factores de mejora de la solubilidad para varias moléculas diferentes que tienen coeficientes de reparto en octanol-agua diferentes a tres concentraciones diferentes de Citrus Burst 3.
- La **Figura 5** es una gráfica semilogarítmica que representa la concentración de los VOC y SVOC totales disueltos como una función de la tensión superficial interfacial.
- 40 La **Figura 6** es un diagrama de barras que representa factores de mejora de la solubilidad para tres moléculas cloradas diferentes que tienen coeficientes de reparto en octanol-agua diferentes a cuatro concentraciones diferentes de VeruSOL®-3.
- La **Figura 7** es una gráfica semilogarítmica que representa la concentración de los VOC disueltos como una función de la tensión superficial interfacial.
- 45 La **Figura 8** es un diagrama de barras que representa la concentración de los contaminantes VOC y SVOC tras su solubilización y posterior oxidación. Los porcentajes de los contaminantes VOC y SVOC eliminados también se representan.
- La **Figura 9** es un gráfico que representa la tensión superficial interfacial como una función del tiempo para soluciones de Citrus Burst 3 en agua a tres valores diferentes de pH.
- 50 La **Figura 10** es un gráfico que representa la tensión superficial interfacial como una función del tiempo a un pH de 12 para soluciones de varios codisolventes y tensioactivos diferentes (d-limoneno, Citrus Burst 1 (CB-1), Citrus Burst 2 (CB-2), Citrus Burst 3 (CB-3), y EZ-Mulse) en agua.
- La **Figura 11** es un gráfico que representa la tensión superficial interfacial (IFT) como una función del tiempo para soluciones de tres tensioactivos diferentes (Citrus Burst 2 (CB2), Citrus Burst 3 (CB3), y Alfoterra 53 (Alf53)) y persulfato de sodio en agua, con activador de Fe (II)-EDTA y sin activador.
- 55 La **Figura 12** es un gráfico que representa la tensión superficial interfacial como una función del tiempo para soluciones de Citrus Burst 3 y Fe(II)-EDTA en agua con varias concentraciones de persulfato de sodio.
- La **Figura 13** es un gráfico que representa la tensión superficial interfacial (IFT) como una función del tiempo para soluciones de Citrus Burst 3 y persulfato de sodio en agua con varias concentraciones de peróxido de hidrógeno.
- 60 La **Figura 14** es un gráfico que representa los resultados del ensayo de la demanda de oxidante del suelo

(SOD).

La **Figura 15** es un gráfico que representa la tensión interfacial de una mezcla DNAPL-agua como una función de la concentración del tensioactivo para varios tensioactivos.

La **Figura 16** es un diagrama de barras que representa los resultados de los ensayos de columna llevados a cabo en diversas condiciones.

La **Figura 17** es un diagrama de barras que representa los resultados de un ensayo de 30 días de una suspensión de suelo usando persulfato activado con Fe(II)-EDTA y Citrus Burst-1.

La **Figura 18** es un diagrama de barras que representa los resultados de un ensayo de columna usando persulfato activado con Fe(II)-EDTA con Alfoterra-53.

La **Figura 19** es un diagrama de barras que representa los resultados de ensayos de columna llevados a cabo en diversas condiciones. Se presentan los resultados de tres ensayos de columna diferentes. Una columna tenía solo persulfato inyectado, una segunda columna tenía persulfato más Fe(II)-EDTA añadido como activador, y una tercera columna tenía persulfato más Fe(II)-EDTA y Alfoterra-53 (un ensayo S-ISCO). La relación molar de moles de COC totales con respecto a los moles de persulfato consumidos aumentaba significativamente en la S-ISCO (columna 3) en comparación con la ISCO (columnas 1 y 2).

La **Figura 20a** representa un diagrama de barras que presenta las concentraciones finales de los TPH (hidrocarburos totales de petróleo) del suelo en varias columnas a lo largo de las cuales se hacen fluir diversos fluidos (por ejemplo, VeruSOL-3, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (peróxido de hidrógeno), y gas nitrógeno).

Las **Figuras 20b a 20k** presentan imágenes de las columnas para las cuales se muestran las concentraciones finales de los TPH en la Figura 20a antes de hacer fluir el fluido a través de la columna y después de un periodo de hacer fluir el fluido a través de la columna.

Las **Figuras 21a a 21f** presentan imágenes de columnas que representan el desplazamiento del NAPL en diversas columnas a través de las cuales se hacen fluir peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), bicarbonato de sodio (NaHCO<sub>3</sub>), y VeruSOL a varias concentraciones.

Las **Figuras 22a a 22f** presentan imágenes de columnas que representan el desplazamiento del NAPL en columnas a través de las cuales se hacen fluir peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y Fe-NTA, con y sin VeruSOL.

La **Figura 23** presenta una fotografía que muestra los resultados de un estudio de selección de la emulsificación.

La **Figura 24** presenta una fotografía que muestra los resultados de los ensayos de emulsificación 5 minutos después de la retirada de una mesa agitadora.

La **Figura 25** presenta una fotografía que muestra los resultados de los ensayos de emulsificación 30 minutos después de la retirada de una mesa agitadora.

La **Figura 26** presenta una fotografía que muestra los resultados de los ensayos de emulsificación 60 minutos después de la retirada de una mesa agitadora.

La **Figura 27** presenta concentraciones de los TPH del sobrenadante de la emulsión como una función de la concentración de VeruSOL® para dos tensioactivos VeruSOL®.

La **Figura 28** presenta un gráfico de la intensidad como una función del tamaño de partícula indicativo de la distribución del tamaño de partícula coloidal (Control acuoso con LNAPL del sitio).

La **Figura 29** presenta un gráfico de la intensidad como una función del tamaño de partícula indicativo de la distribución del tamaño de partícula coloidal con VeruSOL-10® a 20 g/kg.

La **Figura 30** presenta un gráfico de la intensidad como una función del tamaño de partícula indicativo de la distribución del tamaño de partícula coloidal con VeruSOL-10® a 50 g/kg.

La **Figura 31** presenta un gráfico de la intensidad como una función del tamaño de partícula indicativo de la distribución del tamaño de partícula coloidal con VeruSOL-10® a 100 g/kg.

La **Figura 32** presenta los resultados del tratamiento de columnas de suelo con los procedimientos SEPR® y S-ISCO® en Fase I de un estudio.

La **Figura 33** presenta los resultados del tratamiento de columnas de suelo con el procedimiento SEPR® en Fase II de un estudio.

La **Figura 34** presenta fotografías a diferentes tiempos de una columna de suelo tratada con un procedimiento SEPR®.

La **Figura 35** presenta una comparación de la recuperación de producto mejorada con tensioactivo (SEPR®) de una columna de suelo usando peróxido de hidrógeno y usando peróxido de hidrógeno catalizado.

La **Figura 36** presenta una fotografía de una columna de suelo a la que se aplica un procedimiento SEPR®.

La **Figura 37** presenta una fotografía de una columna de suelo tratada con peróxido de hidrógeno y una columna de suelo tratada con peróxido de hidrógeno y VeruSOL®.

La **Figura 38** presenta los resultados del tratamiento de suelo contaminado con los procedimientos SEPR® y S-ISCO® con y sin la inclusión de Fe-EDTA en el procedimiento SEPR®.

La **Figura 39** presenta una comparación de los resultados del tratamiento de suelo contaminado con VeruSOL®, con reactivo de Fenton, con calor, y con el procedimiento SEPR®.

La **Figura 40** presenta un esquema que ilustra el procedimiento SEPR® (recuperación facilitada).

La **Figura 41** presenta un esquema que ilustra el procedimiento SEPR® (recuperación facilitada).

La **Figura 42** presenta una vista en planta de un sitio sometido a una recuperación.

La **Figura 43A** presenta una vista en planta del sitio antes del tratamiento.

La **Figura 43B** presenta una vista en planta del sitio tras 4 semanas de tratamiento SEPR®.

La **Figura 44A** presenta una vista en alzado del sitio.

La **Figura 44B** presenta una vista en alzado del sitio tras cinco semanas de tratamiento.

**Descripción detallada**

Se discuten a continuación realizaciones de la invención con más detalle. Al describir las realizaciones, se emplea terminología específica por razones de claridad. Sin embargo, no se pretende limitar la invención a la terminología específica seleccionada de este modo.

- 5 Se ha de entender que el término "tensoactivo" abarca un tensoactivo individual, una mezcla de tensoactivos, y uno o más tensoactivos junto con uno o más codisolventes, a menos que el contexto en el que se usa el término "tensoactivo" indique lo contrario.

10 El término "contaminantes" abarca cualquier sustancia presente en una localización que, por su presencia, disminuye la utilidad de la localización para la actividad productiva o los recursos naturales, o que disminuiría tal utilidad si estuviera presente en cantidades mayores o si permaneciera en la localización durante un periodo de tiempo. La localización puede ser subsuperficial, sobre tierra, en o debajo del mar o en el aire. Tal como se usa en el presente documento "suelo contaminado" abarca cualquier suelo que contenga al menos un contaminante de acuerdo con la presente invención. El término "contaminante" abarca, por tanto, cantidades traza o cantidades de tal sustancia. Ejemplos de actividades productivas incluyen, sin limitación, uso recreacional; uso residencial; uso industrial; hábitat para animales, plantas, u otra forma de vida, incluyendo humanos; y análogos de tales actividades. Ejemplos de recursos naturales son acuíferos, humedales, sedimentos, suelos, vida vegetal, vida animal, y calidad del aire ambiental.

20 El término "introducir" significa hacer que esté presente en una localización. Un material o artículo se puede introducir en una localización incluso si el material o artículo es liberado en algún otro lugar y debe recorrer una distancia a fin de alcanzar la localización. Por ejemplo, si una sustancia es liberada en la localización A, y la sustancia migra en el tiempo hasta la localización B, la sustancia "se ha introducido" en la localización B cuando es liberada en la localización A. Un artículo se puede introducir de cualquier manera adecuada en las circunstancias para introducir la sustancia en la localización.

25 Una "cantidad eficaz" abarca una cantidad de un material o artículo que conlleve una disminución de la cantidad de uno o más contaminantes en una localización. Una "cantidad eficaz" abarca también una cantidad de un material o artículo que conlleve una estabilización de las proporciones o cantidades del contaminante en una localización en la que, de otro modo, aumentarían o se mantendrían constantes. También abarca una cantidad que conlleve una reducción de la velocidad de aumento de la proporción o cantidad de un contaminante en una localización, en comparación con la velocidad que se hubiera obtenido si el material o artículo no se hubiera introducido.

30 "Activar" significa modificar o alterar una sustancia de tal modo que la sustancia sea capaz de realizar una función que no era capaz, o era menos capaz, de realizar antes de su activación. Por ejemplo, "activación" abarca la conversión de un persulfato en un radical libre sulfato, que es capaz de oxidar entonces a otras sustancias en la localización.

35 "Exponerse" significa hacer que esté, o llegue a estar, disponible para su interacción con otras sustancias en los alrededores. Por ejemplo, una vez que una nanopartícula recubierta de polímero "se expone", esta está disponible para ponerse en contacto, reaccionar químicamente, o interactuar de algún otro modo con compuestos químicos en la localización en la que se ha introducido.

40 Un "entorno reductor" o "zona reductora" es un entorno en el que generalmente es más probable que las sustancias sean reducidas - por ejemplo, sus números de oxidación disminuyan, o ganen electrones - que cuando están en otra localización. Un entorno reductor puede ser también propicio para el crecimiento y el metabolismo de organismos anaerobios, ya que un entorno reductor eliminará especies, tales como el oxígeno que, de otro modo, interferirían con su crecimiento o desarrollo.

45 Un "entorno oxidante" o "zona oxidante" es un entorno en el que generalmente es más probable que las sustancias sean oxidadas - por ejemplo, sus números de oxidación aumenten, o pierdan electrones - que cuando están en otra localización. Un entorno oxidante puede ser también propicio para el crecimiento y el metabolismo de organismos aerobios.

50 El procedimiento de oxidación química *in situ* (ISCO) Hoag-Collins usa la inyección de oxidantes químicos en un subsuelo para destruir contaminantes tales como los LNAPL y los DNAPL. El procedimiento de oxidación química *in situ* mejorada con tensoactivo (S-ISCO) Hoag-Collins usa la aplicación simultánea de bajas concentraciones de tensoactivos y codisolventes con oxidantes químicos. El procedimiento S-ISCO solubiliza y oxida simultáneamente a los contaminantes, ahorrando de este modo tiempo, energía y costes. El procedimiento S-ISCO de forma inherente destruye rápidamente compuestos LNAPL y DNAPL solubilizados y minimiza o elimina el riesgo de no recuperar contaminantes LNAPL y DNAPL solubilizados, emulsionados y/o movilizados.

55 Un fin en la recuperación de sitios que contienen grandes cantidades de contaminantes tales como LNAPL y DNAPL, es obtener los beneficios de la ISCO (oxidación química *in situ*) o de la S-ISCO (oxidación química *in situ* mejorada con tensoactivo) en la destrucción de los contaminantes sin movilizarlos del sitio, reduciendo a la vez la cantidad y, por tanto, el coste del oxidante inyectado.

En un procedimiento de acuerdo con la invención, un usuario crea una zona localizada en el subsuelo para la extracción de grandes cantidades de contaminantes, tales como LNAPL o DNAPL (zona de extracción), mientras que la oxidación química de los contaminantes tiene lugar en el subsuelo más allá de la zona de extracción. La zona de extracción puede incluir puntos en el subsuelo en los que un elemento fluido circulará finalmente al pozo de extracción u otra instalación para la eliminación del elemento fluido del subsuelo. Los contaminantes extraídos pueden estar en un estado de fases separadas o en un estado solubilizado o emulsionado. Al crear una zona de oxidación química de los contaminantes más allá de la zona de extracción localizada, se minimizan o se eliminan los riesgos asociados a la extracción incompleta de contaminantes, tales como LNAPL o DNAPL, inherentes a las aplicaciones tradicionales de SEAR (recuperación de acuíferos mejorada con tensioactivo). Es decir, en un procedimiento de acuerdo con la invención, una zona de oxidación química (zona de oxidación) que rodea la zona de extracción sirve para destruir cualquier contaminante que migra fuera de la zona de extracción, y de este modo evita la difusión del contaminante. Por tanto, el uso simultáneo del procedimiento S-ISCO (oxidación química *in situ* mejorada con tensioactivo) con la extracción de los LNAPL y/o los DNAPL solubilizados o emulsionados minimiza el riesgo de migración de los NAPL.

Al mismo tiempo, al emplear una extracción líquida usando sistemas de bombeo de fase única y/o doble, por ejemplo, de los tipos que son comúnmente conocidos en la técnica, la cantidad de oxidante químico requerido puede ser menor que cuando se usa solo la ISCO (oxidación química *in situ*) o la S-ISCO (oxidación química *in situ* mejorada con tensioactivo). En sitios con grandes cantidades de LNAPL y/o DNAPL, el coste de la extracción líquida de contaminantes, tales como LNAPL y/o DNAPL, junto con la ISCO o la S-ISCO puede ser menor que cuando se usa solo la ISCO o la S-ISCO. Es decir, el coste de la extracción y el posterior tratamiento en el sitio o la eliminación de los contaminantes fuera del sitio se pueden compensar con el ahorro representado por la disminución de la cantidad de oxidante y/u otros productos químicos requeridos. Por tanto, los sitios que contienen grandes cantidades de contaminantes, tales como LNAPL o DNAPL, se pueden tratar de manera rentable.

Un procedimiento para reducir la concentración de un contaminante, tal como un contaminante líquido ligero en fase no acuosa (LNAPL), en un sitio de un suelo puede incluir lo siguiente. Se puede seleccionar una zona de recuperación que incluye el contaminante, por ejemplo, el contaminante LNAPL. Se puede introducir un oxidante que produce una fase gaseosa en un subsuelo que contiene el suelo a fin de establecer una zona de oxidación. La distribución de concentraciones del oxidante en el subsuelo se puede identificar para determinar la extensión de la zona de oxidación. Por debajo, dentro, gradiente arriba o gradiente abajo de la zona de oxidación, el contaminante, por ejemplo, el contaminante LNAPL, puede ser inducido a fluir hacia un pozo de extracción a fin de establecer una zona de extracción. El contaminante, por ejemplo, el contaminante LNAPL, puede ser inducido además a fluir hacia una zona de extracción mediante aumento de la solubilidad, la movilidad, o la solubilización y la movilidad del contaminante usando tensioactivos, codisolventes, o una mezcla de codisolventes y tensioactivos. La zona de extracción puede incluir puntos en el subsuelo en los que un elemento fluido circulará finalmente al pozo de extracción. La zona de oxidación puede rodear a la zona de extracción del contaminante, por ejemplo, el contaminante LNAPL. La zona de oxidación puede incluir un oxidante en una concentración suficiente para destruir los contaminantes que se mueven en la zona de oxidación.

La extracción del contaminante se puede efectuar de otra manera distinta al uso de un pozo de extracción. Por ejemplo, puede ser útil excavar una zanja en la que pueda fluir el contaminante, de modo que el contaminante pueda ser eliminado de la zanja.

La zona de oxidación puede evitar la difusión del contaminante más allá de la zona de recuperación y extracción. Con un procedimiento de acuerdo con la invención, la cantidad de contaminante del suelo se puede reducir sustancialmente.

Un procedimiento para determinar un protocolo de recuperación de contaminantes de un subsuelo puede incluir lo siguiente. Se pueden recoger una muestra de suelo, agua subterránea y contaminantes del subsuelo. Se puede identificar al menos un contaminante específico para la reducción de su concentración. Se puede identificar un tensioactivo, codisolvente, o una mezcla de codisolventes y tensioactivos para solubilizar, movilizar, o solubilizar y movilizar contaminantes. Se puede seleccionar un oxidante para su inyección en el subsuelo a fin de oxidar el contaminante específico. El oxidante puede incluir un oxidante que genera una fase gaseosa tras su descomposición en el subsuelo, el oxidante se puede añadir en forma de un gas, o el oxidante se puede añadir en forma de un gas disuelto. Asimismo, además del oxidante añadido, se puede añadir al subsuelo un gas disuelto a presión a fin de generar una fase gaseosa. El comportamiento de la fase gaseosa, además de la mezcla codisolvente-tensioactivo o el tensioactivo solo lleva a una extracción mejorada del contaminante. Además, se puede añadir al subsuelo un gas disuelto a presión a fin de generar una fase gaseosa, además de una mezcla codisolvente-tensioactivo o un tensioactivo, lo que lleva a una extracción mejorada del contaminante. Se puede determinar la distribución espacial de concentraciones del contaminante específico. Se puede determinar una propiedad hidrogeológica del subsuelo. La distribución espacial de concentraciones del contaminante específico y la propiedad hidrogeológica se pueden usar para determinar una profundidad específica para el oxidante, el oxidante que genera una fase gaseosa, o el gas disuelto a presión en un líquido, el codisolvente-tensioactivo o el tensioactivo y el sitio o sitios de inyección de los materiales de inyección anteriores, y un sitio de extracción para el contaminante.

Un procedimiento para reducir la concentración de un contaminante en un sitio de un subsuelo puede incluir lo

siguiente. El contaminante puede incluir un líquido en fase no acuosa (NAPL), un líquido denso en fase no acuosa (DNAPL), y/o un líquido ligero en fase no acuosa (LNAPL). Se puede proporcionar un pozo de extracción en el subsuelo. Un fluido de inyección puede ser inyectado en un punto de inyección en el subsuelo. El fluido de inyección puede incluir peróxido de hidrógeno y/u otro oxidante, o bien otro oxidante que genere una fase gaseosa o un gas disuelto a presión en un líquido. Se puede permitir que el peróxido de hidrógeno y/o el otro oxidante o gas disuelto se descompongan a fin de que liberen oxígeno o gas disuelto en el subsuelo. El otro oxidante puede ser, por ejemplo, ozono, un persulfato, persulfato de sodio o un percarbonato. El fluido de inyección puede incluir, por ejemplo, agua, y un gas disuelto, por ejemplo, oxígeno y/o dióxido de carbono, y el gas disuelto puede efervescer en forma de gas liberado tras una disminución de la presión en el fluido de inyección en el subsuelo. El fluido de inyección puede incluir un gas comprimido y/o un fluido supercrítico a una presión superior a la atmosférica. Un gas inyectado puede incluir, por ejemplo, oxígeno, dióxido de carbono, nitrógeno, aire, un gas inerte, helio, argón, otro gas, o combinaciones de los mismos. El fluido de inyección puede incluir un tensioactivo y/o un codisolvente, por ejemplo, el fluido de inyección puede incluir VeruSOL. El fluido de inyección puede incluir un carbonato o un bicarbonato alcalino, tal como bicarbonato de sodio. El fluido de inyección puede incluir un activador, por ejemplo, un activador metálico, un activador metálico quelado, un activador de hierro quelado, Fe-NTA, Fe (II)-EDTA, Fe (III)-EDTA, Fe (II)-ácido cítrico, o Fe (III)-ácido cítrico. El fluido de inyección puede incluir un antioxidante. El oxígeno y/o el gas producido a partir de la reacción del oxígeno, el peróxido de hidrógeno, y/u otro oxidante con el contaminante, por ejemplo, el dióxido de carbono, se puede permitir que impongan una presión para forzar al contaminante a fluir a través del subsuelo hacia el pozo de extracción. El contaminante se puede eliminar del pozo de extracción hasta una superficie por encima del subsuelo. El contaminante se puede almacenar, por ejemplo, en un tanque de almacenamiento, o se puede eliminar, por ejemplo, en una instalación de destrucción de residuos.

Se puede usar una amplia gama de configuraciones para implementar la recuperación facilitada por extracción asistida mediante presión de un gas junto con la ISCO o la S-ISCO. Varios de estas se describen a continuación. La selección de una configuración para la recuperación de un sitio se puede guiar por consideraciones, por ejemplo, de la naturaleza del contaminante, la hidrogeología del sitio, la economía de procedimientos tales como la perforación de pozos y la eliminación de residuos, y los costes de productos químicos tales como oxidantes, codisolventes y tensioactivos.

### **Configuraciones de recuperación**

#### **Extracción central - Inyección de oxidante circundante**

En una realización, se puede ubicar un pozo de extracción en un sitio contaminado con el fin de extraer contaminantes, tales como LNAPL y DNAPL. La ubicación del pozo de extracción se puede determinar en base a diversas consideraciones, incluyendo la geología, la hidrología, incluyendo el flujo de aguas subterráneas y la distribución de contaminantes. Los pozos o puntos de inyección para inyectar el oxidante o una mezcla de oxidantes, codisolventes y/o tensioactivos se pueden colocar en puntos de un anillo alrededor del pozo de extracción con el fin de proporcionar una zona de oxidación más allá de la cual el contaminante movilizado no pueda difundirse.

En el presente texto, el término "oxidante" incluye cualquier compuesto oxidante o cualquier compuesto que se descompone o reacciona para formar un compuesto oxidante. Por ejemplo, el término "oxidante" incluye compuestos sólidos, líquidos o gaseosos que se pueden descomponer para liberar oxígeno o una especie oxidante. Por ejemplo, el término "oxidante" incluye compuestos tales como persulfatos, percarbonatos, peróxidos, peróxido de hidrógeno, y permanganatos. Por ejemplo, el término "oxidante" incluye también gases oxidantes, tales como oxígeno, ozono y aire. Por ejemplo, el término "oxidante" incluye también gases disueltos, tales como oxígeno u ozono, disueltos en un líquido acuoso o no acuoso.

El oxidante se puede inyectar a través de pozos de inyección en el subsuelo. Por ejemplo, esto se puede efectuar como primera etapa, de modo que se establezca una zona de oxidación para contener la difusión del contaminante antes de que se movilice cualquier contaminante. Una inyección inicial de oxidante antes de la extracción puede ser suficiente, o bien el oxidante se puede inyectar continuamente durante la extracción. Los pozos de inyección se pueden perforar y se pueden insertar tuberías de distribución, de modo que el oxidante inyectado sea liberado a diversas profundidades, a fin de formar una zona de oxidación, por ejemplo una cortina de oxidante que se extiende desde la superficie hacia abajo. El contaminante que migra puede ser destruido por esta cortina de oxidante, de modo que no pueda abandonar el sitio. Por ejemplo, los pozos de inyección se pueden diseñar de modo que la cortina de oxidante se extienda hacia abajo hasta estratos que son impermeables o que tienen baja permeabilidad con respecto a un contaminante específico, por ejemplo, un DNAPL. Como alternativa, los pozos de inyección se pueden diseñar de modo que el oxidante se difunda en una capa por debajo del sitio del contaminante y cualquier contaminante que migre hacia abajo sea destruido una vez que alcance esta capa subyacente de oxidante. La zona oxidante se puede crear mediante pozos de inyección cribados a intervalos de profundidad específicos y/o múltiples intervalos de profundidad, y colocados estratégicamente para maximizar la eficacia de la zona de oxidación en el tratamiento de cualquier contaminante no extraído en la zona de extracción. La zona de oxidación y la zona de extracción se pueden crear usando zanjas de inyección y extracción, fracturas emplazadas en el subsuelo y/o inyección en las fracturas del lecho rocoso. Se considera que la zona de oxidación rodea la zona de extracción en el subsuelo, ya sea si forma una capa continua en el subsuelo que aísla la zona de extracción de otros puntos del subsuelo, o ya sea si la zona de oxidación, junto con una capa del subsuelo que es impermeable al contaminante

que puede alcanzar esa capa, aísla la zona de extracción de otros puntos del subsuelo.

En otro planteamiento, el oxidante se puede inyectar inicialmente a través de un pozo central, a fin de establecer una zona de oxidación que se extiende hacia afuera desde el pozo central. Una vez establecida la zona de oxidación, el contaminante se puede extraer a través del mismo pozo central. La extracción se puede efectuar también en una zanja o una zanja de barrera y un sistema de recuperación.

Los contaminantes, junto con otros fluidos del subsuelo, tales como agua subterránea, se pueden eliminar, por ejemplo, aplicando un vacío al pozo de extracción o activando una bomba en el fondo, o en algún otro lugar, del pozo de extracción. Si el contaminante se moviliza y, en lugar de entrar en el pozo de extracción, migra hacia la periferia del sitio, el contaminante puede ser oxidado por la zona de oxidación establecida por la inyección de oxidante, ya sea a través de los pozos de inyección circundantes o ya sea previamente a través de un pozo central.

La extracción de contaminantes se puede promover, por ejemplo, introduciendo tensioactivos o codisolventes en el subsuelo. Dichos tensioactivos o codisolventes pueden promover la solubilización, la emulsificación o la movilización de líquidos de fase no acuosa (NAPL) tales los LNAPL y los DNAPL que son adsorbidos sobre superficies sólidas o están presentes en una fase separada, de modo que tales contaminantes NAPL lleguen a ser más móviles y migren más fácilmente al pozo de extracción. Los tensioactivos y los oxidantes, por ejemplo, se pueden inyectar a través del pozo de extracción antes de la extracción, o se pueden inyectar en pozos separados, bien antes de la extracción o bien de forma continua y simultáneamente con la extracción. Por ejemplo, los pozos para inyectar tensioactivo y/o codisolventes se pueden ubicar en un anillo alrededor del pozo de extracción y dentro del anillo formado por los pozos de inyección del oxidante. Si, en lugar de migrar al pozo de extracción, los contaminantes NAPL migran a la periferia del sitio, estos pueden ser oxidados y destruidos en la zona de oxidación.

Además de promover la extracción de contaminantes, tales como LNAPL y/o DNAPL, mediante la inyección de tensioactivos y/o codisolventes a fin de solubilizar y/o emulsionar los contaminantes, existe una variedad de técnicas, tales como las que usan formación de espuma, flotación, medios hidrológicos, termales, hidrotermales y/o hidroquímicos para extraer contaminantes tales como LNAPL y/o DNAPL. En algunos casos, puede ser preferible modificar la densidad de los contaminantes solubilizados y/o emulsionados, tales como LNAPL y/o DNAPL, por ejemplo, mediante la inyección de productos químicos usados para la ISCO o la S-ISCO u otros productos químicos, tales como sales, a fin de facilitar la extracción de los contaminantes del subsuelo.

**Extracción central - Inyección de oxidante gradiente abajo**

Si un sitio tiene un flujo pronunciado de aguas subterráneas, el contaminante solo puede migrar esencialmente en la dirección de flujo del agua subterránea, es decir, en la dirección gradiente abajo. En este caso, puede ser suficiente ubicar pozos de inyección de oxidante gradiente abajo del pozo de extracción y cualquier pozo separado de inyección de tensioactivo o codisolvente. Es decir, en lugar de formar una zona de oxidación que rodee completamente al pozo de extracción y a cualquier pozo de inyección de codisolvente, puede ser suficiente establecer una zona de oxidación ubicada aguas abajo del pozo de extracción y de cualquier pozo de inyección de codisolvente. En otras palabras, la zona de oxidación se puede ubicar de manera que intercepte las líneas de corriente que pasan a través de los puntos del subsuelo ubicados en la zona de extracción, gradiente abajo de la zona de extracción.

**Extracción circunferencial**

Para ciertos sitios contaminados, se puede requerir más de un pozo de extracción. Por ejemplo, un anillo de pozos de extracción localizados alrededor de la región de mayor contaminación puede servir para interceptar los contaminantes que migran y ayudar a evitar su difusión posterior. Sin embargo, tal anillo de pozos de extracción por sí solo puede no ser suficiente para evitar que el contaminante migre y contamine un área mayor.

Sin embargo, una zona de oxidación establecida por un anillo de pozos de inyección de oxidante que rodea al anillo de pozos de extracción puede servir para destruir el contaminante que migra y evitar que la contaminación se difunda más allá de la zona de oxidación.

Como alternativa, un pozo de inyección de oxidante o varios pozos de inyección de oxidante se pueden ubicar centralmente y pueden ser rodeados por un anillo de pozos de extracción. El pozo o pozos de inyección de oxidante pueden introducir entonces el oxidante en el subsuelo, el cual puede extenderse para formar una zona de oxidación que se extiende más allá del anillo de pozos de extracción. Luego, cuando se extrae el contaminante a través de los pozos de extracción, la zona de oxidación que se extiende más allá de los pozos de extracción puede servir para evitar que el contaminante migre más allá de la zona de oxidación y evitar de este modo que el contaminante se difunda.

Para promover la movilización del contaminante dentro de la zona de oxidación, de manera que el contaminante pueda ser extraído y/u oxidado más fácilmente, se puede inyectar tensioactivo y/o codisolvente a través de uno o más pozos dentro del perímetro de oxidación. Por ejemplo, el tensioactivo y/o el codisolvente se pueden inyectar en el subsuelo a través de un pozo central localizado dentro del anillo de pozos de extracción.

El diseño del sistema de recuperación se puede modificar si existe un flujo pronunciado de agua subterránea en el sitio, de modo que el contaminante se mueva esencialmente en una dirección, es decir, gradiente abajo con el agua subterránea. Por ejemplo, una línea de pozos para inyectar el tensioactivo y/o el codisolvente se puede ubicar gradiente arriba de la región contaminada, a fin de promover la movilización y la migración gradiente abajo de los contaminantes, tales como LNAPL y DNAPL. Por ejemplo, esta línea de pozos para inyectar el tensioactivo y/o el codisolvente se puede colocar para que quede perpendicular a las líneas de corriente del agua subterránea que fluye. Se puede colocar una segunda línea de pozos de extracción gradiente abajo de la región contaminada, de modo que se elimine una fracción, tal vez la mayor parte, del contaminante movilizado. Por ejemplo, esta línea de pozos de extracción se puede colocar perpendicularmente a las líneas de corriente del agua subterránea que fluye. Una tercera línea de pozos de inyección de oxidante se puede colocar gradiente abajo de la región contaminada y de la línea de pozos de extracción. Por ejemplo, esta línea de pozos de inyección de oxidante se puede colocar perpendicularmente a las líneas de corriente del agua subterránea que fluye. Una zona de oxidación establecida por la línea de pozos de inyección de oxidante puede destruir el contaminante que no es eliminado por los pozos de extracción antes de que el contaminante migre aún más gradiente abajo.

### 15 **Establecimiento de zonas de solubilización dominante y zonas de oxidación dominante**

La **Figura 1** describe una S-ISCO® y una extracción de DNAPL simultáneas (S-ISCO-DE). Están presentes los siguientes. Un pozo de inyección S-ISCO **1** se puede usar para inyectar oxidante, tensioactivo y/o codisolvente, y/u otros materiales en el subsuelo. Por ejemplo, el material inyectado puede inducir una velocidad de solubilización aproximadamente igual a la velocidad de oxidación del contaminante. Un pozo de inyección S-ISCO mejorado **2** puede inducir una velocidad de solubilización mayor que la velocidad de oxidación. Se puede usar un pozo de extracción **3** para extraer contaminantes y otras materias, las cuales se pueden bombear a una instalación para su tratamiento o reciclado. Se muestra el nivel de grado de superficie **4**. Una fuente de contaminante DNAPL **5** puede ser, por ejemplo, un tambor enterrado. Un pozo de inyección de oxidante **6** se puede usar para inducir una velocidad de oxidación mayor que la velocidad de solubilización y puede servir para establecer un perímetro de oxidación. Una zona no saturada **7** puede estar presente en el subsuelo. Puede ser necesario considerar la elevación del agua subterránea **8** y el flujo de agua subterránea **9** en el diseño y la realización del tratamiento (recuperación). Se muestra una zona de oxidación química **10** (líneas diagonales). Un patrón continuo de ladrillos horizontales de lentejones de baja permeabilidad **11** puede estar presente en el subsuelo. Se puede usar un pozo de control **12**, por ejemplo, para determinar la concentración de contaminante, oxidante, tensioactivo y/o codisolvente antes y durante el tratamiento. Se puede establecer una zona de lavado abundante con tensioactivo/codisolvente **13** (óvalo mostrado con una línea negra). Puede estar presente una zona contaminada con DNAPL en la que la concentración de DNAPL es demasiado baja como para lavarla abundantemente de forma económica **14** (área negra sólida) o en la que el riesgo de movilización indeseada causada por el lavado abundante solo, que da como resultado la difusión del contaminante **15** (área punteada), sería demasiado grande. Se puede establecer una zona **16** (patrón de ladrillos verticales) en la que el contaminante DNAPL es capturado hidráulicamente por el pozo de extracción **3**, es decir, una zona de extracción, y/o está oxidado.

La **Figura 1** ilustra un ejemplo de un sitio contaminado con un flujo pronunciado de agua subterránea. Los pozos para inyectar el oxidante y el tensioactivo y/o el codisolvente se pueden colocar dentro de la región de mayor contaminación y gradiente arriba de la región de mayor contaminación, por ejemplo, los pozos de inyección S-ISCO mejorados **2**. La relación del caudal de inyección del oxidante con respecto al del tensioactivo y/o el codisolvente se puede ajustar de modo que domine la solubilización, es decir, que se movilice más contaminante del que se oxida. Esto difiere de un planteamiento de S-ISCO convencional, en el que la relación del caudal de inyección del oxidante con respecto al del tensioactivo y/o codisolvente se establece de modo que esencialmente todo el contaminante movilizado se oxide. En el diseño de recuperación ilustrado por la **Figura 1**, puede ser apropiado movilizar más contaminante gradiente arriba y dentro de la región de mayor contaminación, debido a que el contaminante movilizado se elimina posteriormente gradiente abajo, tal como se describe a continuación. Un pozo de extracción **3** localizado gradiente abajo de la región de mayor contaminación puede servir para eliminar parte, posiblemente la mayor parte, del contaminante movilizado.

Se puede establecer una zona de oxidación inyectando oxidante a través de un pozo de inyección de oxidante **6** ubicado gradiente abajo del pozo de extracción **3**. Al aplicar la ISCO, solo se inyecta oxidante (con cualquier fluido portador, tal como agua) a través del pozo de inyección de oxidante **6**. El oxidante inyectado sirve para destruir el contaminante que migra más allá del pozo de extracción. Dependiendo de la identidad y concentración del contaminante y el oxidante, el contaminante puede ser destruido a una corta distancia del pozo de inyección de oxidante **6**. O el oxidante puede desplazarse gradiente abajo con el contaminante, destruyendo al contaminante en una zona de oxidación química **10** que se extiende gradiente abajo desde el pozo de inyección de oxidante **6**. En un caso u otro, el contaminante es destruido antes de que migre demasiado lejos gradiente abajo de la región de mayor contaminación, de modo que la contaminación no se difunda.

Al aplicar la S-ISCO, el tensioactivo y/o el codisolvente se pueden inyectar junto con el oxidante a través del pozo de inyección de oxidante **6**. La inyección de tensioactivo y/o codisolvente puede ser útil para mantener el contaminante que migra en un estado solubilizado o emulsionado y de ese modo promover la reacción del contaminante con el oxidante. Por ejemplo, el tensioactivo y/o el codisolvente inyectado gradiente arriba en los pozos **2** pueden ser degradados por el oxidante presente, de modo que una inyección complementaria de tensioactivo y/o codisolvente

en el pozo de inyección de oxidante 6 es ventajosa. Sin embargo, se puede seleccionar la relación del caudal de oxidante con respecto al caudal de tensioactivo y/o codisolvente inyectado en el pozo de inyección de oxidante 6, de modo que la velocidad de oxidación predomine sobre la tasa de movilización en la zona de oxidación química  
 5 gradiente abajo del pozo de inyección de oxidante 6. De esta forma, el contaminante es destruido en la zona de oxidación química y el tensioactivo y/o codisolvente inyectado es destruido en la zona de oxidación química, de modo que el contaminante y el exceso de tensioactivo y/o codisolvente no se difundan para contaminar el entorno.

En otras palabras, al usar el planteamiento de la extracción junto con la ISCO o la S-ISCO, una velocidad local de solubilización y/o emulsificación de un contaminante, tal como LNAPL y/o DNAPL, puede exceder en gran medida la  
 10 velocidad local de oxidación química, siempre que el exceso de LNAPL y DNAPL solubilizado y/o emulsionado sea capturado y eliminado del subsuelo mediante extracción y que se hayan creado en el subsuelo zonas cruzadas y/o gradiente abajo de las zonas de oxidación química, por ejemplo, zonas de oxidación, para asegurar la oxidación completa de cualquier compuesto químico solubilizado no extraído.

La velocidad total de oxidación se puede controlar mediante el control de la concentración de oxidante en el  
 15 subsuelo. Por ejemplo, si se introduce una mayor cantidad de oxidante en un volumen dado de subsuelo, entonces la concentración de oxidante en ese volumen será mayor y la velocidad de oxidación será más rápida. Por otro lado, si se introduce una menor cantidad de oxidante en un volumen dado de subsuelo, entonces la concentración de oxidante en ese volumen será menor y la velocidad de oxidación será más lenta. La velocidad de oxidación total se puede controlar mediante la selección del oxidante específico usado, así como de la concentración del oxidante.

**Selección de una configuración de recuperación**

La consideración de factores tales como la naturaleza del contaminante, la distribución del contaminante, la geología  
 20 y la hidrogeología, por ejemplo, el flujo de agua subterránea, de un sitio que se va a someter a una recuperación puede indicar la configuración más apropiada de un pozo o pozos de inyección de oxidante, un pozo o pozos de inyección de tensioactivo o tensioactivos, y/o un pozo o pozos de extracción. La selección de una configuración adecuada evitará la difusión de los contaminantes más allá de una zona de recuperación seleccionada por el usuario  
 25 en el subsuelo. Por ejemplo, si la zona oxidante o una combinación de la zona oxidante y una característica geológica, tal como un estrato impermeable para el contaminante identificado que separa completamente la zona de recuperación del resto del subsuelo, es decir, la zona de oxidación rodea a la zona de extracción en el subsuelo, la zona de oxidación puede evitar la difusión del contaminante específico más allá de la zona de recuperación. Como alternativa, si el flujo de agua subterránea es tal que esencialmente todo el contaminante fluye en una dirección lejos  
 30 del sitio contaminado, entonces se puede establecer una zona de oxidación que intercepte el agua subterránea que fluye y el contaminante aguas abajo del sitio contaminado, y evitar de este modo la difusión de contaminantes más allá de una zona de recuperación establecida por el flujo de agua subterránea y la zona de oxidación. Como alternativa, la geología y la hidrogeología que rodean a un sitio contaminado pueden ser tales que el contaminante no migre en una dirección, sino que esté limitado a migrar en determinadas direcciones sin migrar en otras  
 35 direcciones. Este patrón más complejo de migración de contaminantes puede ser considerado por un usuario al seleccionar una zona de recuperación y una configuración del pozo o pozos de extracción, el pozo o pozos de inyección de oxidante y el pozo o pozos de inyección de tensioactivo, de modo que el contaminante no migre más allá de la zona de recuperación, a la vez que se obtiene un ahorro al no colocar el pozo o pozos de extracción, de inyección de oxidante y/o de inyección de tensioactivo en áreas a través de las cuales el contaminante no migrará.  
 40 Por ejemplo, la zona o zonas oxidantes se pueden establecer para entrecruzar todas las líneas de corriente en las que está presente el contaminante que se originó en el sitio contaminado.

La selección de un usuario de una zona de recuperación y configuración para la recuperación se regirá por una serie  
 45 de factores, que pueden incluir la distribución de contaminante, la naturaleza del contaminante (por ejemplo, su solubilidad en agua), la geología, la hidrogeología, el coste de perforación de pozos, el coste de productos químicos tal como oxidantes y/o tensioactivos, el uso futuro previsto del sitio contaminado una vez recuperado, los derechos de propiedad, las reglamentaciones ambientales estatales y federales, y la responsabilidad potencial si el contaminante se extiende más allá de la propiedad controlada por el individuo u organización responsable de la limpieza (por ejemplo, posiblemente mayor si un área residencial rodea al sitio contaminado que si un área industrial rodea al sitio contaminado). En ciertos casos, un usuario puede considerar necesario reducir cualquier difusión  
 50 adicional de contaminante a un mínimo, y seleccionar así una pequeña zona de recuperación alrededor del sitio contaminado y rodear completamente al sitio con una zona oxidante para evitar la difusión del contaminante más allá de la zona de recuperación. En otros casos, un usuario puede considerar aceptable permitir una mayor difusión del contaminante si al hacerlo se reduce el gasto de la recuperación. Por ejemplo, si el flujo de agua subterránea es tal que las líneas de corriente que pasan a través del sitio contaminado convergen en un punto gradiente abajo del sitio  
 55 contaminado, puede ser rentable y ambientalmente aceptable proporcionar una zona oxidante en el punto en el que las líneas de flujo convergen.

En todos los planteamientos de recuperación que usan pozos de extracción junto con la ISCO o la S-ISCO, se  
 60 pueden usar pozos de control. Por ejemplo, los pozos de control se pueden usar para identificar la extensión de una zona de oxidación creada por la inyección de oxidante en el subsuelo. Por ejemplo, tal como se ilustra en la Figura 1, un pozo de control 12 se puede ubicar dentro o gradiente abajo de una zona de oxidación química que se extiende gradiente abajo desde un pozo de inyección de oxidante 6. El pozo de control 12 se puede usar para

5 verificar si la concentración de contaminante se ha reducido a un nivel aceptable y si las concentraciones de los productos químicos inyectados tales como oxidante, tensioactivo y/o codisolvente, están en niveles aceptables, o por debajo de los mismos. Los pozos de control también se pueden usar, por ejemplo, para determinar el flujo de agua subterránea, por ejemplo, inyectando productos químicos trazadores, y para determinar el progreso de la recuperación de contaminación en el sitio.

10 Por ejemplo, la confirmación de que existe una zona de ISCO o S-ISCO en el subsuelo se puede hacer mediante el control de las características físicas y/o químicas del suelo y del agua subterránea en la zona subsuperficial, y alrededor de la misma, en la que los LNAPL o DNAPL solubilizados o emulsionados deben ser extraídos. Las características físicas que se han de controlar pueden incluir el pH, la temperatura, la conductancia específica o la conductividad electrolítica, la turbidez, el oxígeno disuelto, la tensión superficial (o tensión interfacial), la distribución del tamaño de partícula de emulsiones, la densidad y la viscosidad. Las características químicas que se han de controlar pueden incluir, por ejemplo, el potencial de oxidación-reducción, la presencia o la concentración de compuestos o iones inorgánicos, tales como sodio, potasio, amonio, cloruro, persulfato, sulfato, permanganato, manganeso, especies captadoras de radicales, especies de carbono inorgánico, nitrato, nitrito, especies de fósforo, activadores, antioxidantes, captadores de radicales, estabilizadores, especies de metales y especies de hierro. Las características de los compuestos químicos orgánicos que se han de controlar pueden incluir, por ejemplo, tensioactivos, codisolventes, contaminantes prioritarios, especies de carbono orgánico, especies de hidrocarburos totales de petróleo, constituyentes químicos de LNAPL y DNAPL, quelantes, activadores, antioxidantes, captadores de radicales y estabilizadores. El control subsuperficial se puede usar para confirmar que existe una zona de oxidación química, por ejemplo, una zona de oxidación, en el subsuelo en la zona de recuperación prevista o real, tal como en un área o áreas localizadas para la extracción, así como zonas cruzadas y/o gradiente abajo de la zona de extracción localizada. Por ejemplo, después de confirmar tal zona de oxidación química, puede comenzar la extracción de contaminante y/o la inyección de concentraciones de tensioactivos y/o codisolventes para la solubilización y/o la emulsificación de los LNAPL o DNAPL. La existencia de una zona o zonas confirmadas de oxidación química puede asegurar que cualquier LNAPL y/o DNAPL solubilizado o emulsionado no capturado mediante extracción sea tratado, es decir, destruido en la zona de oxidación química, por ejemplo, en la zona de oxidación.

30 Cuando se inyectan tensioactivos y/o codisolventes en el subsuelo para promover la extracción y/o la oxidación de contaminantes, como los LNAPL y/o DNAPL, los tensioactivos y/o codisolventes se pueden inyectar en un intervalo de bajas concentraciones, de modo que sobre el nivel del suelo no sea necesario el reciclado de los tensioactivos y/o codisolventes extraídos. Por ejemplo, tal intervalo bajo de concentración del tensioactivo y/o el codisolvente puede variar de aproximadamente un 0,05 por ciento en peso (% en peso) a aproximadamente un 1 % en peso. Sin embargo, en ciertos sitios contaminados, por ejemplo, ciertos sitios con altas concentraciones de LNAPL y/o DNAPL, DNAPL agrupados o LNAPL flotando en la capa freática, el aumento de la concentración de tensioactivos inyectados y/o codisolventes hasta aproximadamente un 5 % se puede usar para extraer el contaminante de manera más económica que si los tensioactivos y/o codisolventes se inyectaran a una concentración más baja. Por ejemplo, cualquier tensioactivo y/o codisolvente extraído se puede tratar o reciclar sobre el nivel del suelo.

40 La ISCO o la S-ISCO se pueden combinar con un procedimiento SEAR tradicional que usa un sistema de agua en aceite, por ejemplo, un sistema Winsor tipo 2, para recuperar un sitio contaminado. Por ejemplo, cuando se desea la movilización y la extracción de NAPL, con o sin tratamiento y reciclado sobre el nivel del suelo de tensioactivos y/o codisolventes inyectados, la ISCO o la S-ISCO se puede usar en zonas cruzadas y/o gradiente abajo de la zona de tratamiento SEAR para garantizar que los NAPL movilizados que no han sido extraídos y/o las mezclas de tensioactivo y/o codisolvente sean destruidos por los oxidantes químicos. Esto permite una aplicación más segura de la SEAR, con una reducción de riesgos ambientales y de salud potenciales asociados al uso de la SEAR sola. Dicha aplicación de la ISCO o la S-ISCO junto con la SEAR puede implicar la instalación de inyecciones de ISCO o S-ISCO inmediatamente gradiente abajo de la aplicación de la SEAR. Como alternativa, tal aplicación de la ISCO o la S-ISCO junto con la SEAR puede conllevar inyecciones de productos químicos ISCO o SISCO para establecer una zona de oxidación gradiente abajo de la zona de aplicación de la SEAR. Los oxidantes químicos, tensioactivos y/o codisolventes específicos usados para destruir cualquier contaminante movilizado, tal como LNAPL y/o DNAPL, y/o tensioactivos y/o codisolventes asociados al procedimiento SEAR que no son recuperados mediante extracción se pueden seleccionar mediante una experimentación previa de laboratorio. Por ejemplo, los tensioactivos y/o codisolventes se pueden seleccionar para que sean eficaces en la movilización del contaminante o contaminantes específicos. Los tensioactivos y/o codisolventes se pueden seleccionar para que sean inocuos para el medio ambiente y/o biodegradables. Los oxidantes se pueden seleccionar para destruir el contaminante o contaminantes específicos y otros productos químicos usados en la SEAR, tales como tensioactivos y/o codisolventes, y productos nocivos de degradación de los contaminantes, tensioactivos y/o codisolventes. Una vez completado el procedimiento de SEAR, se puede aplicar el tratamiento ISCO o S-ISCO dentro de la zona de tratamiento SEAR anterior para garantizar que los contaminantes sean eliminados o reducidos a un nivel aceptable.

60 La ISCO o la S-ISCO se pueden aplicar en sitios en los que la SEAR se ha usado en el pasado, y la contaminación aún permanece como resultado de un tratamiento incompleto y/o de los subproductos no deseados del procedimiento SEAR que aún permanecen.

### **Control sobre los sistemas de oxidante y tensioactivo para la recuperación**

Se puede introducir una cantidad de tensioactivo o mezcla tensioactivo-codisolvente en un subsuelo, por ejemplo, roca, suelo o agua subterránea, que incluye un contaminante, por ejemplo, un NAPL, para formar un sistema Winsor tipo I. Para formar un sistema Winsor tipo I, la cantidad de tensioactivo o de mezcla tensioactivo-codisolvente añadida es controlada y restringida; es decir, se añade no mucho de un tensioactivo o una mezcla tensioactivo-codisolvente como para inducir la formación de un sistema Winsor tipo II, sino lo suficiente para dar como resultado un aumento de la solubilización del NAPL por encima de la concentración micelar crítica acuosa. De este modo, se evita o se minimiza la formación de un sistema Winsor tipo II y la movilización de contaminantes, por ejemplo, NAPL, asociada a un sistema Winsor tipo II. Al evitar o minimizar la movilización de contaminantes, se puede evitar el problema de la migración de contaminantes a áreas que no están siendo tratadas. Por ejemplo, se puede inyectar suficiente tensioactivo en una región que sirve como zona de oxidación para aumentar la cantidad de un contaminante NAPL en la fase acuosa, con el fin de aumentar la velocidad de oxidación del contaminante. Al mismo tiempo, la cantidad de tensioactivo inyectado se puede mantener lo suficientemente pequeña como para que se forme un sistema Winsor tipo I, y no un sistema Winsor tipo II. Al formar un sistema Winsor tipo I en la zona de oxidación, se minimiza la movilización de contaminantes, tal como un NAPL, más allá de la zona de oxidación.

El contaminante en un subsuelo se puede movilizar localmente de manera controlada; después, el contaminante movilizado se puede oxidar. Por ejemplo, en un sitio contaminado con NAPL, los NAPL pueden acumularse en espesores suficientes como para que la permeabilidad relativa al agua en la zona de acumulación de los NAPL sea muy baja y los productos químicos inyectados simplemente pasen por encima, por debajo o alrededor de la zona de acumulación de los NAPL, dejando el área sin tratar. Un sistema Winsor tipo II o Tipo III se puede formar localmente, por ejemplo, cerca de una zona de acumulación de NAPL en el subsuelo para movilizar los NAPL a desplazarse a zonas del subsuelo en las que estén más disponibles y tengan un mayor contacto con compuestos químicos oxidantes en la fase acuosa. La emulsión se puede romper, por ejemplo, con un oxidante u otro rompedor de emulsión, a fin de crear, por ejemplo, un sistema Winsor tipo I para hacer que el NAPL esté más disponible para la reacción con la solución oxidante. Por ejemplo, un sistema Winsor tipo III puede movilizar una fase contaminante, por ejemplo, una fase NAPL, en la microemulsión. Por ejemplo, cuando el contenido de NAPL del suelo en un subsuelo es bajo, se puede formar una microemulsión de fase intermedia Winsor tipo III para movilizar el NAPL en un volumen de poro y luego oxidar el NAPL emulsionado en el volumen de poro, por ejemplo, mediante oxidación química. Por ejemplo, se puede inyectar tensioactivo en el subsuelo para formar un sistema Winsor tipo II o Tipo III en las proximidades del pozo de extracción. El Winsor tipo II o Tipo III puede movilizar eficazmente el NAPL para mejorar su extracción por el pozo desde el subsuelo.

#### **S-ISCO - Demanda de tensioactivo e inyección de oxidante**

Al implementar la S-ISCO, se puede introducir el tensioactivo o la mezcla tensioactivo-codisolvente secuencialmente o simultáneamente (conjuntamente) en un subsuelo. Por ejemplo, se puede introducir en primer lugar el tensioactivo o la mezcla tensioactivo-codisolvente, y después se pueden introducir el oxidante y/u otros materiales de inyección. Como alternativa, se puede introducir en primer lugar el oxidante, y después se pueden introducir el tensioactivo o la mezcla tensioactivo-codisolvente. Como alternativa, el oxidante y el tensioactivo o la mezcla tensioactivo-codisolvente se pueden introducir simultáneamente. Simultáneamente puede significar que el oxidante y el tensioactivo y/o el codisolvente se introducen con una diferencia de 6 meses el uno del otro, de 2 meses el uno del otro, de 1 mes el uno del otro, de 1 semana el uno del otro, de 1 día el uno del otro, de una hora el uno del otro, o conjuntamente, por ejemplo, como una mezcla de oxidante con tensioactivo y/o codisolvente. En cada caso, el oxidante está presente en cantidades suficientes en el momento adecuado, junto con el tensioactivo, para oxidar a los contaminantes a medida que estos son solubilizados o movilizadas por el tensioactivo o la mezcla tensioactivo-codisolvente.

#### **Forma de los productos químicos de tratamiento inyectados**

Las composiciones introducidas, que pueden incluir oxidante, tensioactivo, activador, codisolvente y/o sales, se pueden introducir en el subsuelo en la fase sólida. Por ejemplo, la ubicación en la que se introducen las composiciones se puede seleccionar de modo que el agua subterránea pueda disolver las composiciones introducidas y transportarlas a donde está el contaminante. Como alternativa, las composiciones introducidas tales como oxidante, tensioactivo, activador, codisolvente y sales se pueden introducir en el subsuelo como una solución acuosa o soluciones acuosas. Como alternativa, algunas composiciones se pueden introducir en la fase sólida y otras se pueden introducir en solución acuosa.

**Parámetros físicos de la inyección: Suministro de productos químicos de tratamiento al contaminante**

En una realización de la invención, la zona contaminada que se va a tratar puede ser el subsuelo. Como alternativa, la zona contaminada que se va a tratar puede estar por encima del suelo, por ejemplo, en celdas de tratamiento, tanques, hileras u otras configuraciones de tratamiento sobre el suelo.

- 5 En una realización de la invención, las composiciones introducidas se pueden aplicar al subsuelo usando pozos de inyección, sistemas de inyección puntual, tales como de barrena, empuje directo u otros procedimientos hidráulicos o de percusión, zanjas, acequias y/o usando procedimientos manuales o automatizados. En una realización de la invención, las composiciones introducidas se pueden aplicar al subsuelo con fracturas emplazadas usando procedimientos hidráulicos o sónicos o directamente en fracturas y/o redes de fracturas que existen en el lecho rocoso.

- 10 Una realización de la invención implica el uso del control del peso específico de las composiciones introducidas, que consisten en oxidantes, soluciones de activación, sales, tensioactivos y/o mezclas de tensioactivo-codisolvente. Al controlar el peso específico de las soluciones inyectadas, se puede lograr un mayor control del intervalo vertical del volumen de suelo tratado. Los sitios con altas concentraciones de NAPL o compuestos químicos orgánicos sorbidos en suelos generalmente requieren mayores concentraciones de oxidantes que las necesarias en sitios con una menor concentración de contaminantes. La inyección de productos químicos oxidantes/activadores/tensioactivos en el subsuelo en sitios con una alta demanda de estos productos químicos inyectados puede dar como resultado soluciones con densidades lo suficientemente grandes como para inducir un flujo producido por la densidad gradiente abajo causado por efectos gravitacionales. La variación de la concentración de sales asociadas al oxidante o a las sales añadidas externamente influye en la densidad, lo que influye en el intervalo vertical del suelo en contacto con los líquidos inyectados. El control de la densidad de los líquidos inyectados permite un tratamiento controlado y deliberado de intervalos contaminados en el subsuelo.

- 15 El caudal de inyección es otro parámetro que se puede controlar para suministrar productos químicos de tratamiento, por ejemplo, oxidante, activador y tensioactivo, al lugar donde se encuentran los compuestos químicos de interés (COC).

Por ejemplo, si los líquidos densos en fase no acuosa (DNAPL) van a ser el objetivo, la densidad de los líquidos inyectados se puede seleccionar para que sea aproximadamente del orden de la densidad del agua o mayor que la misma. Por ejemplo, la densidad de los líquidos inyectados se puede seleccionar para que esté en el intervalo de aproximadamente 1,0 g/cm<sup>3</sup> a aproximadamente 1,5 g/cm<sup>3</sup>.

- 20 Por ejemplo, la contaminación superficial cerca de la capa freática puede ser eficazmente dirigida usando concentraciones de persulfato de, por ejemplo, 10 g/l (gramos por litro) hasta 15 g/l y caudales de inyección moderadamente elevados, por ejemplo, de hasta 113,55 l/min por localización de inyección, dependiendo de la geometría de la zanja o los pozos de inyección. Para ubicaciones de profundidad intermedia, se pueden usar concentraciones de persulfato de hasta, por ejemplo, 25 g/l con, por ejemplo, hasta 75,70 l/min por inyección, dependiendo de la geometría de la zanja o los pozos de inyección. Para una contaminación más profunda de DNAPL, se pueden usar concentraciones de persulfato de hasta 100 g/l dependiendo de la naturaleza de las distribuciones y concentraciones de DNAPL. Los caudales de inyección para aplicaciones DNAPL profundas pueden ser de hasta, por ejemplo, 75,70 l/min por pozo, si se inyectan por encima de las capas de permeabilidad menor y de hasta, por ejemplo, 37,85 l/min por pozo, si se inyectan en la unidad de permeabilidad menor. A diferencia del permanganato, el persulfato no forma precipitados de fase sólida significativos.

- 25 En una realización de la recuperación con S-ISCO, se puede introducir una formulación en el subsuelo por encima de la capa freática, es decir, en la zona no saturada o vadosa. La composición introducida puede incluir codisolvente, tensioactivo o una mezcla codisolvente/tensioactivo, puede incluir un oxidante, y opcionalmente puede incluir además un activador. La densidad de la composición introducida se puede ajustar para que sea menor que la del agua. La introducción de dicha composición en el subsuelo por encima del nivel freático se puede usar para controlar la volatilización de compuestos químicos inorgánicos y/u orgánicos volátiles de la zona saturada a la zona no saturada a fin de evitar o minimizar el riesgo de exposición de las personas a los vapores de estos compuestos químicos inorgánicos y/u orgánicos volátiles.

**Composición de los materiales inyectados: tensioactivos, codisolventes**

- 30 El tensioactivo o las mezclas tensioactivo-codisolvente para solubilizar los componentes del NAPL y desorber los contaminantes de interés (COC) de los suelos del sitio o del NAPL en mezclas de agua se pueden seleccionar para su uso en un tratamiento combinado de tensioactivo-oxidante. Por ejemplo, se pueden usar mezclas de disolventes biodegradables basados en cítricos (por ejemplo, d-limoneno) y tensioactivos degradables derivados de aceites y productos naturales.
- 35 Por ejemplo, una composición de tensioactivo y codisolvente puede incluir al menos un terpeno de cítricos y al menos un tensioactivo. Un terpeno de cítricos puede ser, por ejemplo, N.º CAS 94266-47-4, extracto de cáscaras de cítricos (citrus spp.), extracto de cítricos, extracto de cáscara de Curaçao (Citrus aurantium L.), N.º EINECS 304-454-3, N.º FEMA 2318, o N.º FEMA 2344. Un tensioactivo puede ser un tensioactivo no iónico. Por ejemplo, un

- tensioactivo puede ser un aceite de ricino etoxilado, un ácido graso de coco etoxilado o un ácido graso de coco etoxilado amidificado. Un aceite de ricino etoxilado puede incluir, por ejemplo, un aceite de ricino de polioxietileno (20), N.º CAS 61791-12-6, aceite de ricino PEG (polietilenglicol)-10, aceite de ricino PEG-20, aceite de ricino PEG-3, aceite de ricino PEG-40, aceite de ricino PEG-50, aceite de ricino PEG-60, aceite de ricino POE (polioxietileno) (10),  
 5 aceite de ricino POE (20); aceite de ricino POE (20) (éter, éster); aceite de ricino POE (3), aceite de ricino POE (40), aceite de ricino POE (50), aceite de ricino POE (60) o aceite de ricino polioxietileno (20) (éter, éster). Un ácido graso de coco etoxilado puede incluir, por ejemplo, N.º CAS 39287-84-8, N.º CAS 61791-29-5, N.º CAS 68921-12-0, N.º CAS 8051-46-5, N.º CAS 8051-92-1, ácido graso de coco etoxilado, éster de polietilenglicol de ácido graso de coco, ácido de aceite de coco etoxilado, monoéster de polietilenglicol de ácido graso de aceite de coco, ácido graso de coco etoxilado, cocoato de PEG-15, cocoato de PEG-5, cocoato de PEG-8, monococoato de polietilenglicol (15),  
 10 monococoato de polietilenglicol (5), monococoato de polietilenglicol 400, éster monococo de polietilenglicol, monococoato de polietilenglicol, éster de ácido graso de aceite monococo de polietilenglicol, monococoato de polioxietileno (15), monococoato de polioxietileno (5) o monococoato de polioxietileno (8). Un ácido graso de coco etoxilado amidificado puede incluir, por ejemplo, N.º CAS 61791-08-0, productos de reacción etoxilados de ácidos grasos de coco con etanolamina, cocamida PEG-11, cocamida PEG-20, cocamida PEG-3, cocamida PEG-5, cocamida PEG-6, cocamida PEG-7, amida de coco polietilenglicol (11), amida de coco polietilenglicol (3), amida de coco polietilenglicol (5), amida de coco polietilenglicol (7), amida de coco polietilenglicol 1000, amida de coco polietilenglicol 300, amida de coco polioxietileno (11), amida de coco polioxietileno (20), amida de coco polioxietileno (3), amida de coco polioxietileno (5), amida de coco polioxietileno (6) o amida de coco polioxietileno (7).
- 20 Ejemplos de codisolventes que se reparten preferentemente en la fase del NAPL incluyen alcoholes miscibles de mayor peso molecular tales como alcohol isopropílico y terc-butílico. Los alcoholes con una solubilidad acuosa limitada tales como butanol, pentanol, hexanol y heptanol se pueden mezclar con los alcoholes miscibles con agua para mejorar el comportamiento global de la fase. Dada una concentración de codisolvente inicial suficientemente alta en la fase acuosa (el fluido de inundación), se reparten en el NAPL grandes cantidades de codisolvente. Como  
 25 resultado de este reparto, la fase NAPL se expande, y los ganglios de NAPL anteriormente discontinuos pueden llegar a ser continuos y, por tanto móviles. Este comportamiento de expansión de la fase NAPL, junto con las grandes reducciones de la tensión interfacial, permiten que la fase NAPL se concentre en el borde delantero del bloque de codisolvente, aumentando así la movilidad del NAPL. Bajo ciertas condiciones, es posible un desplazamiento de tipo pistón del NAPL altamente eficaz. Debido a que el codisolvente también tiene el efecto de  
 30 aumentar la solubilidad del NAPL en la fase acuosa, pequeñas fracciones de NAPL que no son movilizadas por el mecanismo anterior son disueltas por el bloque de codisolvente.

### **Activación del oxidante**

- Un activador puede ser, por ejemplo, una molécula o compuesto químico, u otro agente o condición externo, tal como calor, temperatura o pH, que aumenta la velocidad de una reacción química o la acelera. El activador se  
 35 puede transformar o no durante la reacción química que acelera. Ejemplos de activadores que son compuestos químicos incluyen un metal, un metal de transición, un metal quelado, un metal complejado, un complejo organometálico y peróxido de hidrógeno. Ejemplos de activadores que son otros agentes o condiciones externos incluyen calor, temperatura y pH elevado. Activadores preferentes incluyen Fe (II), Fe (III), Fe (II)-EDTA, Fe (III)-EDTA, Fe (II)-EDDS, Fe (III)-EDDS, Fe (II)-ácido cítrico, Fe (III)-ácido cítrico, peróxido de hidrógeno, pH elevado y calor.  
 40

La ISCO no térmica que usa persulfato requiere la activación de iones ferrosos, Hoag, G. y col. (2000) (referencia 12), aunque preferentemente de metales quelados Brown, R. y col. (2002), Hoag, G. y Mao, F. (2004), Liang, C. y col. (2004) (ref. 13). Se ha demostrado que el hierro quelado prolonga la activación del persulfato permitiendo que la activación tenga lugar a distancias sustanciales de los pozos de inyección.

- 45 Se pueden considerar varias fuentes prácticas de Fe (II) o Fe (III) para la activación del persulfato. El hierro presente en los minerales del suelo que se puede lixiviar mediante la inyección de un quelato libre (un quelato no complejado con hierro, sino normalmente con Na<sup>+</sup> y H<sup>+</sup>) puede ser una fuente. La inyección de hierro soluble como parte de un complejo quelato, tal como Fe (II)-EDTA, Fe (II)-NTA o Fe (II)-Ácido cítrico (otros Fe-quelatos están disponibles) puede ser una fuente. El hierro disuelto autóctono resultante de las condiciones reductoras presentes en el subsuelo  
 50 (común en muchos sitios de una MGP) puede ser una fuente. Para el ensayo piloto, discutido como ejemplo a continuación, se utilizó Fe (II)-EDTA.

- Un ejemplo de un oxidante es el persulfato, por ejemplo, persulfato de sodio, de un activador es Fe (II)-EDTA, de un tensioactivo es Alfoterra 53, y de una mezcla codisolvente-tensioactivo es una mezcla de d-limoneno y tensioactivos biodegradables, por ejemplo, Citrus Burst 3. El Citrus Burst 3 incluye una mezcla tensioactiva de monoetanolamidas etoxiladas de ácidos grasos de aceite de coco y aceite de ricino polioxietileno y d-limoneno.  
 55

Una realización de la invención es el uso simultáneo o secuencial del persulfato oxidante, y un activador para elevar el pH del agua subterránea por encima de 10,5 mediante la adición de CaO, Ca (OH)<sub>2</sub>, NaOH o KOH, un ejemplo de un codisolvente-tensioactivo es Citrus Burst 3.

**Ensayos para el desarrollo de la configuración de recuperación**

5 Varios tensioactivos, codisolventes o mezclas tensioactivo-codisolvente para la disolución y/o desorción de un NAPL dado o un compuesto químico (o mezcla de compuestos químicos) orgánico sorbido se pueden seleccionar a fin de desarrollar un tensioactivo, codisolvente o mezcla tensioactivo-codisolvente óptimo y personalizado para disolver algunos o todos los NAPL o compuestos químicos sorbidos. Con el fin de disolver algunos o todos los NAPL o compuestos químicos sorbidos, se puede usar un tensioactivo o una mezcla de tensioactivos solamente, un codisolvente o una mezcla de codisolventes solamente, o una mezcla de tensioactivos y codisolventes. Por ejemplo, ciertos constituyentes volátiles en los NAPL pueden representar un riesgo ecológico o para la salud en un sitio particular, es decir, pueden ser contaminantes de interés (COC), aunque los NAPL pueden contener muchos otros compuestos que no conllevan riesgos. La presente invención presenta procedimientos para seleccionar diferentes tipos de tensioactivos, codisolventes y mezclas codisolvente-tensioactivo para obtener una disolución o desorción óptima de los contaminantes de interés, lo que resulta en la oxidación predominantemente solo de aquellos compuestos que necesitan ser tratados para reducir riesgos o para alcanzar los objetivos de la recuperación para un sitio determinado.

15 Los tensioactivos y/o codisolventes se pueden seleccionar para solubilizar selectivamente contaminantes, por ejemplo, ciertos NAPL, que representan un riesgo para la salud pública y/o el medio ambiente, sin solubilizar otros compuestos. De manera similar, al seleccionar un oxidante que es capaz de oxidar solamente determinadas clases de compuestos, se puede seleccionar un oxidante que solo trate los compuestos específicos solubilizados seleccionados. Por ejemplo, el persulfato que no está activado trata eficazmente los compuestos orgánicos volátiles (VOC) pero no trata eficazmente otros compuestos, tales como ciertos hidrocarburos, incluidos algunos PAH. Además, el permanganato puede tratar eficazmente los compuestos de cloroetano, pero no trata eficazmente ciertos compuestos de cloroetano. El procedimiento de selección de los tensioactivos y los codisolventes para determinar qué compuestos en las fases NAPL, sólidas o sorbidas se pueden disolver o emulsionar en una emulsión de aceite en agua o micela soluble, y de selección posterior de un oxidante que también sea selectivo en términos de qué compuestos son tratados, crea un sistema no descubierto previamente que es una herramienta poderosa para tratar sitios de manera rentable, en el que la simple inyección de un tensioactivo o mezcla tensioactivo-codisolvente solamente o de oxidante solamente sería más lenta, ineficaz o no rentable. Por tanto, el nuevo planteamiento presentado en la presente solicitud permite un tratamiento más eficaz, efectivo y óptimo de suelos contaminados, por ejemplo, suelos contaminados con NAPL y/u otros compuestos químicos orgánicos, por ejemplo, benceno, tolueno, etilbenceno, xileno e hidrocarburos poliaromáticos.

La mezcla de oxidante y tensioactivo o tensioactivo-codisolvente se puede seleccionar de modo que el oxidante no reaccione sustancialmente con el tensioactivo o el codisolvente. Como alternativa, el oxidante y el tensioactivo o la mezcla tensioactivo-codisolvente se puede seleccionar de modo que el tensioactivo pueda funcionar para solubilizar el contaminante, por ejemplo, un NAPL, incluso si el oxidante reacciona con el tensioactivo o el codisolvente. Como alternativa, el oxidante y el tensioactivo o la mezcla tensioactivo-codisolvente se puede seleccionar de modo que el oxidante reaccione con el tensioactivo para promover la destrucción del contaminante, por ejemplo, un NAPL. Por ejemplo, el oxidante puede reaccionar con el tensioactivo para modificar la química del tensioactivo, de modo que el tensioactivo modificado solubilice selectivamente determinados contaminantes. Por ejemplo, se puede seleccionar un oxidante que controle la tensión interfacial de la interfaz resultante agua/NAPL del suelo y que promueva la solubilización selectiva de contaminantes superficiales.

Las aplicaciones de campo de las tecnologías S-ISCO en sitios con contaminantes orgánicos en una o ambas fases LNAPL y DNAPL o con fases sorbidas dependen de diversos factores para conseguir con éxito la eliminación de las fases NAPL o sorbidas con este nuevo procedimiento y proceso. Estos factores pueden incluir lo siguiente:

- 45 1) Suministro eficaz de oxidantes, soluciones activadoras y tensioactivos o mezclas tensioactivo-codisolvente inyectados en el subsuelo.
- 2) Desplazamiento de soluciones de oxidante, activador y tensioactivo al intervalo de tratamiento deseado del suelo.
- 3) Selección de tensioactivos o mezclas tensioactivo-codisolvente y oxidantes para asegurar la elución conjunta de los tensioactivos o mezclas tensioactivo-codisolvente y oxidantes que permite el desplazamiento de las especies inyectadas al intervalo de tratamiento deseado del suelo.
- 50 4) Desorción y solubilización aparente de fases NAPL residuales en la fase acuosa para su destrucción por las especies oxidantes y de radicales.
- 5) Reacciones de las especies oxidantes y de radicales con los contaminantes de interés (COC) específicos movilizados.
- 55 6) Producción de subproductos de oxidación y cualquier otra solución inyectada, que incluyen especies orgánicas o metálicas que están por debajo de las concentraciones de los límites reglamentarios.
- 7) Oxidación o biodegradación natural o mejorada del tensioactivo o la mezcla tensioactivo-codisolvente.
- 8) Control adecuado de los COC, soluciones de oxidante y activador inyectadas, parámetros geoquímicos esenciales y cualquier otro medio ambiental potencialmente influido por el tratamiento.

60 El procedimiento de uso de esta nueva tecnología S-ISCO puede implicar seleccionar y ensayar por separado el tensioactivo y los codisolventes, ensayar por separado el oxidante óptimo (para satisfacer las necesidades del sitio)

y ensayar después las tecnologías conjuntamente. Este trabajo se puede realizar en el entorno de laboratorio o en una combinación del entorno de laboratorio y durante los ensayos de campo. Este procedimiento puede incluir los siguientes pasos.

5 Recogida de agua subterránea y suelos del sitio representativos de los suelos altamente contaminados seleccionados para el tratamiento de S-ISCO. En algunos casos, puede ser deseable añadir NAPL del sitio a los suelos de ensayo. (Un objetivo de esta etapa es proporcionar información sobre las posibles soluciones para una variedad de condiciones contaminantes del suelo, incluyendo las que se aproximan a las de mayor contaminación en el sitio).

10 La selección de la fase acuosa se puede usar para la selección de oxidantes apropiados con y sin activadores o codisolventes para la destrucción de COC seleccionados en agua subterránea recogida en el sitio.

15 Un catalizador es una sustancia que aumenta o acelera la velocidad de una reacción química, pero que no es modificada física o químicamente durante la reacción. Por ejemplo, un oxidante preferente para su uso es un persulfato, por ejemplo, persulfato de sodio. Debido a su estabilidad relativamente elevada en condiciones normales del subsuelo, el persulfato se desplaza más eficazmente a través del subsuelo hacia la zona contaminante específica, en comparación con el peróxido de hidrógeno asociado a la química de Fenton o Fenton modificada. Otros oxidantes incluyen ozono y permanganato, percarbonatos, peróxido de hidrógeno y varias mezclas de peróxido de hidrógeno o reactivo de Fenton. Se debe manejar un sistema de control para comparar las condiciones de tratamiento con las de sin tratamiento. Además, pueden ser necesarios ensayos de la estabilidad del tensioactivo o mezcla tensioactivo-codisolvente para garantizar que el oxidante no oxide de forma inmediata, o demasiado rápida, al tensioactivo o mezcla tensioactivo-codisolvente, inutilizándolo para su posterior disolución.

20 Los ensayos de suspensión de suelo se pueden realizar con combinaciones seleccionadas de tensioactivo o mezclas tensioactivo-codisolvente para determinar la solubilización de los COC específicos en relación con los criterios de limpieza del sitio. Además, los ensayos de suspensión de suelo se pueden llevar a cabo para analizar y determinar la dosificación óptima de los oxidantes químicos para los requisitos de dosificación y para los COC tratados. La tecnología de combinación de la solubilización mejorada con tensioactivos o mezclas tensioactivo-codisolvente con la oxidación química es un planteamiento más agresivo para desorber alquitranes, aceites y otros NAPL residuales de los suelos y para oxidar simultáneamente los COC desorbidos con el oxidante químico elegido. Se puede manejar un sistema de control de la suspensión de suelo para comparar las condiciones de tratamiento con las de sin tratamiento.

30 Se pueden realizar ensayos de columna de suelo para simular aproximadamente el rendimiento del tratamiento y la destrucción de los COC utilizando núcleos de suelo obtenidos de los suelos más altamente contaminados asociados a las áreas de tratamiento de oxidación química *in situ* mejorada con tensioactivo (S-ISCO®) propuestas de un sitio. Los resultados de los ensayos de columna de suelo se pueden usar para identificar las condiciones de tratamiento y las concentraciones de los productos químicos que se van a evaluar. Los ensayos de columna de suelo pueden consistir en el uso de un oxidante solo o de una mezcla de oxidantes simultáneamente con un tensioactivo o una mezcla de tensioactivos o una mezcla tensioactivo-codisolvente; se pueden seleccionar diversas configuraciones o concentraciones de oxidantes o mezclas de oxidantes usados por separado o simultáneamente con un tensioactivo o una mezcla tensioactivo-codisolvente para el estudio basado en ensayos de suspensión de suelo. Se pueden ensayar adicionalmente diferentes procedimientos de activación usando ensayos de columna de suelo. Al controlar las concentraciones de tensioactivo y/o la tensión interfacial en el efluente de las columnas de suelo, se puede determinar la reactividad del tensioactivo y los codisolventes con los oxidantes para determinar la compatibilidad de los oxidantes con los tensioactivos y los codisolventes. El control de las concentraciones de los COC en el efluente de la columna también puede determinar la capacidad del oxidante para destruir las emulsiones o micelas de tensioactivo o tensioactivo-codisolvente y reaccionar con los COC.

45 El análisis de los datos de los procedimientos controlados, tal como se ha descrito anteriormente, permite diseñar criterios para el desarrollo de una implementación piloto y de escala completa de la tecnología S-ISCO que se va a implementar en el campo. Los parámetros de diseño incluyen los moles de oxidante usados en los ensayos por mol de COC destruidos, los moles de oxidante usados por masa de suelo tratado, los moles de tensioactivo usados por mol de COC solubilizados, los moles de tensioactivo o de mezcla tensioactivo-codisolvente destruidos por unidad de tiempo de contacto en el ensayo discontinuo o de columna, las velocidades de destrucción de los COC, las velocidades de uso de los oxidantes y las velocidades de carga de los compuestos químicos.

#### **Procedimientos para determinar los protocolos de recuperación de contaminantes**

55 Un procedimiento para determinar un protocolo de recuperación de contaminantes, por ejemplo, de un protocolo para recuperar el suelo en un subsuelo contaminada con NAPL u otros compuestos químicos orgánicos, puede incluir las siguientes etapas. Se pueden recoger muestras de suelo del sitio en condiciones de cero espacio de cabeza (por ejemplo, si hay presentes compuestos químicos volátiles); por ejemplo, se pueden recoger muestras representativas de los suelos más altamente contaminados. Las muestras se pueden homogeneizar para un análisis posterior. Se puede identificar un contaminante específico o contaminantes específicos en el suelo. Se puede determinar la demanda de una muestra de oxidante por unidad de masa de suelo; por ejemplo, se puede determinar

la demanda de una muestra de suelo para un oxidante de persulfato, tal como persulfato de sodio. Un oxidante es, por ejemplo, un agente o compuesto químico que retira electrones de un compuesto o elemento, aumenta el estado de valencia de un elemento o captura hidrógeno mediante la adición de oxígeno. Se puede seleccionar un oxidante adecuado y/o una mezcla adecuada de un oxidante y un activador para oxidar el contaminante específico. Se pueden identificar tensioactivos, mezclas de tensioactivos y/o mezclas de tensioactivos, codisolventes y/o disolventes adecuados capaces de solubilizar y/o desorber el contaminante o contaminantes específicos; por ejemplo, se pueden ensayar tensioactivos biodegradables adecuados. Se pueden identificar disolventes adecuados capaces de solubilizar y/o desorber el contaminante o contaminantes específicos; por ejemplo, se pueden ensayar disolventes biodegradables adecuados tales como d-limoneno. Se pueden añadir diversas concentraciones de mezclas tensioactivo-codisolvente o de tensioactivos solamente al agua o al agua subterránea de un sitio junto con cantidades controladas de NAPL. Las relaciones del grado de disolución de los compuestos del NAPL con las concentraciones variables de las mezclas tensioactivo-codisolvente o tensioactivos se pueden establecer midiendo las concentraciones de los compuestos del NAPL que entran en la fase acuosa. También se pueden establecer las relaciones entre la tensión interfacial y los compuestos del NAPL solubilizados y sus propiedades moleculares, tales como el coeficiente de reparto octanol-agua ( $K_{ow}$ ) que permiten el diseño óptimo de la porción de disolución del procedimiento S-ISCO. Se pueden añadir diversas concentraciones de mezclas tensioactivo-codisolvente o de tensioactivos solamente al agua o al agua subterránea de un sitio junto con cantidades controladas de suelos contaminados del sitio. Las relaciones del grado de solubilización de los compuestos COC sorbidos con las concentraciones variables de las mezclas de tensioactivo-codisolvente o tensioactivos se pueden establecer midiendo las concentraciones de los compuestos COC sorbidos que entran en la fase acuosa. También se pueden establecer las relaciones entre la tensión interfacial y los compuestos desorbidos y solubilizados y sus propiedades moleculares, tales como el coeficiente de reparto octanol-agua ( $K_{ow}$ ), que permiten el diseño óptimo de la porción de disolución del procedimiento S-ISCO. Se puede ensayar el uso simultáneo de oxidantes y tensioactivos o mezclas tensioactivo-codisolvente en la descontaminación del suelo. Por ejemplo, se puede evaluar el efecto del oxidante sobre las características de solubilización del tensioactivo, a fin de asegurar que el oxidante y el tensioactivo puedan funcionar conjuntamente para solubilizar y oxidar al contaminante. La cantidad de tensioactivo para inyección en el subsuelo se puede seleccionar para formar un sistema Winsor tipo I o una microemulsión.

Por ejemplo, el tipo y la cantidad de tensioactivos y opcionalmente de codisolvente requeridos para solubilizar el contaminante específico se pueden determinar en un experimento discontinuo.

Puede ser importante que el oxidante no reaccione con el tensioactivo tan rápido de modo que el tensioactivo sea consumido antes de que el tensioactivo pueda solubilizar el contaminante. Por otro lado, el tensioactivo no debe permanecer indefinidamente en el subsuelo, a fin de evitar que sea un contaminante él mismo. Esta degradación puede ser causada por organismos vivos, tales como bacterias, a través de un proceso de biodegradación. Por otra parte, el tensioactivo se puede seleccionar para que reaccione lentamente con el oxidante, de modo que el oxidante perdure lo suficiente como para solubilizar al contaminante con el fin de mejorar su oxidación, aunque una vez que el contaminante haya sido oxidado, el propio tensioactivo es oxidado por el oxidante restante.

En la zona de oxidación, puede ser aceptable que el oxidante degrade rápidamente al tensioactivo. Si el tensioactivo es degradado, la oxidación del contaminante se puede ralentizar, porque solo una pequeña cantidad de contaminante se encuentra en la fase acuosa. Sin embargo, al mismo tiempo, el contaminante puede ser inmovilizado eficazmente. Esta inmovilización puede evitar que el contaminante pase a través de la zona de oxidación. Por tanto, incluso si el oxidante degrada rápidamente al tensioactivo, se puede lograr aún el objetivo de evitar que el contaminante se extienda más allá de la zona de oxidación.

La experimentación sobre los efectos de diversos oxidantes, combinaciones de oxidantes y activadores sobre la estabilidad y la actividad de las mezclas tensioactivo-codisolventes y los tensioactivos se puede llevar a cabo fácilmente a fin de proporcionar información para optimizar las condiciones del tratamiento de S-ISCO. El ensayo de la sorción o reacción del tensioactivo o de la mezcla tensioactivo-codisolvente se puede realizar para determinar las propiedades de transporte y destino del tensioactivo o de la mezcla tensioactivo-codisolvente en suelos, rocas y agua subterránea. Los ensayos se llevan a cabo en ensayos de suspensión de suelo o acuosos discontinuos en los que se mezclan los tensioactivos o las mezclas tensioactivo-codisolvente individuales a concentraciones iniciales específicas junto con oxidantes individuales o mezclas de oxidantes y activadores. La duración de los ensayos es de un mínimo de 10 días y de hasta 120 días, dependiendo de la estabilidad del sistema oxidante-tensioactivo necesario para una aplicación en particular.

### **Selección del sistema tensioactivo**

El desarrollo de un sistema tensioactivo para su uso en la recuperación con S-ISCO puede incluir la preparación de una serie de tensioactivos o mezclas tensioactivo-codisolvente. Una característica de una mezcla tensioactivo-codisolvente es la relación entre el número de grupos óxido de etileno y grupos óxido de propileno (relación EO/PO) en las cadenas principales de las moléculas constituyentes. Las mezclas tensioactivo-codisolvente de la serie pueden tener un intervalo de relaciones EO/PO. La relación EO/PO de una mezcla se puede determinar a partir del conocimiento de las relaciones EO/PO de las moléculas constituyentes y la fracción molar de cada tipo de molécula constituyente en la mezcla. La hidrofobicidad de la mezcla tensioactivo-codisolvente se puede adaptar ajustando la relación EO/PO variando los tipos de moléculas de tensioactivo y codisolvente en la mezcla, o variando las

concentraciones de los tipos de moléculas de tensioactivo y codisolvente en la mezcla.

El equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) es una característica de un tensioactivo. Un HLB inferior a 10 indica un tensioactivo en el que la propiedad oleófila (hidrófoba) es más fuerte que la propiedad hidrófila del tensioactivo. Un HLB superior a 10 indica un tensioactivo en el que la propiedad hidrófila es más fuerte que la propiedad oleófila (hidrófoba) del tensioactivo.

Una característica de los productos químicos orgánicos es una característica conocida como el coeficiente de reparto octanol-agua ( $K_{ow}$ ). El  $K_{ow}$  se puede determinar, por ejemplo, en un ensayo discontinuo en la que se miden las concentraciones de una especie molecular orgánica (como los COC) en la fase de octanol y la concentración de las especies moleculares en la fase acuosa. El reparto de las especies orgánicas entre las fases de octanol y agua es una propiedad de los productos químicos orgánicos comunicada en la bibliografía tanto a partir de mediciones experimentales como de aproximaciones teóricas. Las relaciones entre los coeficientes de reparto octanol-agua de los COC particulares y su solubilización en los sistemas de tensioactivos o tensioactivo-codisolvente son importantes en la evaluación y el diseño óptimo del procedimiento S-ISCO.

Las mezclas de tensioactivos en la serie pueden tener diversas distribuciones de valores HLB. Por ejemplo, una mezcla de tensioactivos puede tener una distribución de valores de HLB estrecha y puede tener valores de HLB promedio elevados, por ejemplo de 12 a 15, o valores de HLB promedio bajos de 10 a 12. Como alternativa, una mezcla tensioactivo-codisolvente puede tener una distribución de valores de HLB amplia con valores de HLB variables dependiendo del NAPL particular o de las especies químicas sorbidas que requieran tratamiento.

Las mezclas de tensioactivos en la serie pueden tener diversas distribuciones de pesos moleculares. Por ejemplo, una mezcla de tensioactivos puede tener una distribución de pesos moleculares estrecha y puede tener un peso molecular promedio alto o bajo. Como alternativa, una mezcla tensioactivo-codisolvente puede tener una distribución de pesos moleculares amplia.

Un estudio incluyó la preparación de una serie de mezclas tensioactivo-codisolvente en las que la relación EO/PO y el peso molecular promedio se variaban para diferentes COC (Diallo y col. (1994)). Se realizó un ensayo discontinuo sobre la capacidad de una mezcla tensioactivo-codisolvente para solubilizar un hidrocarburo, por ejemplo, un contaminante específico para la recuperación. Se observó que a medida que el HLB del tensioactivo aumentaba, la solubilización del COC aumentaba hasta un máximo, y luego disminuía a medida que aumentaba el HLB.

Por tanto, para una especie contaminante molecular dada existe un valor óptimo del HLB para que el tensioactivo lo solubilice. Para una distribución de moléculas contaminantes, hay una distribución óptima de los valores de HLB. Por tanto, un aspecto del procedimiento presentado en el presente documento es determinar un tensioactivo o una mezcla tensioactivo-codisolvente óptimo, basado en el HLB para el que la solubilización se maximiza para la oxidación simultánea o posterior de la especie solubilizada. Una ventaja de este planteamiento es que, si las circunstancias requieren, por ejemplo, un cambio de las reglamentaciones gubernamentales o el coste de un tensioactivo particular, un tensioactivo diferente que tiene un HLB similar puede sustituir a un tensioactivo en una composición de tratamiento.

La capacidad para adaptar la relación EO/PO y la distribución de pesos moleculares de las moléculas en la mezcla tensioactivo-codisolvente y para ajustar así el HLB del tensioactivo, permite optimizar la mezcla tensioactivo-codisolvente para un contaminante específico y para la oxidación simultánea o secuencial.

Las propiedades de transporte del tensioactivo o la mezcla tensioactivo-codisolvente en el suelo del sitio que se va a recuperar se pueden analizar también, por ejemplo, en ensayos de columna de suelo. Las características del suelo, por ejemplo, la química de la superficie, la mineralogía de las arcillas y/o el pH pueden influir en las propiedades de transporte del tensioactivo o la mezcla tensioactivo-codisolvente a través del suelo. Los resultados del ensayo de las propiedades de transporte, o las observaciones de las propiedades de transporte en el campo del tensioactivo o la mezcla tensioactivo-codisolvente pueden indicar una adaptación adicional de las características hidrófilas del tensioactivo. Puede estar indicado compensar algunas de las características de solubilización deseadas con las características de transporte requeridas en el desarrollo de un tensioactivo o una mezcla tensioactivo-codisolvente que sea óptimo para el sitio que se va a recuperar.

#### **Ensayos de composiciones para inyección**

El ensayo de oxidantes, tensioactivos, activadores, codisolventes y/o disolventes se puede realizar con el contaminante en la fase no acuosa y/o la fase sorbida en solución acuosa, o con el contaminante en una suspensión de suelo o una columna de suelo. Una suspensión de suelo o una columna de suelo puede usar un suelo estándar o un suelo real de un sitio contaminado. Un suelo real se puede homogeneizar para su uso en una suspensión de suelo o una columna de suelo. Como alternativa, se puede utilizar un testigo de sondeo de suelo intacto obtenido de un sitio contaminado para simular aproximadamente el efecto de la introducción de oxidante, tensioactivo y/o disolvente para el tratamiento.

El ensayo de oxidantes, tensioactivos, activadores, codisolventes y/o solventes se puede realizar con el contaminante en un experimento discontinuo, con o sin suelo.

Se puede identificar el intervalo de la cantidad de tensioactivo que puede formar un sistema Winsor tipo I, II o III o una microemulsión en el subsuelo.

- 5 Se pueden usar diversas técnicas junto con el tratamiento de oxidación química *in situ* mejorada con tensioactivo (S-ISCO), por ejemplo, el uso de macromoléculas o ciclodextrinas, inyección de vapor, burbujeo, venteo y aireación del pozo.

10 Un aspecto del control que se puede lograr mediante el uso de una realización de la invención para la recuperación del sitio es la dirección del antioxidante a una región de contaminante específica. La densidad de la solución inyectada se puede modificar, de modo que el oxidante alcance el nivel del subsuelo de la región de contaminante específica y permanezca en él. Se pueden considerar factores adicionales tales como la porosidad del subsuelo y el flujo de agua subterránea para ubicar los pozos para inyectar la solución que contiene el oxidante, de modo que el oxidante fluya a la región de contaminante específica.

15 En una realización, el consumo de oxidante se puede controlar adicionalmente incluyendo un antioxidante en la solución inyectada. Por ejemplo, se puede usar un antioxidante para retrasar la reacción de un oxidante. Tal control puede ser importante cuando, por ejemplo, el oxidante inyectado debe fluir a través de una región de materia orgánica que no es contaminante y con la cual el oxidante no debe reaccionar. Evitar la oxidación de esta materia orgánica no contaminante puede ser importante para maximizar la eficacia del uso del oxidante para eliminar el contaminante. Es decir, si el oxidante no reacciona con la materia orgánica no contaminante, queda entonces más oxidante para reaccionar con el contaminante. Además, evitar la oxidación de la materia orgánica no contaminante puede ser importante en sí misma. Por ejemplo, la tierra vegetal o el compost pueden ser una materia orgánica deseable en el suelo o sobre el suelo que debe ser retenida. Los antioxidantes usados pueden ser compuestos naturales o derivados de compuestos naturales. El uso de tales antioxidantes naturales, sus isómeros y/o sus derivados, se espera que minimice el impacto sobre el medioambiente debido a la introducción de productos químicos antioxidantes. Por ejemplo, los procesos naturales en el medio ambiente pueden degradar y eliminar los antioxidantes naturales, de modo que estos no tengan un impacto medioambiental. El uso de antioxidantes naturales es consistente con el planteamiento del uso de tensioactivos, codisolventes y solventes biodegradables. Un ejemplo de un antioxidante natural es un flavonoide. Ejemplos de flavonoides son quercetina, glabridina, trébol rojo, Isoflavin Beta (una mezcla de isoflavonas disponible en Campinas de Sao Paulo, Brasil). Otros ejemplos de antioxidantes naturales que se pueden usar como antioxidantes en el presente procedimiento de recuperación del suelo incluyen beta caroteno, ácido ascórbico (vitamina C) y tocoferol (vitamina E) e isómeros y derivados de los mismos. También se pueden usar antioxidantes de origen no natural, tales como el beta hidroxitolueno (BHT) y el beta hidroxianisol (BHA) como antioxidantes en el presente procedimiento de recuperación del suelo.

Citrus Burst 1, Citrus Burst 2, Citrus Burst 3, and E-Z Mulse son fabricados por Florida Chemical.

### 35 **EJEMPLO 1: RECUPERACIÓN DEL DNAPL DE UNA PLANTA DE GAS MANUFACTURADO (MGP)**

En una realización, los tensioactivos o las mezclas tensioactivo-codisolvente se usan de forma simultánea o secuencial con un persulfato activado (por ejemplo, activado con Fe (II)-EDTA) para el tratamiento de los sitios de una antigua planta de gas manufacturado (MGP). En una realización, se puede hacer un uso para un sitio particular de tensioactivos o mezclas tensioactivo-codisolvente para la disolución o desorción selectiva de los constituyentes del NAPL que exceden los criterios de limpieza del sitio con oxidación simultánea mediante un oxidante químico que tiene la capacidad de oxidar los compuestos, de modo que se logren los criterios de limpieza del sitio. En una realización, se puede hacer un uso para un sitio particular de tensioactivos o mezclas tensioactivo-codisolvente para la movilización selectiva de los constituyentes del NAPL usando un sistema Winsor tipo II o III con oxidación simultánea o secuencial mediante un oxidante químico que tiene la capacidad de oxidar los compuestos, de modo que se logren los criterios de limpieza del sitio.

50 Para ensayar la capacidad de recuperación de los procedimientos de la presente invención, se obtuvo un DNAPL en el sitio de una antigua planta de gas manufacturado (MGP) desde un sitio para llevar a cabo experimentos de disolución con Citrus Burst-3. Una alícuota del DNAPL se mezcló con una cantidad adecuada de agua para determinar la solubilidad en equilibrio de los compuestos individuales en presencia del DNAPL de la MGP. Las condiciones experimentales para estos ensayos de disolución se dan en la Tabla 1.

Tabla 1

Condiciones experimentales para los experimentos de disolución del DNAPL de una MGP.							
N.º Exp.	Agua g	DNAPL g	Citrus Burst-3 g	Citrus Burst-3 g/l	DNAPL <sub>max</sub> g/l	NaCl g	NaCl g/l
	<b>Total</b>						
1	60	2	0,05	0,8	33,3	3	50
2	60	2	0,1	1,7	33,3	3	50
3	60	2	0,25	4,2	33,3	3	50
4	60	2	0,5	8,3	33,3	3	50
5	60	2	1	16,7	33,3	3	50
6	60	2	2,5	41,7	33,3	3	50
7	60	2	5	83,3	33,3	3	50
8	60	2	0	0,0	33,3	3	50
9	60	2	0	0,0	33,3	3	50

Los datos recogidos siguiendo las condiciones presentadas en la **Tabla 1** se obtuvieron a 25 °C con mezcla en una mesa agitadora a 60 r.p.m. durante 48 horas. Después de apagar el agitador, las muestras se mantuvieron en reposo durante 5 minutos antes de analizar el sobrenadante. DNAPL<sub>max</sub> representa la concentración máxima del DNAPL que se puede disolver, dada la masa del DNAPL y el volumen de agua.

Las solubilidades observadas de los compuestos del DNAPL de la MGP en la fase acuosa son bastante bajas y serán la base para comparar la disolución mejorada usando Citrus Burst-3. Después de 48 horas de mezclar lentamente las mezclas de DNAPL y agua (con y sin Citrus Burst-3), las muestras se permitieron reposar durante 5 minutos y después se recogieron muestras de la fracción solubilizada de la mezcla y se analizaron para determinar los VOC y los SVOC usando los procedimientos USEPA 8260 y 8270, respectivamente. Se analizaron muestras del experimento número 1, 3, 5, 7 y 8 (control). Además, se realizaron mediciones de la tensión interfacial (IFT) en las muestras después del periodo de 48 horas.

La capacidad de las concentraciones crecientes de Citrus-Burst-3 para disolver el DNAPL de la MGP es evidente en la Figura 2 para los VOC y SVOC totales y en la **Figura 3** para compuestos hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) individuales seleccionados. Una vez medidas las concentraciones de los compuestos VOC y SVOC en la fase solubilizada, se calcularon los factores de mejora de la solubilidad,  $\beta$ , para compuestos de la MGP seleccionados para cada concentración de Citrus Burst.  $\beta$  es la relación de la concentración en mg/l del compuesto VOC individual disuelto con el CB-3 dividido por la solubilidad del mismo compuesto VOC o SVOC individual disuelto en presencia del DNAPL de la MGP sin el tensioactivo codisolvente.

Los resultados de este ensayo se encuentran en la **Figura 4** y en la **Tabla 2**, a continuación.

Tabla 2

COC	log Kow	Factor de mejora de la solubilidad		
		0,8 g/l CB-3	16,7 g/l CB-3	83,3 g/l CB-3
Etilbenceno	3,1	2,1	16,9	62,3
Naftaleno	3,4	5,0	55,0	150,0
1,2,4-Trimetilbenceno	3,7	4,9	58,3	225,0
2-Metil-naftaleno	3,9	10,9	204,5	272,7

Los valores de  $\beta$  variaban desde un mínimo de 2,1 para el etilbenceno a una concentración de Citrus Burst de 0,8 g/l, hasta un máximo de 272,7 para el 2-metil-naftaleno a una concentración de Citrus Burst de 83,3 g/l. En la **Figura 5** se puede encontrar un gráfico logarítmico normal de los VOC totales disueltos usando diversas dosis de

Citrus-Burst 3 frente a la medición de la tensión interfacial (IFT) tomada en cada vial después de 48 horas de contacto. Por ejemplo, se puede observar fácilmente a partir de la **Figura 4** que las mediciones de la IFT se pueden usar para determinar fácilmente el potencial de solubilidad de la mezcla tensioactivo-codisolvente con los DNAPL de la MGP. La relación logarítmica normal altamente lineal del logaritmo del coeficiente de reparto octanol-agua ( $\log(K_{ow})$ ) y el factor de mejora de la solubilidad,  $\beta$ , para cada una de las concentraciones de Citrus Burst-3 ensayadas permite predecir el comportamiento de solubilidad de muchos compuestos orgánicos usando esta relación. Estos tipos de experimentos y relaciones se pueden usar para seleccionar y determinar tipos y concentraciones óptimos de los tensioactivos y mezclas tensioactivo-codisolvente que se pueden usar para optimizar la disolución de compuestos orgánicos del DNAPL de una MGP útiles en el procedimiento S-ISCO.

## 10 EJEMPLO 2: RECUPERACIÓN DE UN DISOLVENTE CLORADO

Una realización de la invención es el uso simultáneo o secuencial de mezclas de tensioactivo-codisolvente, por ejemplo, Citrus Burst 3 con persulfato activado (activado a un pH elevado con NaOH) para el tratamiento de sitios contaminados con disolventes clorados y otros compuestos clorados o halogenados.

15 Con el fin de ensayar el tratamiento de compuestos clorados, se obtuvo un DNAPL con disolvente clorado a partir de un sitio que consiste en disolventes clorados y compuestos semivolátiles clorados. La composición del DNAPL con disolvente clorado se presenta en base a determinaciones que usan los procedimientos USEPA 8260 y 8270. Una alícuota del DNAPL se mezcló con una cantidad adecuada de agua desionizada para determinar la solubilidad en equilibrio de los compuestos individuales en presencia del DNAPL. Las condiciones experimentales para estos ensayos de disolución se dan en la Tabla 3.

20 **Tabla 3**

Condiciones experimentales para los experimentos de disolución del DNAPL clorado							
N.º Exp.	Agua g	DNAPL g	Citrus Burst-3 g	Citrus Burst-3 g/l	DNAPL <sub>max</sub> g/l	NaCl g	NaCl g/l
	<b>Total</b>						
<b>1</b>	<b>60</b>	<b>2</b>	<b>0,05</b>	<b>0,8</b>	<b>33,3</b>	<b>3</b>	<b>50</b>
<b>2</b>	<b>60</b>	<b>2</b>	<b>0,1</b>	<b>1,7</b>	<b>33,3</b>	<b>3</b>	<b>50</b>
<b>3</b>	<b>60</b>	<b>2</b>	<b>0,25</b>	<b>4,2</b>	<b>33,3</b>	<b>3</b>	<b>50</b>
<b>4</b>	<b>60</b>	<b>2</b>	<b>0,5</b>	<b>8,3</b>	<b>33,3</b>	<b>3</b>	<b>50</b>
<b>5</b>	<b>60</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>16,7</b>	<b>33,3</b>	<b>3</b>	<b>50</b>
<b>6</b>	<b>60</b>	<b>2</b>	<b>2,5</b>	<b>41,7</b>	<b>33,3</b>	<b>3</b>	<b>50</b>
<b>7</b>	<b>60</b>	<b>2</b>	<b>5</b>	<b>83,3</b>	<b>33,3</b>	<b>3</b>	<b>50</b>
<b>8</b>	<b>60</b>	<b>2</b>	<b>0</b>	<b>0,0</b>	<b>33,3</b>	<b>3</b>	<b>50</b>
<b>9</b>	<b>60</b>	<b>2</b>	<b>0</b>	<b>0,0</b>	<b>33,3</b>	<b>3</b>	<b>50</b>

Los datos recogidos en las condiciones de experimentación presentadas en la **Tabla 3** se obtuvieron a 25 °C con mezcla en una mesa agitadora a 60 r.p.m. durante 48 horas Después de apagar el agitador, las muestras se mantuvieron en reposo durante 5 minutos antes de analizar el sobrenadante. DNAPL<sub>max</sub> representa la concentración máxima del DNAPL que se puede disolver, dada la masa del DNAPL y el volumen de agua.

Los resultados de estos análisis y las solubilidades del compuesto puro de los compuestos individuales se dan en la **Tabla 4**.

Tabla 4

Composición y disolución del DNAPL clorada en la muestra de control sin tensioactivo-codisolvente				
Compuesto	Composición del DNAPL %	Solubilidad observada en la muestra de control (mg/l)	Fracción molar de DNAPL	Solubilidad acuosa del compuesto puro (mg/l)
Tetracloroetano (PCE)	67,68 %	140	0,194	800
Tetracloruro de carbono (CTC)	19,65 %	100	0,724	129
Hexaclorobutadieno (HCBd)	4,15 %	ND	0,006	0,005
Hexaclorobenceno (HCB)	0,93 %	1,4	0,024	3,2
Hexacloroetano (HCE)	7,42 %	ND	0,051	50
Octacloroestireno (OCS)	0,16 %	ND	0,000	insoluble
Octacloronaftaleno (OCN)	0,01 %	ND	0,001	insoluble

El tetracloruro de carbono y el tetracloroetileno comprendían más del 87 por ciento del DNAPL. Al ser un compuesto saturado, el tetracloruro de carbono es generalmente un compuesto penetrante y difícil de degradar una vez que se introduce en el subsuelo. Las solubilidades observadas de los compuestos del DNAPL en la fase acuosa son bastante bajas y serán la base para comparar la disolución mejorada usando Citrus Burst-3. Después de 48 horas de mezclar lentamente las mezclas de DNAPL y agua, las muestras se permitieron reposar durante 5 minutos y se recogieron después muestras de la fracción solubilizada de la mezcla y se analizaron para determinar los VOC usando el procedimiento USEPA 8260. Se analizaron muestras del experimento número 1, 3, 5, 7 y 8 (control). Además, se realizaron mediciones de la tensión interfacial (IFT) en las muestras después del periodo de 48 horas.

Una vez medidas las concentraciones de los compuestos VOC en la fase solubilizada, se calcularon los factores de mejora de la solubilidad,  $\beta$ , para cada compuesto para cada concentración de Citrus Burst.  $\beta$  es la relación de la concentración en mg/l del compuesto VOC individual disuelto con el CB-3 dividido por la solubilidad del mismo compuesto VOC individual disuelto en presencia del DNAPL sin el tensioactivo codisolvente. Los resultados de este ensayo se encuentran en la Figura 6 y se muestran en la **Tabla 5**, a continuación.

Tabla 5

VOC	log Kow	Factor de mejora de la solubilidad			
		@ 0,8 g/l VeruSOL	@4,2 g/l VeruSOL	@16,7 g/l VeruSOL	@ 83,3 g/l VeruSOL
CTC	2,83	2,79	9,29	54,29	62,86
PCE	3,40	7,50	24,00	160,00	250,00
HCBd	4,90	17,86	70,71	571,43	857,14

Los valores de  $\beta$  variaban desde un mínimo de 2,79 para el tetracloruro de carbono a una concentración de Citrus Burst de 0,8 g/l, hasta un máximo de 857,14 para el hexaclorobutadieno a una concentración de Citrus Burst de 83,3 g/l. En la **Figura 7** se puede encontrar un gráfico logarítmico normal de los VOC totales disueltos usando diversas dosis de Citrus-Burst 3 frente a la medición de la tensión interfacial (IFT) tomada en cada vial después de 48 horas de contacto. Por ejemplo, se puede observar fácilmente a partir de la **Figura 6** que las mediciones de la IFT se pueden usar para determinar fácilmente el potencial de solubilidad de la mezcla tensioactivo-codisolvente. La relación logarítmica normal altamente lineal del logaritmo del coeficiente de reparto octanol-agua ( $\log(Kow)$ ) y el factor de mejora de la solubilidad,  $\beta$ , para cada una de las concentraciones de Citrus Burst-3 ensayadas permite predecir el comportamiento de solubilidad de muchos compuestos orgánicos usando esta relación. Estos tipos de

experimentos y relaciones se pueden usar para seleccionar y determinar tipos y concentraciones óptimos de los tensioactivos y mezclas tensioactivo-codisolvente que se pueden usar para optimizar la disolución de compuestos orgánicos del NAPL útiles en el procedimiento S-ISCO.

5 Se añadieron alícuotas de las mezclas de DNAPL solubilizadas mejoradas con Citrus Burst-3 a alícuotas de una solución de persulfato de sodio y el pH de la solución en conjunto se ajustó a un valor superior a 12 con NaOH. Antes de añadir el persulfato de sodio, las concentraciones iniciales de VOC y SVOC de las soluciones se determinaron usando los procedimientos USEPA, 8260 y 8270, respectivamente, tal como se muestra en la **Tabla 4**. Estas soluciones se mezclaron lentamente a 60 r.p.m. en una mesa agitadora orbital durante 14 días. Después del periodo de mezcla de 14 días, las soluciones se retiraron del mezclador y las concentraciones de los VOC y SVOC se midieron usando los procedimientos USEPA 8260 y 8270. La eliminación de los VOC y SVOC totales se calculó para cada condición de tratamiento y los resultados se pueden encontrar en la **Figura 8**. A continuación siguen unas pocas notas sobre la **Figura 8**. El control consistió en DNAPL solubilizado en agua para alcanzar las condiciones de saturación. El DNAPL se compone de tetracloroetano (PCE), tetracloruro de carbono (CTC), hexaclorobutadieno (HCB), hexaclorobenceno (HCB), hexacloroetano (HCE), octacloroestireno (OCS) y octacloronaftaleno (OCN). Se tomaron alícuotas del DNAPL con disolvente clorado solubilizado con CB-3 (muestras T1-T3) y luego se oxidaron usando persulfato activado a pH elevado con NaOH. El porcentaje de eliminación de VOC totales y SVOC totales se presenta después de 14 días de oxidación.

20 Las muestras T1 y T3, que inicialmente tenían 0,8 g/l y 4,3 g/l, respectivamente, de Citrus-Burst 3, tenían más de 99 por ciento de eliminaciones de los VOC y SVOC después de 14 días de tratamiento. En la muestra T7 que inicialmente tenía una concentración de Citrus Burst-3 de 83,3 g/l y una concentración mucho mayor de VOC y SVOC que los otros viales, las eliminaciones de los VOC y SVOC fueron del 94 por ciento y el 76 por ciento, respectivamente. Las mediciones iniciales de IFT para los ensayos de T1, T3 y T7 antes de la oxidación fueron de 63,9 mN/m, 48,5 mN/m y 35,40 mN/m, respectivamente. Después del periodo de oxidación de 14 días, las lecturas finales de IFT para los ensayos de T1, T3 y T7 fueron de 74,4 mN/m, 73,1 mN/m y 35,40 mN/m, respectivamente. El persulfato alcalino eliminó sustancialmente los VOC y los SVOC disueltos de las muestras T1 y T3, y también devolvió los valores de IFT a las condiciones de fondo del agua sin ningún tensioactivo-codisolvente añadido. En el caso de la muestra T7, los valores de IFT se mantuvieron bajos, mientras que se observaron altos porcentajes de eliminación de los VOC y SVOC. Es probable que se requiera tiempo adicional para destruir los VOC y SVOC restantes en el vial T7 y para aumentar la IFT hasta las condiciones de fondo. Se tomaron fotografías digitales de los viales de ensayo antes, durante y después del tratamiento de 14 días. Era evidente después de 14 días de tratamiento que la turbidez y el color rojo (asociado al DNAPL teñido con Sudan IV) habían sido eliminados por completo y las soluciones habían vuelto a su condición transparente. En la muestra T7, se eliminó el color rojo (indicativo de que se había eliminado la mayor parte del DNAPL disuelto) y se redujo gran parte de la turbidez.

### 35 EJEMPLO 3: ESTABILIDAD DE MEZCLAS TENSOACTIVO-CODISOLVENTE CON PERSULFATO ACTIVADO

35 En este ejemplo, se presentan la estabilidad de un codisolvente, tensioactivos y mezclas tensioactivo-codisolvente en presencia de persulfato activado usando Fe(II)-EDTA y a pH elevado. La capacidad de los codisolventes, tensioactivos y mezclas tensioactivo-codisolvente para resistir la rápida destrucción debida a los oxidantes es un parámetro de diseño importante en el procedimiento S-ISCO.

40 Los primeros experimentos se llevaron a cabo usando d-limoneno como codisolvente, una mezcla de tensioactivos no iónicos (EZ-Mulse) y mezclas tensioactivo-codisolvente (Citrus Burst-1, Citrus Burst-2 y Citrus Burst-3).

Los ensayos iniciales para evaluar los impactos del pH y el persulfato alcalino activado se realizaron usando concentraciones de 1000 mg/l de los diversos codisolvente, tensioactivo y mezclas tensioactivo-codisolvente en agua solo a: 1) valores de pH controlados de 7, 10 y 12 y valores de pH controlados con 25 g/l de persulfato de sodio. Los ensayos se realizaron durante 30 días. El pH se controló usando NaOH.

45 En ausencia de persulfato, todas las mezclas exhibían solo efectos menores debidos al pH del sistema. Por ejemplo, en la Figura 9 los efectos del pH sobre la estabilidad de la IFT demuestran que a medida que el pH aumentaba 7 a 12, había un aumento de la estabilidad de la IFT durante un periodo de 30 días. La disminución máxima de la IFT fue inferior al 15 por ciento en un periodo de 30 días. Todos los demás codisolvente, tensioactivo o mezclas tensioactivo-codisolvente exhibieron un comportamiento similar.

50 Se repitieron los mismos experimentos con 25 g/l de persulfato de sodio añadido para evaluar los efectos del persulfato alcalino. Por ejemplo, el efecto del persulfato alcalino sobre la estabilidad de la IFT se puede observar en la Figura 10, en la que las condiciones experimentales fueron tal como sigue; pH = 12, con 1000 mg/l de codisolvente, tensioactivo o mezclas tensioactivo-codisolvente individuales y concentraciones de persulfato de sodio iniciales de 25 g/l. La IFT inicial varió según el codisolvente, tensioactivo o mezcla tensioactivo-codisolvente específicos. Los valores totales de la IFT usando Citrus Burst-3 y EZ-Mulse fueron más bajos que los de las otras mezclas y permanecieron más bajos a lo largo de la duración del ensayo. Después de 30 días de exposición al persulfato, los valores de la IFT asociados al Citrus Burst-3 y el EZ-Mulse permanecieron por debajo de los valores de fondo. Los resultados de los ensayos a valores de pH de 7 y 10 exhibían respuestas de estabilidad de la IFT casi idénticas a las de los ensayos a pH = 12. Por tanto, el persulfato alcalino (pH > 10) no muestra cambios

significativamente mayores en la estabilidad de la IFT que los del persulfato a pH neutro.

Análogamente, se llevaron a cabo experimentos que comparaban la estabilidad de la IFT del Citrus Burst 2, el Citrus Burst-3 y el tensioactivo Alfoterra 53 con persulfato de sodio solo a 50 g/l y con persulfato de sodio a 50 g/l con 250 mg/l como Fe de Fe(II)-EDTA. Estos experimentos se realizaron durante un periodo de 10 días. En la Figura 11, se puede observar que la IFT inicialmente aumentaba con todos los sistemas probados, y luego se estabilizaba en general tras este periodo inicial. Todos los sistemas tenían un mayor incremento de la IFT cuando el persulfato se activaba con Fe (II)-EDTA, con la excepción del Citrus Burst-3, que solo tuvo un pequeño cambio en la estabilidad de la IFT. Se llevaron a cabo experimentos adicionales sobre la estabilidad de la IFT del Citrus Burst-3 a una concentración de 2000 mg/l usando persulfato activado con Fe (II)-EDTA. En este ejemplo, la concentración inicial de activador de Fe (II)-EDTA se fijó en 250 mg/l como Fe y la concentración de persulfato de sodio se varió de 0 g/l a 25 g/l. El aumento de la concentración de persulfato de sodio, dio como resultado aumentos de la IFT durante el periodo de ensayo de 14 días tal como se muestra en la Figura 12. Sin embargo, los valores de la IFT se mantuvieron en o por debajo de 60 mN/m con las concentraciones de 5 g/l y 10 g/l de persulfato de sodio. A la concentración de 25 g/l de persulfato de sodio, el valor de la IFT se midió en 66,2 mN/m después del periodo de ensayo de 14 días.

Se llevaron a cabo experimentos de los efectos del permanganato sobre la estabilidad de la IFT en sistemas con 2000 mg/l de Citrus Burst-3 con concentraciones variables de permanganato. Los resultados de estos experimentos en la Figura 12 indican que las concentraciones de permanganato de 5 g/l y 10 g/l influían en la IFT de estos sistemas, aunque los valores de la IFT permanecieron por debajo de las condiciones de fondo. Cuando la concentración de permanganato se aumentó a 25 g/l, los valores de la IFT aumentaron hasta las condiciones de fondo después de 5 días.

Análogamente, se realizaron experimentos sobre los efectos del persulfato activado con peróxido de hidrógeno con una concentración creciente de peróxido de hidrógeno al 0 por ciento, 1 por ciento, 2 por ciento y 3 por ciento de peróxido de hidrógeno a concentraciones de persulfato de sodio a 25 g/l y concentraciones de Citrus Burst-3 a 2000 mg/l. En la Figura 13, se puede ver que hay efectos del peróxido de hidrógeno sobre los valores de la IFT, sin embargo, todos los valores de la IFT permanecen por debajo de 60 mN/m. El aumento de la concentración de peróxido de hidrógeno por encima del 2 por ciento no tuvo un efecto significativo en los valores de la IFT.

La exposición de diversos codisolventes, tensioactivos o mezclas tensioactivo-codisolvente específicos a varios sistemas oxidantes y oxidante-activador se puede utilizar como un procedimiento de seleccionado y diseño para el desarrollo óptimo de tensioactivos y sistemas codisolventes tensioactivos para sistemas oxidante-activador específicos. Usando el procedimiento experimental descrito anteriormente para contaminantes NAPL o en fase sorbida específicos y varios codisolventes, tensioactivos o mezclas de tensioactivo-codisolvente específicos para varios sistemas oxidantes y oxidante-activador conducirá a formulaciones personalizadas y optimizadas del procedimiento S-ISCO.

#### **EJEMPLO 4: ENSAYO DE CAPACIDAD DE TRATAMIENTO PARA LA DESCONTAMINACIÓN DEL SUELO**

Los ensayos a escala de laboratorio se usan para evaluar la eficacia de la disolución y oxidación de contaminantes en el sitio de una antigua planta de gas manufacturado (MGP) incluyendo hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH), hidrocarburos totales de petróleo (TPH) y compuestos orgánicos volátiles (VOC) en suelos del sitio y matrices de agua subterránea con varios procedimientos de oxidación química seleccionados: 1) oxidación con persulfato activado; 2) sistema oxidante dual persulfato-peróxido de hidrógeno; y 3) persulfato activado con tensioactivo-codisolvente. Todos los procedimientos de oxidación seleccionados generan radicales libres altamente reactivos en los sistemas y tienen una gran capacidad para degradar los contaminantes específicos de interés (COC) en el sitio. El hierro ferroso complejado con agentes quelantes que incluyen etilendiaminotetraacetato (EDTA) y ácido cítrico se usan como compuestos para activar el persulfato necesario para mejorar la resistencia a la oxidación al aumentar la formación de radicales libres. El sistema oxidante dual persulfato-peróxido de hidrógeno puede promover un ataque de múltiples radicales, pero requiere bajas concentraciones de peróxido de hidrógeno para minimizar la formación de fase gaseosa. Los tensioactivos-codisolventes biodegradables también se investigan para determinar su efecto sobre el aumento de la velocidad de recuperación que se puede lograr en el sitio.

Para determinar qué procedimiento es más eficaz, económicamente y técnicamente, en la recuperación de los suelos contaminados en el sitio, se evalúan varios sistemas experimentales y se analizan en las siguientes secciones.

Varias tareas producen información referente a la reactividad y persistencia del persulfato con los suelos del sitio, la reducción de concentraciones de los COC en suelos y agua subterránea por varios procedimientos de activación, la producción de subproductos de las oxidaciones con persulfato activado, los efectos de tensioactivos-codisolventes sobre el rendimiento del sistema y los parámetros de diseño para una aplicación piloto y a escala completa de persulfato activado en el sitio.

Tarea I: Determinación de la demanda de oxidante del suelo (SOD) de persulfato

La SOD de persulfato de ensayo discontinuo se determina en el suelo contaminado homogeneizado. Estos datos se utilizan para la determinación de las concentraciones de oxidantes y las estimaciones de los compuestos químicos necesarios para los ensayos de capacidad de tratamiento posteriores. La SOD de persulfato de ensayo discontinuo se utiliza con persulfato solo para identificar la reactividad de la matriz del suelo y del agua subterránea del sitio con el oxidante.

Se usan varias concentraciones iniciales de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  en el ensayo para estimar la SOD como una función de la concentración inicial de persulfato. Se usan un total de cuatro dosis de persulfato para determinar la SOD. Los ensayos de control usan agua desionizada (DI) en lugar de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . El agua subterránea del sitio contaminado también se analiza para determinar la demanda de oxidante de la matriz. Después de la preparación, las botellas de vidrio ámbar se tapan y el contenido se mezcla lentamente en una mesa agitadora. Se toman muestras de las botellas para determinar el pH, el ORP y la concentración de persulfato residual y se analizan justo antes de la adición de persulfato y después los días 1, 10 y 20.

La demanda de oxidante se calcula en base a las concentraciones de persulfato, medidas al cabo de 10 días usando la Ecuación 1,

$$\text{SOD} = V(C_0 - C_s) / m_{\text{suelo}} \quad (\text{Ec. 1})$$

en la que V = volumen total de la solución persulfato en los viales,  $C_0$  = concentración inicial de persulfato,  $C_s$  = concentración de persulfato en el estado relativamente estacionario o en el periodo de reacción del 10º día, y  $m_{\text{suelo}}$  = masa de suelo seco en los reactores. Se desarrolla una relación entre la demanda de oxidante persulfato y la concentración inicial del persulfato usado en los ensayos. Los resultados de los ensayos SOD para los suelos del sitio de la MGP ensayados se encuentran en la **Figura 14**.

Tarea II Selección de tensioactivo-codisolvente para ensayos discontinuos y de columna

El codisolvente propuesto para su uso en los estudios de la capacidad de tratamiento es el d-limoneno. Este disolvente es un compuesto químico de origen natural, 100 por cien biodegradable y es un producto natural derivado de cultivos de cítricos. El d-limoneno no es miscible con agua y requiere un tensioactivo para formar una emulsión que crea su aparente solubilidad en agua. El d-limoneno está disponible en una forma de calidad alimentaria y se usa también en muchos productos químicos de limpieza doméstica. Cuando se mezcla con tensioactivos, la emulsión tiene la capacidad de disolverse y desplazar aceites y alquitranes.

Como parte de la Tarea II, se seleccionan varias mezclas de d-limoneno y tensioactivo por su capacidad para solubilizar los NAPL y los alquitranes de un sitio de la MGP. Varios tensioactivos de ensayo y combinaciones tensioactivo-codisolvente se mezclan con la fase NAPL y el agua subterránea del sitio. El comportamiento de la fase se controla mediante el examen del grado de solubilización del NAPL, la formación de emulsión, la formación crítica de micelas y la tensión interfacial. La **Figura 15** ilustra el uso de esta metodología de adición sucesiva de concentraciones crecientes de los tensioactivos y mezclas tensioactivo-codisolvente a las mezclas de agua y el DNAPL de la MGP y de registro de las mediciones de tensión interfacial (IFT). Este procedimiento se puede usar para medir la concentración micelar crítica si el sistema se encontrara únicamente en la fase acuosa. También se puede usar un gráfico logarítmico normal para interpretar la concentración micelar crítica. En este caso, el DNAPL de la MGP está presente y hace que la CMC sea mayor que en un sistema acuoso puro solo.

Los ensayos de columna de suelo se realizaron usando suelo homogéneo de un sitio de la MGP y enriqueciendo el suelo con DNAPL del sitio de la MGP para aproximar la saturación residual con respecto al DNAPL de la MGP. Diversos tensioactivos y mezclas tensioactivo-codisolvente se lavaron abundantemente a través de columnas duplicadas y se midieron diversos parámetros del procedimiento en el efluente de la columna, tales como la turbidez, el potencial de oxidación-reducción, el pH, la conductividad electrolítica, la temperatura, el oxígeno disuelto. Además, los VOC y los SVOC se controlaron periódicamente en el efluente de la columna usando los procedimientos USEPA 8260 y 8270. Los resultados de los ensayos de columna se muestran en la **Figura 16** en la que se dan los VOC y SVOC totales de los efluentes (en unidades molares) para cada una de las condiciones de operación de la columna, incluyendo una operación en la que se lavó abundantemente el persulfato activado con Fe (II)-EDTA a través de una columna de suelo duplicada enriquecida. El Citrus Burst-3 exhibió el mayor potencial para solubilizar los compuestos del DNAPL de la MGP en comparación con los otros tensioactivos y mezclas tensioactivo-codisolvente ensayados. La adición simultánea de persulfato activado con Fe (II)-EDTA a una columna que se estaba lavando abundantemente con Citrus-Burst-2 redujo los COC totales de los efluentes purgados de la columna en un 87 por ciento.

Tarea III Persulfato activado en suspensión de suelo y acuosa en modo discontinuo

Los experimentos en esta tarea se relacionan con la reducción de las concentraciones de COC de la MGP en sistemas discontinuos de suspensión de suelo y acuosa. La concentración inicial de persulfato se puede variar, en

base a los ensayos de SOD de persulfato, que se han realizado en primer lugar. Debido a que la estabilidad de los quelatos de Fe (II) en presencia de persulfato determina el grado de reacción (es decir, la influencia de la zona de reacción a escala completa) en el subsuelo en el sitio, es importante usar el quelato óptimo. Un trabajo previo ha indicado que la estabilidad del EDTA es mayor que la del ácido cítrico en el intervalo de pH neutro (12). Durante todos los ensayos propuestos como parte de la Tarea II, se mide la concentración de persulfato y quelato metálico para determinar la longevidad del complejo de quelato en la solución de persulfato. Durante los ensayos de la fase acuosa, los COC se analizan a diversos tiempos. En base a los resultados de la fase acuosa, se puede elegir un quelato para su uso en los ensayos de suspensión de suelo.

En los ensayos de suspensión de suelo, los COC se miden a Tiempo = 0, 1, 5 y 30 días. El quelato utilizado se basa en los resultados de la comparación en fase acuosa de EDTA y ácido cítrico. El procedimiento de activación de persulfato de mejor rendimiento de los ensayos de fase acuosa se usa en estos ensayos de suspensión de suelo. Los resultados del ensayo de suspensión de suelo de 30 días usando persulfato activado con Fe (II)-EDTA y Citrus Burst-1 indican que hubo una eliminación del 98,9 por ciento de los COC totales en este ensayo de suspensión de suelo tal como se muestra en la **Figura 17**. En comparación con otros tratamientos de suspensión de suelo con un oxidante dual peróxido de hidrógeno-persulfato, el persulfato activado con Fe (II)-EDTA y el persulfato activado con Fe (II)-EDTA y Alfoterra 53 (procedimiento S-ISCO), la mayor eliminación y eficacia fue con el ensayo de suspensión de suelo mediante S-ISCO. La eficacia del procedimiento S-ISCO se evaluó con respecto a los moles de COC de la MGP eliminados de ensayos de suspensión de suelo por moles de persulfato de sodio usados durante el periodo de ensayo de 30 días.

Se realizaron ensayos de columna de suelo simples duplicados con suelos homogeneizados. Los resultados de la columna de suelo S-ISCO que usaba persulfato activado con Fe (II)-EDTA y Alfoterra 53, en la **Figura 18**, tuvieron la eliminación más alta de VOC, SVOC y compuestos identificados provisionalmente (TIC) de la MGP en comparación con otras columnas de suelo que usaban persulfato activado con Fe (II)-EDTA y persulfato solo. En la **Figura 19**, la eficacia del procedimiento S-ISCO (persulfato activado con Fe (II)-EDTA y Alfoterra-53) se compara con la del persulfato solo, el persulfato activado con Fe (II)-EDTA en un estudio de columna de suelo. La eficiencia fue un 65 % mayor utilizando el procedimiento S-ISCO con persulfato activado con Fe (II)-EDTA y Citrus Burst-2.

### **Sistemas tensioactivos y S-ISCO**

La recuperación mediante oxidación química *in situ* mejorada con tensioactivo (S-ISCO) depende de la selección de los tensioactivos o las mezclas tensioactivo-codisolvente correctos que crean la microemulsión o la micela solubilizada más eficaz con el NAPL presente en el suelo, de modo que se produce un fenómeno Winsor tipo I y se evitan generalmente otros comportamientos tipo Winsor. Una vez que se ha formado la microemulsión o la micela solubilizada Winsor tipo I adecuada y se ha aumentado así la solubilidad aparente del NAPL, el NAPL microemulsionado o solubilizado con micelas puede entrar en "reacciones de fase acuosa" y en el caso de la recuperación S-ISCO®, puede ser oxidado usando un oxidante químico tal como permanganato, ozono, persulfato, persulfato activado, percarbonato, percarbonato activado o peróxido de hidrógeno o luz ultravioleta (UV) o cualquier combinación de estos oxidantes con o sin luz UV. Es bien conocido en la bibliografía que se pueden usar diversos procedimientos para activar o catalizar peróxidos y persulfatos a fin de formar radicales libres tales como metales de transición libres o quelados y luz UV. El persulfato se puede activar adicionalmente a pH alto y a pH bajo, mediante calor o con peróxidos, incluidos los peróxidos de calcio. El persulfato y el ozono se pueden usar en un modo de oxidante dual con peróxido de hidrógeno.

La S-ISCO puede hacer uso de una mayor solubilización del NAPL o los contaminantes sorbidos en sistemas Winsor tipo I. La oxidación química *in situ* de los NAPL solubilizados o microemulsionados en un sistema Winsor tipo I elimina la necesidad de una recuperación mediante extracción de bombeo líquido completa del NAPL solubilizado. La eliminación de los sistemas de extracción evita los desafíos técnicos asociados a la costosa captura de la pluma completa, los costosos sistemas de tratamiento superficial, los requisitos para reciclar el tensioactivo o las mezclas tensioactivo-codisolvente, y para desechar o reinyectar el líquido a granel de nuevo en el subsuelo. Martel y col. (22, 23) propusieron el uso de microemulsiones Winsor tipo I para solubilizar los NAPL sin movilización del NAPL. Estos sistemas tienen la ventaja de una elevada solubilización de los NAPL (aunque no tan elevada como las microemulsiones de fase intermedia) con cantidades relativamente bajas de los aditivos químicos requeridos. Chun-Huh (24) demostró que, en microemulsiones, la solubilización de la fase oleosa de la microemulsión estaba relacionada con la tensión interfacial mediante una relación de la inversa del cuadrado. Los sistemas de recuperación que dependen de la microemulsificación o las micelas solubilizadas Winsor tipo I son necesariamente menos eficaces que aquellos que dependen de las microemulsiones Winsor tipo III y la movilización, ya que la solubilización es menor a las tensiones interfaciales más elevadas requeridas para evitar la movilización. Sin embargo, la desorción y la solubilización de contaminantes usando microemulsiones Winsor tipo I son controlables de modo que el riesgo de movilización fuera del sitio de los contaminantes de interés (COC) del NAPL es mínimo. Este tipo de comportamiento es el centro de la recuperación S-ISCO® (oxidación química *in situ* mejorada con tensioactivo) y puede ser útil para recuperar sitios de una planta de gas manufacturado (MGP), así como sitios con disolventes clorados, hidrocarburos de petróleo, pesticidas, herbicidas, bifenilos policlorados y otros NAPL o COC sorbidos. En condiciones de solubilización, la velocidad de eliminación de NAPL depende del aumento de la solubilidad del NAPL en la mezcla de tensioactivos. En condiciones de desorción, la velocidad de eliminación de especies COC sorbidas depende de la velocidad de desorción de los COC en el tensioactivo o mezcla tensioactivo-

codisolvente.

La invención implica un procedimiento y un proceso para aumentar la solubilidad de contaminantes, tales como líquidos en fase no acuosa (NAPL) normalmente de baja solubilidad, contaminantes sorbidos u otros compuestos químicos de suelos en aguas superficiales y subterráneas, y la oxidación simultánea o posterior de los compuestos químicos usando un producto químico oxidante sin la necesidad de pozos de extracción con el fin de recuperar los codisolventes y/o tensioactivos inyectados con los compuestos del NAPL. Ejemplos de contaminantes son líquidos densos en fase no acuosa (DNAPL), líquidos ligeros en fase no acuosa (LNAPL), hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH), disolventes clorados, pesticidas, bifenilos policlorados y diversos compuestos químicos orgánicos, tales como productos derivados del petróleo. Los contaminantes pueden estar asociados, por ejemplo, a residuos de planta de gas manufacturado, líquidos de tratamiento de madera tratada con creosota, residuos de petróleo, pesticidas o residuos de bifenilos policlorados (PCB) y otros productos de desecho o subproductos de procedimientos industriales y actividades comerciales. Los contaminantes pueden estar en la fase líquida, por ejemplo, NAPL, sorbidos en la matriz del suelo o en la fase sólida, por ejemplo, determinados pesticidas.

El término "solubilizar", tal como se usa en el presente documento, puede referirse, por ejemplo, a uno o más de los siguientes: incorporación de un contaminante en la fase acuosa, formación de una mezcla a escala molecular de contaminante y agua, incorporación de contaminantes en una interfaz micelar, e incorporación de contaminantes en un núcleo hidrófobo de una micela. El término "solución", tal como se usa en el presente documento, puede referirse, por ejemplo, a un contaminante en la fase acuosa, una mezcla a escala molecular de contaminante y agua, un contaminante en una interfaz micelar y un contaminante en un núcleo hidrófobo de una micela.

La movilización mínima se puede definir de la siguiente manera. El NAPL puede moverse mediante transporte coloidal si bien no se produce un movimiento masivo (macroscópico) de NAPL hacia abajo u horizontal.

El subsuelo puede incluir todos y cada uno de los materiales de debajo de la superficie del suelo, por ejemplo, aguas subterráneas, suelos, rocas, estructuras artificiales, contaminantes de origen natural o artificial, materiales de desecho o productos. Es deseable conocer la distribución de la conductividad hidráulica en el suelo y otras propiedades físicas hidrogeológicas del subsuelo, tales como el gradiente hidráulico, el espesor saturado, la heterogeneidad del suelo y el tipo de suelo a fin de determinar la contribución relativa del flujo impulsado por la densidad vertical descendente a la advección normal en el subsuelo.

El comportamiento de fase del sistema específico es controlable. Los experimentos de laboratorio han demostrado que los tensioactivos/codisolventes que permanecen preferentemente en la fase acuosa pueden aumentar drásticamente la solubilidad de los componentes del NAPL en la fase acuosa (Falta, 1998) (20). En los casos en los que el disolvente se reparte preferentemente en la fase acuosa, no se observa movilización del NAPL en la fase separada y la eliminación del NAPL se produce debido a una disolución mejorada. La solubilización tiene el beneficio adicional de aumentar la biodisponibilidad de los contaminantes y aumentar la velocidad de degradación biológica de los contaminantes.

### **Solubilización del tensioactivo, movilización del tensioactivo, y microemulsiones**

Los tensioactivos son agentes activos en la superficie. Son moléculas que tienen partes hidrófilas y partes lipófilas (Shiau y col., 1994) (21). La naturaleza anfifílica de las moléculas tensioactivas (que tienen partes cargadas positivas y partes cargadas negativas) hace que, cuando se inyectan en los acuíferos, estas se acumulen en la interfaz agua-sólido. Además, las moléculas tensioactivas pueden coagularse en agregados conocidos como micelas. Las micelas son agregados de tamaño coloidal. La concentración de tensioactivo a la cual comienza la formación de micelas se conoce como la concentración micelar crítica (CMC). La determinación de la CMC de un tensioactivo o una mezcla tensioactivo-codisolvente es un componente importante en la gestión de la recuperación con S-ISCO. La formación de micelas generalmente diferencia a los tensioactivos de las moléculas anfifílicas (por ejemplo, alcoholes) que no forman micelas y tienen una actividad superficial menor.

La adición de tensioactivo por encima de la CMC da como resultado la formación de micelas adicionales. El comportamiento de tipo Winsor describe los diferentes tipos de formación de micelas que es relevante para la recuperación de sitios con NAPL o COC sorbidos. Las micelas Winsor tipo I tienen un exterior hidrófilo (las cabezas hidrófilas están orientadas hacia el exterior del agregado) y un interior hidrófobo (las colas hidrófobas están orientadas hacia el interior del agregado). Este tipo de micelas se puede equipar a las gotas o moléculas de aceite dispersas; el interior hidrófobo de la micela actúa como un sumidero de aceite en el cual los contaminantes hidrófobos se pueden repartir. La solubilidad acuosa en escala aumentada de los compuestos orgánicos a concentraciones superiores a la CMC se denomina "solubilización". Durante la solubilización, la concentración de tensioactivo aumenta, se forman micelas adicionales y la solubilidad del contaminante continúa aumentando. La recuperación con S-ISCO® optimiza y controla las reacciones de solubilización en sitios NAPL y COC sorbidos.

Los tensioactivos Winsor tipo II son solubles en aceite y tienen un bajo equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB). Este tipo de tensioactivos se reparten en la fase oleosa y pueden formar micelas inversas. Una micela inversa tiene un interior hidrófilo y un exterior lipófilo. El fenómeno resultante es similar a gotas de agua dispersadas en la fase oleosa. Los sistemas tensioactivos intermedios entre micelas y micelas inversas pueden dar como resultado una tercera fase

(sistema Winsor tipo III) conocida como microemulsión de fase intermedia. El sistema de fase intermedia es conocido por coincidir con tensiones interfaciales (IFT) muy bajas y se puede usar para la extracción masiva (bombeo y tratamiento) de contaminantes de la saturación residual. La recuperación mejorada con tensioactivo mediante este planteamiento se denomina frecuentemente movilización. Los tensioactivos o mezclas tensioactivo-codisolvente usados y las condiciones químicas en las que se producen la solubilización y la movilización son muy diferentes. La solubilización se puede efectuar a concentraciones de tensioactivo muy bajas que pueden ser de un orden de magnitud por debajo de aquéllas a las que se produce la movilización.

Las microemulsiones son una clase especial de un sistema Winsor tipo I en el que el diámetro de gotita de la fase dispersada es muy pequeño y uniforme. Los diámetros de gotita de las microemulsiones de aceite en agua generalmente varían entre 0,01 y 0,10  $\mu\text{m}$ . (Tawitz, y col., 1998) (26). Estas microemulsiones son sistemas monofásicos, ópticamente transparentes, de baja viscosidad y termodinámicamente estables que se forman espontáneamente al contacto con un aceite o una fase NAPL. Un sistema de microemulsión diseñado adecuadamente es diluible con agua y se puede transportar a través de medios porosos mediante desplazamiento miscible. Esto contrasta con las tecnologías basadas en tensioactivos que usan microemulsiones Winsor tipo III de fase intermedia que dependen de la movilización para transportar la fase NAPL como procedimiento de desplazamiento inmiscible.

Las microemulsiones generalmente se estabilizan mediante un tensioactivo y un codisolvente. Una mezcla de agua, tensioactivo y codisolvente forma el "precursor" de la microemulsión; este "precursor" debe ser un sistema monofásico estable y de baja viscosidad. Cuando este precursor se inyecta en un medio poroso que contiene NAPL residual, el NAPL se microemulsiona y puede ser transportado a un pozo de extracción en forma de fluido monofásico de baja viscosidad. Los codisolventes adecuados son alcoholes de bajo peso molecular (propanol, butanol, pentanol, hexanol, etc.), ácidos orgánicos y aminas. Hay muchos tensioactivos que forman microemulsiones de aceite en agua en presencia de codisolventes de alcohol. Algunos de estos tensioactivos han recibido un estatus directo de aditivos alimentarios por parte de la FDA, son no tóxicos y son fácilmente biodegradables.

Cualquier tecnología de recuperación basada en tensioactivos debe utilizar tensioactivos con una eficacia óptima (es decir, pérdidas mínimas de sorción, precipitación, formación de coacervados, cristalización o cambios de fase), aceptación ambiental y biodegradabilidad. Los tensioactivos se pueden perder de una solución por adsorción sobre las fases sólidas del acuífero y por precipitación con cationes polivalentes disueltos en el agua subterránea o adsorbidos sobre sitios de intercambio catiónico. Los tensioactivos sin codisolventes a veces crean macromoléculas viscosas o cristales líquidos cuando se combinan con los contaminantes bloqueando esencialmente el flujo de fluido. Los codisolventes se pueden usar para estabilizar el sistema y evitar la formación de macromoléculas. Se ha sugerido que la separación cromatográfica de tensioactivos y codisolventes podría reducir la eficacia de la microemulsificación. Sin embargo, las observaciones experimentales en sistemas que contienen de un 10 a un 15 por ciento de saturación de NAPL residual indican que, si se producía la separación cromatográfica, su efecto sobre la microemulsificación era insignificante.

En las realizaciones descritas anteriormente, los contaminantes o compuestos químicos de interés (COC) se pueden eliminar eficazmente, debido al control conseguido por los procedimientos presentados en el presente documento sobre diversos aspectos del procedimiento de recuperación. Los tensioactivos y mezclas tensioactivo-codisolvente y los oxidantes se pueden seleccionar de modo que el oxidante se degrade prematuramente al tensioactivo, y que el tensioactivo pueda solubilizar eficazmente los COC. Por otro lado, la zona de oxidación se puede diseñar de modo que el tensioactivo se oxide rápidamente en la zona de oxidación, y los COC sean inmovilizados de este modo, de tal manera que no se difundan más allá de la zona de oxidación. El oxidante puede desplazarse a través del suelo sin reaccionar prematuramente, por lo que destruye eficazmente los COC. El control de dónde reacciona el oxidante se puede mejorar aún más mediante el uso de un antioxidante. Los componentes de la solución de tratamiento inyectada, por ejemplo, oxidante, activador y tensioactivo, se pueden eluir conjuntamente, de modo que puedan funcionar eficazmente de forma conjunta para destruir los COC. La densidad de la solución inyectada se puede controlar, de modo que el tensioactivo, el oxidante, el activador y otros componentes inyectados se desplacen hacia abajo hasta donde se encuentran los COC específicos para su destrucción. La solución de tratamiento se puede inyectar para eliminar los COC que residen en una ubicación gradiente abajo en la que no es práctico o económico inyectar una solución, por ejemplo, debajo de un edificio o vía férrea.

#### **EJEMPLO 5: RECUPERACIÓN FACILITADA**

Un tensioactivo o una mezcla de tensioactivos y codisolventes se puede aplicar simultánea o secuencialmente con un gas a un subsuelo contaminada, por ejemplo, un subsuelo contaminada con un líquido en fase no acuosa (NAPL), un líquido ligero en fase no acuosa (LNAPL), o un líquido denso en fase no acuosa (DNAPL). El gas puede proporcionar un potencial hidráulico (presión) para empujar o movilizar el contaminante hacia un pozo de extracción o recuperación. El tensioactivo y/o los codisolventes se pueden aplicar en primer lugar y luego se puede aplicar la presión del gas, o los tensioactivos y/o los codisolventes se pueden aplicar simultáneamente con la presión del gas. El gas se puede crear inyectando un líquido en un punto de inyección en un subsuelo, de modo que al contacto del líquido con materiales del subsuelo, el líquido se descompone en un gas (por ejemplo, solución de peróxido de hidrógeno que se descompone en oxígeno y agua). La fase gaseosa se puede crear presurizando una fase gaseosa en agua (u otro líquido inyectado) sobre el suelo o durante la inyección, de modo que al liberarse en el subsuelo a

presión más baja, el gas disuelto sale de la solución y forma una fase gaseosa. Como ejemplo adicional, el gas se puede inyectar en forma de gas comprimido o de fluido supercrítico. El gas incluye, por ejemplo, aire, oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono o un gas noble (inerte) o una combinación de gases. El dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) puede ser útil como gas; su uso puede servir para la doble finalidad de recuperar o extraer contaminantes de un subsuelo y secuestrar el dióxido de carbono, un gas de efecto invernadero.

Tal planteamiento de recuperación facilitada, cuando un gas inyectado en el subsuelo a presión actúa para movilizar un contaminante a fin de que fluya a un pozo de extracción, se puede combinar, por ejemplo, con cualquiera de los planteamientos identificados anteriormente en los que un contaminante, tal como un NAPL, LNAPL o DNAPL se oxida y/o se extrae de un subsuelo. En general, siempre que en este texto se describa la inyección de un oxidante, también se puede considerar que la descripción incluye el caso de la administración de un material que desprende gas, por ejemplo, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, un gas disuelto, un gas comprimido o un fluido supercrítico. El material que desprende gas, el gas disuelto, el gas comprimido o el fluido supercrítico puede ser el propio oxidante, por ejemplo, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que se descompone para formar oxígeno, o el material que desprende gas, el gas disuelto, el gas comprimido o el fluido supercrítico se pueden administrar como adyuvante a un oxidante, por ejemplo, un oxidante tal como persulfato de sodio.

Los factores que influyen en la selección de un fluido de movilización, tal como un material que desprende gas, un gas disuelto, un gas comprimido o un fluido supercrítico, para su inyección en un subsuelo a fin de promover el movimiento del contaminante hacia un pozo de extracción pueden incluir lo siguiente. Se puede considerar la solubilidad del contaminante, por ejemplo, un NAPL, LNAPL o DNAPL, en el fluido de movilización. Por ejemplo, puede ser ventajoso seleccionar un fluido de movilización, tal como un fluido supercrítico, en el que el contaminante, el tensioactivo y/o el codisolvente sean solubles. Tal fluido de movilización que solubiliza al contaminante puede eliminar al contaminante de la matriz en el subsuelo, por ejemplo, el suelo, y transportarlo a un pozo de extracción. Como alternativa, puede ser ventajoso seleccionar un fluido de movilización en el que el contaminante no sea soluble. Tal fluido de movilización que no solubiliza al contaminante puede actuar como un pistón para empujar al contaminante en una fase separada hacia un pozo de extracción. El fluido de movilización se puede seleccionar para que oxide y promueva la extracción de contaminantes y promueva, por tanto, la destrucción *in situ* del contaminante. Por ejemplo, se puede usar peróxido de hidrógeno, oxígeno disuelto en un líquido o aire comprimido como fluido de movilización. La selección de un material oxidante como fluido de movilización se puede indicar más claramente cuando el contaminante que es de principal interés se puede oxidar fácilmente, que cuando el contaminante es resistente a la oxidación.

Como alternativa, se puede seleccionar un fluido de movilización porque es abundante o debe ser desechado. Por ejemplo, si una planta de generación de energía con combustibles fósiles está ubicada cerca de un sitio contaminado, tal como el sitio de una planta de gas manufacturado (MGP), el dióxido de carbono emitido por la planta de generación de energía puede ser capturado y usado como fluido de movilización para conducir al contaminante de un subsuelo, por ejemplo, NAPL, LNAPL o DNAPL asociados al sitio MGP, hacia pozos de extracción. Tal uso del dióxido de carbono como fluido de movilización también puede permitir el secuestro subterráneo de dióxido de carbono, un gas de efecto invernadero. La geología del subsuelo en el que reside el contaminante puede influir en la selección del fluido de movilización. Por ejemplo, si existen muchos canales desde el subsuelo a la superficie, de manera que el gas inyectado en el subsuelo migre rápidamente a la superficie y escape a la atmósfera, y se considera importante secuestrar dióxido de carbono durante largos periodos de tiempo, esto puede contraindicar el uso del dióxido de carbono para movilizar contaminantes del subsuelo hacia un pozo de extracción.

Ejemplos de otros gases que pueden ser liberados por un material inyectado o por reacción de un material inyectado con un contaminante, que se pueden disolver en un líquido inyectado con el fluido de inyección, y/o que se pueden introducir como un fluido supercrítico o gas comprimido incluyen nitrógeno, aire, un gas inerte tal como helio o argón y otros gases.

Se puede seleccionar un fluido de movilización, porque un tensioactivo y/o un codisolvente que se ha de administrar son solubles en el fluido de movilización. Por ejemplo, se puede seleccionar un gas disuelto como fluido de movilización, porque el tensioactivo y/o el codisolvente también son solubles en el líquido en el que está disuelto el gas. A modo de otro ejemplo, se puede seleccionar un fluido supercrítico como fluido de movilización, porque el contaminante, el tensioactivo y/o el codisolvente son solubles en el fluido supercrítico a presiones y temperaturas del subsuelo que se va a recuperar. En algunos casos, el diseño del procedimiento de recuperación puede incluir ajustar una o más propiedades del fluido supercrítico, tales como la capacidad de disolver contaminantes, tensioactivos y/o codisolventes, por ejemplo, mediante la selección de la presión y/o la temperatura impuestas al fluido supercrítico en el subsuelo, para que sean óptimos para el procedimiento de recuperación. Por otro lado, si, por ejemplo, las temperaturas y presiones en una parte del subsuelo son tales que un fluido supercrítico pase al estado de gas y el tensioactivo y/o el codisolvente salgan de la solución, el uso del fluido supercrítico como fluido de movilización, o como único fluido que se ha de introducir, puede estar contraindicado. En otros casos, puede ser aceptable o incluso deseable que el fluido de movilización esté en un estado, por ejemplo, un estado supercrítico, en una región de un subsuelo, y en otro estado, por ejemplo, un estado gaseoso, en otra región del subsuelo. Por ejemplo, si el contaminante en el subsuelo se localiza inicialmente adyacente al agua, tal como si el contaminante es un LNAPL que se encuentra sobre un charco de agua o un DNAPL que se encuentra debajo de un charco de agua, el

procedimiento de recuperación se puede diseñar de modo que el fluido de movilización esté en un estado supercrítico entre el pozo de inyección y el contaminante, de modo que el fluido de movilización transporte el tensioactivo y/o el codisolvente solubilizado hacia el contaminante, pero que entre donde el contaminante está inicialmente localizado y el pozo de extracción, el fluido de movilización cambie de un estado supercrítico a gaseoso.

5 El cambio a un estado de gas puede ser aceptable porque el conjunto de agua puede actuar para solubilizar al tensioactivo y/o al codisolvente así como, por ejemplo, emulsionar al contaminante. La viscosidad del contaminante emulsionado puede ser menor que la viscosidad del contaminante solo, de modo que el contaminante es transportado más rápidamente hacia el pozo de extracción.

10 La colocación de pozos de inyección y/o pozos de extracción puede verse influida por la selección de un fluido de movilización, por ejemplo, un material que desprende gas, un gas disuelto, un gas comprimido o un fluido supercrítico. Por ejemplo, si un fluido supercrítico sirve como fluido de movilización, los pozos de inyección y de extracción pueden colocarse de modo que al desplazarse de los pozos de inyección a los pozos de extracción, el fluido supercrítico experimente presiones y temperaturas tales que un tensioactivo y/o codisolvente que se han de inyectar con el fluido supercrítico permanezcan en solución en el fluido supercrítico.

15 La composición de una enmienda líquida de tensioactivo y/o codisolvente para inyección en un subsuelo puede incluir un tensioactivo natural o un tensioactivo derivado de un producto natural, tal como un aceite vegetal o un extracto de planta. Las mezclas de estos tensioactivos naturales o tensioactivos derivados de productos naturales se pueden elegir para emulsionar mejor el contaminante subsuperficial, por ejemplo, NAPL, LNAPL o DNAPL, de modo que se forme una emulsión de fase móvil con propiedades muy diferentes del contaminante de origen. La elección de tensioactivos y/o codisolventes puede basarse en el ensayo del contaminante de origen. Por ejemplo, se puede seleccionar una mezcla de tensioactivo y/o codisolvente para producir una baja tensión interfacial que permita la formación de sistemas Winsor tipo I, Winsor tipo II o Winsor tipo III. Una formación preferente de microemulsiones es formar microemulsiones Winsor tipo III o microemulsiones Winsor tipo I. Frecuentemente, el disolvente natural preferente, tal como los derivados de plantas, es generalmente biodegradable, incluyendo terpenos. Los terpenos son productos naturales extraídos de plantas de coníferas y cítricos, así como de muchas otras especies productoras de aceites esenciales. La combinación de codisolvente y tensioactivos mejora la formación de microemulsiones a partir de un contaminante, por ejemplo, un NAPL, LNAPL o DNAPL. La elección específica de los codisolventes naturales y la relación entre el codisolvente y el tensioactivo se pueden basar en ensayos de laboratorio realizadas sobre el contaminante que se va a emulsionar. Todos los tensioactivos naturales anteriores, tensioactivos derivados de aceites naturales y codisolventes naturales se pueden combinar en formulaciones para formar macroemulsiones y microemulsiones no tóxicas o de baja toxicidad o con contaminantes que mejoran su recuperación y, por tanto, la eliminación de un subsuelo contaminada. Una vez emulsionado, se forma el sistema contaminante-tensioactivo-codisolvente, de modo que el contaminante pueda llegar a movilizarse en el subsuelo.

35 Las composiciones para su uso como enmiendas líquidas de tensioactivo y/o codisolvente para inyección subsuperficial pueden incluir tensioactivos y codisolventes biodegradables naturales. Los tensioactivos biodegradables naturales pueden incluir los que son producidos naturalmente, como el extracto de yuca, extracto de saponaria y otras plantas naturales que producen saponinas, tales como castaños de indias (*Aesculus*), hiedra trepadora (*Hedera*), guisantes (*Pisum*), primula (*Primula*), madera de Panamá (*Quillaja*), saponaria común (*Saponaria*), remolacha azucarera (*Beta*) y datilero del desierto (*Balanites aegyptiaca*). Muchos tensioactivos derivados de aceites vegetales naturales son conocidos por exhibir un excelente poder tensioactivo y son biodegradables y no se degradan en compuestos intermedios más tóxicos.

45 Ejemplos de tensioactivos y/o codisolventes que se pueden usar incluyen terpenos, terpenos derivados de cítricos, limoneno, d-limoneno, aceite de ricino, aceite de coca, aceite de coco, aceite de soja, aceite de sebo, aceite de semilla de algodón y un aceite vegetal de origen natural. Por ejemplo, adicional o alternativamente, el tensioactivo puede comprender Citrus Burst 1, Citrus Burst 2, Citrus Burst 3 o E-Z Mulse. Por ejemplo, el tensioactivo y/o el codisolvente pueden ser un tensioactivo no iónico, tal como aceite de soja etoxilado, aceite de ricino etoxilado, ácido graso de coco etoxilado y ácido graso de coco etoxilado amidificado. Por ejemplo, el tensioactivo y/o el codisolvente pueden ser ALFOTERRA 53, ALFOTERRA 123-8S, ALFOTERRA 145-8S, ALFOTERRA L167-7S, ETHOX HCO-5, ETHOX HCO-25, ETHOX CO-5, ETHOX CO-40, ETHOX ML-5, ETHAL LA-4, AG-6202, AG-6206, ETHOX CO-36, ETHOX CO-81, ETHOX CO-25, ETHOX TO-16, ETHSORBOX L-20, ETHOX MO-14, S-MAZ 80K, T-MAZ 60 K 60, TERGITOL L-64, DOWFAX 8390, ALFOTERRA L167-4S, ALFOTERRA L123-4S y ALFOTERRA L145-4S.

55 Por ejemplo, el tensioactivo puede comprender una mezcla tensioactivo/codisolvente, en cuyo caso, el codisolvente puede estar compuesto de dilimnona, terpinoides, alcoholes o disolventes basados en plantas. Por ejemplo, una composición de tensioactivo y codisolvente puede incluir al menos un terpeno de cítricos y al menos un tensioactivo. Un terpeno de cítricos puede ser, por ejemplo, N.º CAS 94266-47-4, extracto de cáscaras de cítricos (citrus spp.), extracto de cítricos, extracto de cáscara de Curaçao (*Citrus aurantium* L.), N.º EINECS 304-454-3, N.º FEMA 2318, o N.º FEMA 2344. Un tensioactivo puede ser un tensioactivo no iónico. Por ejemplo, un tensioactivo puede ser un aceite de ricino etoxilado, un ácido graso de coco etoxilado o un ácido graso de coco etoxilado amidificado. Un aceite de ricino etoxilado puede incluir, por ejemplo, un aceite de ricino de polioxietileno (20), N.º CAS 61791-12-6, aceite de ricino PEG (polietilenglicol)-10, aceite de ricino PEG-20, aceite de ricino PEG-3, aceite de ricino PEG-40, aceite de ricino PEG-50, aceite de ricino PEG-60, aceite de ricino POE (polioxietileno) (10), aceite de ricino POE (20), aceite de ricino POE (20) (éter, éster), aceite de ricino POE (3), aceite de ricino POE (40), aceite de ricino POE

(50), aceite de ricino POE (60), o aceite de ricino polioxietileno (20) (éter, éster). Un ácido graso de coco etoxilado puede incluir, por ejemplo, N.º CAS 39287-84-8, N.º CAS 61791-29-5, N.º CAS 68921-12-0, N.º CAS 8051-46-5, N.º CAS 8051-92-1, ácido graso de coco etoxilado, éster de polietilenglicol de ácido graso de coco, ácido de aceite de coco etoxilado, monoéster de polietilenglicol de ácido graso de aceite de coco, ácido graso de coco etoxilado, cocoato de PEG-15, cocoato de PEG-5, cocoato de PEG-8, monococoato de polietilenglicol (15), monococoato de polietilenglicol (5), monococoato de polietilenglicol 400, éster monococo de polietilenglicol, monocononato de polietilenglicol, éster de ácido graso de aceite monococo de polietilenglicol, monococoato de polioxietileno (15), monococoato de polioxietileno (5) o monococoato de polioxietileno (8). Un ácido graso de coco etoxilado amidificado puede incluir, por ejemplo, N.º CAS 61791-08-0, productos de reacción etoxilados de ácidos grasos de coco con etanolamina, cocamida PEG-11, cocamida PEG-20, cocamida PEG-3, cocamida PEG-5, cocamida PEG-6, cocamida PEG-7, amida de coco polietilenglicol (11), amida de coco polietilenglicol (3), amida de coco polietilenglicol (5), amida de coco polietilenglicol (7), amida de coco polietilenglicol 1000, amida de coco polietilenglicol 300, amida de coco polioxietileno (11), amida de coco polioxietileno (20), amida de coco polioxietileno (3), amida de coco polioxietileno (5), amida de coco polioxietileno (6) o amida de coco polioxietileno (7).

Ejemplos de tensioactivos derivados de aceites vegetales naturales son aceites de coca etoxilados, aceites de coco, aceites de soja, aceites de ricino, aceites de maíz y aceites de palma. Un tensioactivo y/o codisolvente puede derivarse de un extracto de planta o un extracto de planta biodegradable. Muchos de estos aceites vegetales naturales son GRAS (generalmente reconocidos como seguros) según la FDA de Estados Unidos. La adición de biopolímeros a la mezcla tensioactivo-codisolvente se puede usar para espesar la emulsión a fin de mejorar los esfuerzos de recuperación de los hidrocarburos. Los biopolímeros pueden ser útiles para aumentar la viscosidad de la emulsión permitiendo que el contaminante emulsionado, tal como NAPL, LNAPL o DNAPL emulsionado, sea empujado a un pozo de extracción con un inyector líquido a granel de bajo coste tal como una solución de salmuera o agua. Análogamente, la microemulsión puede ir seguida de una inyección de un biopolímero para proteger la microemulsión del inyector líquido a granel usado para empujar la microemulsión hacia un pozo de extracción. La adición de un oxidante químico, tal como el peróxido de hidrógeno y/o el persulfato de sodio, puede mejorar la extracción del contaminante mediante la acumulación de presión (por ejemplo, oxígeno y CO<sub>2</sub> en el caso del peróxido y CO<sub>2</sub> en el caso del persulfato). Adicionalmente, los oxidantes se pueden usar para tratar previamente un subsuelo contaminado a fin de acondicionar el contaminante, por ejemplo, un NAPL, LNAPL o DNAPL, para hacer que el contaminante sea más susceptible a la emulsificación y/o al transporte. Se pueden añadir enmiendas minerales para optimizar la emulsificación y/o el transporte de un contaminante. Las enmiendas minerales incluyen sales, tales como cloruro de sodio (NaCl), bases, tales como hidróxido de sodio (NaOH) y ácidos. La adición de NaCl puede ser particularmente útil en condiciones de baja salinidad, en las que la desestabilización de los coloides de arcilla, que puede influir en la recuperación o extracción eficaz y efectiva de contaminantes, se puede facilitar mediante la adición de sal. La adición de ácidos y bases también se puede usar en condiciones en las que es deseable la desestabilización de los coloides de arcilla. Finalmente, se puede aportar calor para disminuir inicialmente la viscosidad de un contaminante viscoso, como el alquitrán de hulla, a fin de mejorar la formación de la emulsión.

La composición que usa tensioactivos naturales y mezclas de tensioactivos naturales, biopolímeros naturales, codisolventes naturales para extraer contaminantes de un subsuelo es nueva y no se ha practicado en el pasado. La combinación de mezclas de tensioactivos naturales, biopolímeros naturales, codisolventes naturales con oxidantes químicos para acondicionar el contaminante antes del tratamiento con tensioactivos naturales, biopolímeros naturales o codisolventes naturales es nueva. El uso de sales, ácidos y bases con tensioactivos naturales, biopolímeros naturales, codisolventes naturales y oxidantes es nuevo. Estos procedimientos permiten el uso de recursos renovables para extraer contaminantes de los subsuelos en las que los contaminantes no podrían ser recuperados de otra manera.

En una realización, el fluido de inyección para inyección en un punto de inyección, por ejemplo, y en un pozo de inyección, en el subsuelo de un sitio contaminado incluye peróxido de hidrógeno. Cuando el fluido de inyección sale del pozo de inyección y se desplaza a través del subsuelo, puede descomponerse y liberar oxígeno y agua. El gas oxígeno liberado proporciona una presión que puede movilizar al contaminante y desplazarlo a un pozo de extracción, estando el pozo de extracción a una presión más baja, por ejemplo, a presión atmosférica. El gas oxígeno liberado también puede reaccionar con el contaminante y oxidarlo. El contaminante puede ser oxidado por completo por el oxígeno, por ejemplo, un contaminante de hidrocarburo puede ser oxidado a dióxido de carbono y agua, haciéndolo inocuo. Como alternativa, el contaminante puede ser parcialmente oxidado por el oxígeno, a fin de reducir el peso molecular del contaminante. Una reducción del peso molecular del contaminante puede reducir su viscosidad y promover así el flujo del contaminante hacia un pozo de extracción. Una reducción en el peso molecular del contaminante también puede hacer que el contaminante sea más susceptible a otros procedimientos de degradación, por ejemplo, otra etapa de oxidación por el gas oxígeno u otro oxidante, o de degradación microbiana. Como alternativa, la oxidación parcial del contaminante, incluso si no reduce sustancialmente el peso molecular del contaminante, puede cambiar el contaminante a una forma química que sea más susceptible a otros procedimientos de degradación, por ejemplo, otra etapa de oxidación por el gas oxígeno u otro oxidante, o de degradación microbiana. El peróxido de hidrógeno también puede oxidar al contaminante directamente, antes de la liberación de gas oxígeno. Otros oxidantes que se descomponen para liberar gas oxígeno o que oxidan el contaminante directamente, tal como el ozono, un persulfato, persulfato de sodio o un percarbonato, se pueden usar junto con el

peróxido de hidrógeno o en su lugar. La reacción del oxígeno liberado con el contaminante puede producir dióxido de carbono. Este dióxido de carbono también puede servir para proporcionar presión que conduzca al contaminante a un pozo de extracción.

5 La descomposición del peróxido de hidrógeno (y/u otro oxidante), así como la oxidación del contaminante por el oxígeno liberado y/o peróxido de hidrógeno (y/u otro oxidante) pueden liberar calor. Este calor puede actuar para aumentar la temperatura del contaminante. El aumento de la temperatura del contaminante puede tener un efecto de retroalimentación sobre la reacción o reacciones de oxidación y aumentar adicionalmente la velocidad de oxidación. El aumento de la temperatura del contaminante también puede disminuir la viscosidad del contaminante, de modo que el contaminante fluya a una mayor velocidad volumétrica hacia un pozo de extracción.

10 En el pozo de extracción, el contaminante se puede eliminar hacia la superficie. La eliminación del contaminante en la superficie se puede efectuar, por ejemplo, mediante la presión del gas en el subsuelo, por ejemplo, del oxígeno liberado a partir del peróxido de hidrógeno u otro oxidante o dióxido de carbono formado a partir de la oxidación del contaminante. La eliminación del contaminante a la superficie se puede efectuar aplicando un vacío parcial o total al pozo de extracción, para promover el movimiento del contaminante hacia la superficie. La eliminación del  
15 contaminante a la superficie se puede efectuar bombeando el contaminante fuera del pozo de extracción, por ejemplo, con una bomba que se encuentra en el fondo o en otro punto del pozo de extracción.

La inyección del fluido de inyección y la extracción del contaminante pueden transcurrir secuencialmente. Por ejemplo, un fluido de movilización, tal como peróxido de hidrógeno, un gas disuelto en un líquido, un gas comprimido o un fluido supercrítico, se puede inyectar en el subsuelo en un punto de inyección, tal como un pozo de inyección,  
20 en una primera etapa. Después de la inyección, la presión impuesta por el gas inyectado o liberado en el subsuelo se puede liberar en el punto de inyección, de modo que el contaminante, así como el fluido de movilización residual, se puedan eliminar hacia la superficie a través del pozo de inyección de muestra, que ahora puede servir como pozo de extracción.

Como alternativa, la inyección del fluido de inyección y la extracción del contaminante pueden transcurrir  
25 simultáneamente. Por ejemplo, el fluido de inyección se puede inyectar en el subsuelo a través de un pozo de inyección, y el contaminante se puede eliminar a través de un pozo de extracción separado. Como alternativa, se puede usar un único pozo para introducir el fluido de inyección y eliminar el contaminante. Por ejemplo, se puede incluir en el pozo una tubería, a través de la cual se puede introducir el fluido de inyección, de modo que el fluido de inyección se libere en el subsuelo a una profundidad predeterminada en el pozo. Otra tubería, a través de la cual se  
30 puede eliminar el contaminante del subsuelo hacia la superficie, se puede incluir también en el pozo. Por ejemplo, la tubería para la eliminación de contaminantes puede tener una entrada a una profundidad predeterminada, por ejemplo, por debajo de la profundidad a la que se libera el fluido de inyección y por debajo del nivel de un líquido contaminante, por ejemplo, un NAPL, LNAPL o DNAPL, que se ha de eliminar. Por tanto, el gas liberado a partir del fluido de inyección puede imponer una presión que actúa sobre el líquido contaminante y conduce a la superficie (o  
35 lo ayuda a moverse a la superficie) al contaminante a través de la tubería para eliminar el contaminante.

El diseño de un procedimiento para recuperar un subsuelo contaminada puede verse influido, por ejemplo, por la distribución del contaminante, la geología del sitio y por factores económicos. Por ejemplo, cuando un contaminante líquido se agrupa en un volumen limitado del subsuelo, se puede lograr una recuperación suficiente usando un solo pozo e inyectando, secuencialmente o simultáneamente, el fluido de inyección y eliminando el contaminante. Tal  
40 diseño puede ser económico ya que solo se debe cavar un pozo. Como alternativa, si el contaminante se distribuye en un gran volumen del subsuelo, puede ser necesario excavar al menos un pozo de inyección y al menos un pozo de extracción e inyectar simultáneamente el fluido de inyección y eliminar el contaminante para efectuar una recuperación suficiente del subsuelo.

Se puede inyectar un tensioactivo y/o un codisolvente en el subsuelo antes de la inyección de un fluido de inyección que comprende peróxido de hidrógeno y/u otro oxidante. Como alternativa, se puede inyectar un tensioactivo y/o un codisolvente en el subsuelo simultáneamente con la inyección de un fluido de inyección que comprende peróxido de hidrógeno y/u otro oxidante. El diseño del procedimiento de recuperación puede aconsejar si el tensioactivo y/o el codisolvente se inyectan antes o simultáneamente con un fluido de inyección que comprende peróxido de hidrógeno y/u otro oxidante. Por ejemplo, si el fluido de inyección es capaz de solubilizar al tensioactivo y/o al codisolvente, por  
45 ejemplo, si el fluido de inyección es un líquido en el que está disuelto un gas o es un fluido supercrítico, entonces el fluido de inyección y el tensioactivo y/o el codisolvente se pueden inyectar simultáneamente. Como alternativa, si el fluido de inyección o de movilización no puede solubilizar al tensioactivo y/o al codisolvente, por ejemplo, si el fluido de inyección o de movilización es un gas comprimido, entonces el tensioactivo y/o el codisolvente se pueden inyectar primero, por ejemplo, como una solución acuosa, y después se puede inyectar el fluido de inyección o de  
50 movilización. Por ejemplo, de esta manera, el fluido de inyección o de movilización puede estar en una fase separada del contaminante, tensioactivo y/o codisolvente, y puede actuar como un pistón para conducir al contaminante hacia un pozo de extracción.

- Antes, durante y después de la inyección de fluido de inyección y la eliminación de contaminantes, se puede controlar el subsuelo para garantizar que el procedimiento de recuperación transcurra satisfactoriamente. Por ejemplo, la concentración y/o la distribución espacial del peróxido de hidrógeno, otro oxidante, un tensioactivo y/o un codisolvente que se han inyectado en el subsuelo se pueden controlar de forma continua, periódica o esporádica, por ejemplo, para garantizar que el hidrógeno el peróxido, otro oxidante, un tensioactivo y/o un codisolvente se transportan a regiones del subsuelo en las que pueden promover la oxidación del contaminante y la movilización del contaminante hacia un pozo de extracción. Por ejemplo, la concentración y/o distribución espacial del contaminante, uno o más componentes del contaminante, el producto de oxidación del contaminante y/o uno o más componentes del producto de oxidación del contaminante se pueden controlar de manera continua, periódica o esporádica. Por ejemplo, dicho control puede garantizar que el contaminante está siendo destruido por oxidación, modificado por oxidación, de modo que es más susceptible a la degradación, por ejemplo, mediante un procedimiento químico o microbiano, está siendo movilizado hacia un pozo de extracción y/o no está siendo movilizado hacia una región en la que el contaminante puede tener un impacto más nocivo, por ejemplo, debajo de un área residencial, que la región en la que se localizó el contaminante antes de iniciar la recuperación.
- Se presentan tensioactivos, codisolventes y oxidantes adicionales en la solicitud internacional PCT publicada con el número WO2007/126779, que se incorpora en el presente documento por referencia. El tensioactivo y/o el codisolvente pueden ser cualquier combinación de los compuestos anteriores. El oxidante puede ser cualquier combinación de los compuestos anteriores.

### Experimentos

- En diversas columnas que se discuten en los ejemplos siguientes, se usó un DNAPL (líquido denso en fase no acuosa) de una MGP (planta de gas manufacturado), es decir, un residuo de alquitrán generado como residuo en sitios de la MGP, como contaminante para evaluar la capacidad de diversos fluidos para extraer contaminantes. El DNAPL de una MGP tiene una consistencia similar a la del betún encontrado en las arenas bituminosas.

- En general, el desarrollo y el diseño de un procedimiento para la recuperación o extracción de un contaminante de un subsuelo, tal como un sitio contaminado de NAPL, LNAPL o DNAPL, puede hacer uso de muestras reales del subsuelo contaminada que va a ser recuperada, por ejemplo, un testigo de sondeo, y/o puede hacer uso de muestras simuladas o análogas. Por ejemplo, una muestra simulada o análoga se puede formar mezclando una arena similar a la presente en el subsuelo del sitio contaminado con un contaminante, por ejemplo, un NAPL, LNAPL o DNAPL, similar al presente en el sitio de interés en proporciones representativas de las encontradas en el subsuelo del sitio contaminado de interés. La muestra real, simulada o análoga se puede ensayar después en regímenes de exposición a fluidos de inyección o de movilización que tienen varias concentraciones de peróxido de hidrógeno y/u otros oxidantes, con gas liberado a partir de la descomposición de un material añadido (inyectado) o de la reacción de un material añadido (inyectado) con el contaminante, y/o con el gas disuelto en un fluido de inyección, o con gas en forma de un fluido supercrítico o gas comprimido. Se pueden variar condiciones tales como la temperatura, la presión y el caudal del fluido de inyección o de movilización y se pueden observar resultados tales como la tasa de movilización del contaminante bajo estas diversas condiciones. Los resultados obtenidos con tales ensayos o experimentos se pueden comparar al seleccionar un conjunto óptimo de condiciones para reducir la concentración del contaminante en el sitio del subsuelo.

- En una realización, se puede proporcionar un kit para reducir la concentración de un contaminante en un sitio de un subsuelo. El kit puede incluir un sistema de inyección de un fluido de inyección o de movilización, que puede incluir, por ejemplo, un depósito para el fluido de inyección o de movilización, y una tubería para transportar el fluido de inyección o de movilización hasta una profundidad predeterminada en un pozo de inyección. El kit puede incluir un sistema de extracción de contaminantes, que puede incluir, por ejemplo, un tanque de almacenamiento u otra instalación de evacuación del contaminante extraído y tuberías para eliminar el contaminante desde el subsuelo a la superficie y al tanque de almacenamiento u otra instalación de evacuación a través de un pozo de extracción. El kit puede incluir un fluido de inyección que incluye peróxido de hidrógeno y/u otro oxidante, un líquido y un gas disuelto, un gas comprimido y/o un fluido supercrítico. El fluido de inyección puede incluir un tensioactivo y/o un codisolvente.

#### Experimento 1

- Para medir el efecto en los hidrocarburos totales de petróleo (TPH) del suelo de VeruSOL-3, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, calor y aire con nitrógeno, se preparó un experimento tal como sigue. Se prepararon diez columnas, teniendo cada columna una longitud de 30 cm y un diámetro de 5 cm. Todas las columnas se enriquecieron con 8 g de DNAPL (líquido denso en fase no acuosa) de una MGP (planta de gas manufacturado), y se indujo un caudal de aproximadamente 5 ml/min. Las columnas también contenían cantidades variables de VeruSOL-3, agua desionizada, peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), hierro quelado con ácido nitriloacético (Fe(NTA)), bicarbonato de sodio (NaHCO<sub>3</sub>), arenas bituminosas y/o aire con nitrógeno, tal como se indica en el eje x del gráfico de la **Figura 20a**. La **Figura 20a** muestra que las columnas con una mezcla de VeruSOL-3, peróxido de hidrógeno y Fe(NTA) o NaHCO<sub>3</sub> tienen las concentraciones finales más bajas de TPH del suelo. El VeruSOL-3 incluye terpenos de cítricos y tensioactivos derivados de plantas.

Una comparación de cada una de estas configuraciones experimentales frente a un control está disponible en las **Figuras 20b-20k**. Cabe señalar que las fotos de las **Figuras 20b-20k** se tomaron después de permitir que el

experimento se llevara a cabo durante diferentes periodos de tiempo en cada experimento.

#### Experimento 2

5 Para medir los efectos del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y el NaHCO<sub>3</sub> sobre el desplazamiento del contaminante, por ejemplo, NAPL, LNAPL, o DNAPL, se preparó un experimento tal como sigue y tal como se muestra en la **Figura 21a**. Se colocaron 950 g de arena y 8 g de DNAPL (MPG) en cada una de cuatro columnas de 30 cm de longitud, 5 cm de diámetro y 589 ml de volumen. Se añadieron cantidades variables de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y NaHCO<sub>3</sub> a cada columna, junto con 10 g/l de VeruSOL. Se indujo un caudal de 0,5 ml/min. Las **Figuras 21b-21f** son fotos de la configuración experimental a diferentes intervalos de tiempo en el transcurso de 54 horas. La **figura 21f** muestra que después de 54 horas de realización del experimento, no quedó DNAPL en ninguna de las columnas que contenían H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, VeruSOL y NaHCO<sub>3</sub>.

#### Experimento 3

15 Para medir la eficacia del VeruSOL sobre el desplazamiento de un contaminante, tal como NAPL, LNAPL, o DNAPL, se preparó un experimento tal como sigue y tal como se muestra en la **Figura 22a**. Al igual que en el Ejemplo 2, se prepararon columnas que contenían arena y DNAPL (MPG). Cada columna contenía también un 8 % de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y Fe-NTA (250 mg/l como Fe (hierro)), y tenía un caudal de 0,5 ml/min. La columna 2 tenía 10 g/l de VeruSOL añadido a la misma, mientras que la columna 1 no tenía VeruSOL añadido. Las **Figuras 22b-22f** son fotos de la configuración experimental a diferentes intervalos de tiempo en el transcurso de 24 horas. La **figura 22f** muestra que tras 24 horas de realización del experimento, hubo mayor desplazamiento del DNAPL en la columna 2.

#### **EJEMPLO 6: Recuperación de producto mejorada con tensioactivo (SEPR®)**

20 Los procedimientos de Recuperación de producto mejorada con tensioactivo (SEPR®) y de Oxidación química *in situ* mejorada con tensioactivo (S-ISCO®) de VeruTEK se pueden implementar de forma rentable y segura para extraer y destruir contaminantes del suelo, tales como contaminantes de aceite hidráulico. Se llevaron a cabo diversos ensayos de laboratorio para desarrollar los procedimientos SEPR® y S-ISCO®.

25 Los procedimientos de tratamiento SEPR® y S-ISCO® se pueden aplicar secuencialmente para recuperar un sitio contaminado. Por ejemplo, el procedimiento SEPR® se puede aplicar en primer lugar para reducir la cantidad de contaminante en el sitio, por ejemplo, en un subsuelo contaminada. Al extraer el contaminante, se disminuye la cantidad de oxidante y de tensioactivo y/o codisolvente que se debe usar, lo que puede conllevar una disminución del coste total de recuperación. En algunos casos, el contaminante extraído se puede reciclar o procesar de otro modo para dar un producto útil, que se puede usar o vender, mejorando aún más la economía de la recuperación del sitio. El procedimiento S-ISCO® se puede aplicar para disminuir, por ejemplo, para destruir la pequeña cantidad de contaminante que queda en el sitio, que puede ser difícil de extraer, por ejemplo, porque el contaminante está adherido a las partículas del suelo. La aplicación de los procedimientos SEPR® y S-ISCO® conjuntamente puede dar como resultado la eliminación del 99 % de los contaminantes de un sitio, por ejemplo, un subsuelo.

35 De la inspección visual del suelo recibido del sitio, el LNAPL parecía estar disperso por el suelo en pequeños lentejones de aceite. Se comunicaron espesores de producto significativos (~ 304,8 cm como máximo) durante un periodo de varios años, y debido a la viscosidad del aceite, los esfuerzos de recuperación de productos convencionales son ineficaces. Los suelos recibidos del sitio fueron homogeneizados y analizados para determinar los compuestos orgánicos volátiles (VOC) (Procedimiento EPA 8260B), compuestos orgánicos semivolátiles (SVOC) (Procedimiento EPA 8270C), bifenilos policlorados (PCB) (Procedimiento EPA 8082) y TPH (Procedimiento EPA 8100-Modificado).

40 Al desarrollar procedimientos SEPR® y S-ISCO® para la aplicación a un sitio contaminado, se pueden realizar ensayos de emulsificación para la selección inicial a fin de elegir y/o desarrollar tensioactivos y/o codisolventes óptimos adecuados para emulsionar el contaminante. Se seleccionaron docenas de tensioactivos basados en plantas, o derivados de las mismas, y mezclas tensioactivo-codisolvente, para un estudio motivado por el interés en recuperar un sitio en el que el suelo estaba contaminado con aceite hidráulico (en el presente documento, el "sitio"). Los resultados de la selección mediante ensayos de emulsificación se presentan en la **Tabla 6**. En estos ensayos de emulsificación se mezclaron 90 g de LNAPL, una cantidad definida de tensioactivo y agua para obtener un peso de solución total de 450 g. Los ensayos se realizaron en matraces de vidrio de 500 ml y se mezclaron continuamente en una mesa agitadora a 120 r.p.m. durante 72 horas. Después de mezclar, las muestras se retiraron de la mesa agitadora y se fotografiaron a intervalos de tiempo para evaluar la estabilización de las emulsiones. Debido a que es deseable para la desestabilización de la emulsión de LNAPL facilitar la separación de las emulsiones extraídas, estos ensayos incluyen un registro fotográfico de los resultados, además de los análisis finales de la fase sobrenadante a fin de evaluar la solubilización real. Además, se realizaron análisis de medición de la tensión interfacial (IFT) y del tamaño de partículas coloidales en varias de las muestras.

55 Para los ensayos realizados, cuyas condiciones se muestran en la **Tabla 6**, las muestras se colocaron en una mesa agitadora ajustada a 120 r.p.m. durante 72 horas. Se usó TPH interno - GRO/DRO (orgánicos fracción gasolina / orgánicos fracción diésel) del laboratorio en el sitio. Los parámetros de calidad del agua (WQP) se obtuvieron a partir de mediciones de la IFT (tensión interfacial) y de un dispositivo Zeta Sizer, y las mediciones se registraron al término

de las 72 horas. La masa total de la solución para cada muestra fue de 450 g. La cantidad de LNAPL para cada muestra fue de 90 g. La concentración de NaCl fue de 50 g/l para cada muestra. Los contaminantes de interés (COC) fueron los TPH. La documentación fotográfica se llevó a cabo al comienzo y al final de un periodo de 72 horas.

5

**Tabla 6. Ensayos de emulsificación del LNAPL**

Tarea	Condiciones de ensayo <sup>1</sup>	Tensioactivo	Volumen de agua desionizada (g)	Medios de reacción	Tensioactivo (g)	Relación LNAPL/Tensioactivo
5-A1	Control acuoso	NINGUNO	450	Agua desionizada	0	∞
5-A2	Emulsificación	VeruSOL-9®	350	Agua dosificada con tensioactivo	9	10
5-A3	Emulsificación	VeruSOL-9®	356	Agua dosificada con tensioactivo	23	4
5-A4	Emulsificación	VeruSOL-9®	358	Agua dosificada con tensioactivo	45	2
5-A5	Control acuoso	NINGUNO	450	Agua desionizada	0	∞
5-A6	Emulsificación	VeruSOL-10®	350	Agua dosificada con tensioactivo	9	10
5-A7	Emulsificación	VeruSOL-10®	356	Agua dosificada con tensioactivo	23	4
5-A8	Emulsificación	VeruSOL-10®	358	Agua dosificada con tensioactivo	45	2

A partir de los ensayos de selección de emulsificación, se encontró que eran adecuados el VeruSOL-3®, el VeruSOL-9®, y el VeruSOL-10®. Estos tensioactivos basados en plantas son mezclas registradas por VeruTEK y generalmente reconocidas como seguras (GRAS) por la FDA de Estados Unidos. Tanto el VeruSOL-9® como el VeruSOL-10® fueron capaces de una emulsificación casi completa del aceite hidráulico, aunque también fueron capaces de separarse en una fase oleosa y un sobrenadante con bajas concentraciones de hidrocarburos totales de petróleo (TPH) en el sobrenadante. La propiedad de la emulsificación del aceite con la posterior desestabilización de la emulsificación puede ser útil para realizar la extracción mediante el procedimiento SEPR®.

10

Un objetivo de los ensayos de dosificación de laboratorio es evaluar el grado de destrucción de los contaminantes de petróleo pesado/aceite hidráulico (COC) en el agua subterránea y el suelo del sitio utilizando mecanismos de reacción basados en compuestos químicos. El estudio de dosificación de laboratorio se puede utilizar para optimizar la degradación de los COC de los fluidos hidráulicos en los suelos del sitio y el agua subterránea contaminadas con las tecnologías de VeruTEK.

15

Con el fin de evaluar los procedimientos S-ISCO® y SEPR®, se llevaron a cabo dos conjuntos de ensayos de columna de suelo. Para el primer grupo de ensayos (fase I), se dispuso suelo del sitio homogeneizado en tres columnas: 1) Una columna de control con agua desionizada solamente que pasa a través de la columna; 2) Una columna SEPR® en la que se hizo pasar simultáneamente una solución de peróxido de hidrógeno al 4 % y 10 g/l de VeruSOL-3® a través de la columna; y 3) una columna S-ISCO® en la que se hizo pasar simultáneamente una solución de persulfato activado (100 g/l de persulfato sódico con 350 mg/l de Fe-EDTA como Fe) más 10 g/l de VeruSOL-3® a través de la columna. Las condiciones experimentales para estas columnas se presentan en la **Tabla**

20

25

7.

Para los ensayos llevados a cabo, cuyas condiciones se muestran en la Tabla 7, se empaquetaron las columnas de suelo con suelo del sitio contaminado y compuesto. La duración de las operaciones de la columna es de un mínimo de 28 días; sin embargo, la columna 2 finalizó al cabo de 2 días ya que la columna parecía haber purgado el LNAPL. El efluente se recogió y se compuso de manera que cada periodo de muestreo representa el efluente completo entre los periodos de muestreo. El medio de reacción fueron 25,4 cm de suelo contaminado homogeneizado para cada muestra. El COC fueron los TPH para todas las muestras, y los parámetros de calidad del agua (WQP) se basaron en el ORP (potencial de oxidación-reducción), el pH, la temperatura, la conductancia específica, la IFT (tensión interfacial) y la turbidez para todas las muestras. Los compuestos abordados en el estudio fueron componentes disueltos y sorbidos. Las especificaciones operativas de la columna de suelo son las siguientes: longitud 30 cm; diámetro = 5 cm; volumen en ml = 589 ml; área de sección transversal = 19,63 cm<sup>2</sup>. Al final del experimento, el afluente iba a ser interrumpido y las columnas de suelo sacrificadas, homogeneizadas y analizadas por duplicado para determinar los COV, SVOC, PCB y TPH en el suelo. El caudal fue de aproximadamente 0,5 ml/min y se midió diariamente.

**Tabla 7. Fase I - Resultados experimentales de la columna de suelo**

Tarea	Condiciones de ensayo	Concentración de VeruSOL-3® (g/l)	Persulfato/Activador (g/l)	Frecuencias de muestreo (días)
3-Col A1	Control	0	NINGUNO	COC, Tiempo = 1PV, Día 5, 14 y 28 WQP, Tiempo = 1PV, Día 1, 2, 3, 5, 7, 14, y 28 SCP, Tiempo = 1PV, Día 5, 14, y 28
3-Col A2	Recuperación de producto mejorada con tensioactivo - SEPR®	10	Peróxido de hidrógeno - 4 %	COC, Tiempo = 1PV, Día 5, 14 y 28 WQP, Tiempo = 1PV, Día 1, 2, 3, 5, 7, 14, y 28 SCP, Tiempo = 1PV, Día 5, 14, y 28
3-Col A4	S-ISCO® con persulfato alcalino	10	Persulfato - 100 g/l Activación con pH elevado pH > 10,5	COC, Tiempo = 1PV, Día 5, 14 y 28 WQP, Tiempo = 1PV, Día 1, 2, 3, 5, 7, 14, y 28 SCP, Tiempo = 1PV, Día 5, 14, y 28

El segundo conjunto de ensayos (Fase II) de columna de suelo evaluó el uso de tensioactivo solo, seleccionado a partir de los ensayos de emulsificación con peróxido de hidrógeno para reducir las concentraciones de TPH de aceite hidráulico en el suelo del sitio homogeneizado. Las condiciones de ensayo para estos ensayos de columna se describen en la **Tabla 8**. Las columnas fueron enriquecidas con 30 g de LNAPL (teñido de rojo con Sudan IV para su examen visual y fotográfico) a fin de simular los efectos de la presencia de lentejones discretos de LNAPL cuya existencia en el subsuelo de este sitio es conocida. Las dos columnas usaban tanto peróxido de hidrógeno como VeruSOL-10®, un tensioactivo GRAS según la FDA de Estados Unidos. Las columnas se operaron solamente durante 3 días. La primera columna (Tarea 4-Columna A1) se inyectó con peróxido de hidrógeno al 4 % y 10 g/l de VeruSOL-10® y se hicieron pasar a aproximadamente 0,5 ml/min. La segunda columna (Tarea 4-Columna A2) se inyectó con peróxido de hidrógeno al 8 % y 25 g/l de VeruSOL-10®, y se hicieron pasar a aproximadamente 0,5 ml/min. Se hicieron pasar un total de 2 volúmenes de poro a través de las columnas en el periodo de 3 días. Las fotografías de las columnas de suelo se tomaron cada hora a lo largo de la duración de las operaciones de columna.

Para los ensayos llevados a cabo, cuyas condiciones se muestran en la Tabla 8, se empaquetaron las columnas de suelo con suelo del sitio contaminado y compuesto. La duración de las operaciones de la columna fue de un mínimo de tres días. El efluente se recogió y se compuso de manera que cada periodo de muestreo representa el efluente completo entre los periodos de muestreo. Los ensayos se llevaron a cabo en condiciones de recuperación de producto mejorada con tensioactivo (SEPR®). El medio de reacción fue suelo contaminado homogeneizado (25,4 cm) para cada muestra. El COC fueron los TPH para todas las muestras. Los parámetros de calidad del agua (WQP) se determinaron en base al ORP (potencial de oxidación-reducción), el pH, la temperatura, la conductancia específica, la IFT (tensión interfacial) y la turbidez. Las frecuencias de muestreo fueron las siguientes: WQP y COC a las 12 h, 24 h, 48 h y 72 h. Los compuestos tratados fueron componentes del LNAPL, disueltos y sorbidos. Las especificaciones operativas de la columna de suelo fueron las siguientes: longitud 30 cm, diámetro = 5 cm; volumen = 589 ml; y área de sección transversal = 19,63 cm<sup>2</sup>. El caudal fue de aproximadamente 0,5 ml/min y se midió diariamente. Al final del experimento, el afluente se interrumpió y las columnas de suelo se sacrificaron, se homogeneizaron y se analizaron para determinar los TPH en el suelo.

**Tabla 8. Fase II - Resultados experimentales de la columna de suelo SEPR®**

Tarea	Concentración de VeruSOL-3® (g/l)	Concentración de peróxido de hidrógeno (%)
4-Col A1	10	4 %
4-Col A2	25	10 %

5 Las muestras de suelo y LNAPL del sitio incluyen dos latas de 18,93 l que contienen tierra del sitio y aproximadamente 15,14 l de LNAPL. Tras un examen visual, uno de los recipientes de 18,93 l tenía LNAPL libre flotando en la superficie del agua en la parte superior del suelo en el recipiente. El suelo de este recipiente se usó para la homogeneización y caracterización. El LNAPL se usó en varios ensayos asociados al estudio de dosificación de laboratorio. Se prepararon muestras de suelo compuesto para que los resultados de varios ensayos pudieran ser comparados de manera fiable. Se determinaron los TPH, VOC, SVOC y PCB, así como el contenido de humedad, el pH y el potencial de oxidación-reducción (ORP) del suelo compuesto homogeneizado. Los resultados de los análisis del suelo del sitio compuesto y homogeneizado se presentan en la **Tabla 9**. Los TPH fueron el analito predominante detectado en el intervalo de fracción de TPH sin identificar a una concentración de 14 000 mg/kg. No se detectaron SVOC ni PCB en el suelo. Los únicos VOC detectados en el suelo fueron el 1,2,4-trimetilbenceno a 440 µg/kg y el naftaleno a 830 µg/kg. Por tanto, la gran mayoría de la fracción de TPH no se detectó en los análisis de VOC o SVOC.

**Tabla 9. Resultados de los análisis del suelo del sitio homogeneizado**

<b>Tipo de muestra</b>	
<b>ID Phoenix</b>	<b>AQ49741</b>
<b>ID VeruTEK</b>	<b>070808-URS-USS-T1-S</b>
PARÁMETROS	RESULTADOS
% Sólidos	70 %
TOC	--
pH	8,38
ORP (mV)	162
Conductividad (ms/cm)	0
<b>VOC (µg/kg)</b>	<b>VOC (µg/kg)</b>
1,2,4-trimetilbenceno	440
1,3,5-trimetilbenceno	RL (< 240)
Etilbenceno	RL (< 240)
Benceno	RL (< 240)
m- y p-xileno	RL (< 240)
Naftaleno	830
o-xileno	RL (< 240)
p-isopropil-tolueno	RL (< 240)
Tolueno	RL (< 240)
Tricloroetano	RL (< 240)
Xilenos totales	RL (< 240)
<b>VOC Totales</b>	<b>1270</b>

ES 2 656 166 T3

(continuación)

<b>SVOC (µg/kg)</b>	<b>SVOC (µg/kg)</b>
2-Metil-naftaleno	RL (< 470)
2,4-dimetilfenol	RL (< 470)
2-metilfenol (o-cresol)	RL (< 470)
3- y 4-metilfenol (m- y p-cresol)	RL (< 470)
Acenafteno	RL (< 470)
Acenaftileno	RL (< 470)
Antraceno	RL (< 470)
Benz(a)antraceno	RL (< 470)
Benzo(a)pireno	RL (< 470)
Benzo(b)fluoranteno	RL (< 470)
Benzo(ghi)perileno	RL (< 470)
Benzo(k)fluoranteno	RL (< 470)
Ftalato de bis(2-etilhexilo)	RL (< 470)
Criseno	RL (< 470)
Dibenz(a,h)antraceno	RL (< 470)
Dibenzofurano	RL (< 470)
Fluoranteno	RL (< 470)
Fluoreno	RL (< 470)
Indeno(1,2,3-cd)pireno	RL (< 470)
Naftaleno	RL (< 470)
Pentaclorofenol	RL (< 470)
Fenantreno	RL (< 470)
Fenol	RL (< 470)
Pireno	RL (< 470)
<b>SVOC Totales</b>	<b>0</b>
<b>PCB (µ/kg)</b>	<b>PCB (µ/kg)</b>
PCB-1016	RL (< 470)
PCB-1221	RL (< 470)
PCB-1232	RL (< 470)
PCB-1242	RL (< 470)
PCB-1248	RL (< 470)
PCB-1260	RL (< 470)
PCB-1262	RL (< 470)

(continuación)

<b>SVOC (µg/kg)</b>	<b>SVOC (µg/kg)</b>
PCB-1268	RL (< 470)
<b>Total</b>	<b>0</b>
<b>TPH (mg/kg)</b>	<b>TPH (mg/kg)</b>
Fuelóleo # 2 / Gasóleo	RL (< 770)
Fuelóleo # 4	RL (< 770)
Fuelóleo # 6	RL (< 770)
Queroseno	RL (< 770)
Aceite de motor	RL (< 770)
Otro aceite (de corte y lubricante)	RL (< 770)
Sin identificar	14 000
<b>Total</b>	<b>14 000</b>

**Resultados de la oxidación y emulsificación del LNAPL**

**Ensayos de emulsificación (Ensayos de selección):**

Se realizaron ensayos de selección de emulsificación en más de 75 mezclas de tensioactivos o tensioactivo-codisolvente con agua desionizada y LNAPL obtenido del sitio.

- 5 La **Figura 23** muestra los resultados de la selección de emulsificación. La **Figura 23** indica que el LNAPL basado en aceite hidráulico presente en este sitio es emulsionado fácilmente por un subconjunto de tensioactivos de ensayo, lo que permite la eliminación física utilizando tensioactivos respetuosos con el medio ambiente basados en plantas. Las fotografías mostradas en la **Figura 23** se tomaron más de 24 horas después de un periodo de mezcla de 72 horas en un agitador a 120 r.p.m. Los ensayos de selección se llevaron a cabo utilizando 1 ml de LNAPL del sitio, 10 4 ml de agua desionizada y 250 µl de tensioactivo, dando como resultado una relación de aproximadamente 4:1 en volumen de LNAPL con respecto al tensioactivo.

**Ensayos de Emulsificación (Tarea 5-A):**

- 15 Los ensayos de emulsificación (Tarea 5-A) se efectuaron usando dos tensioactivos (VeruSOL-9® y VeruSOL-10®) y el LNAPL del sitio. Cada uno de estos tensioactivos es GRAS según la FDA de Estados Unidos. Cada tensioactivo se ensayó en matraces con una masa de solución total de 450 g, que consistía en 90 g de LNAPL del sitio y el tensioactivo restante (que variaba de 0 a 45 g añadidos a la solución). Las **Figuras 24, 25 y 26** muestran la estabilidad de la emulsión en una serie de fotografías tomadas 5, 30 y 60 minutos después de retirarla de la mesa agitadora. Los resultados presentados en las fotografías indican que las emulsiones se separarán significativamente en reposo, lo que es importante en la separación y el tratamiento de las emulsiones sobre el suelo.

- 20 Después de tres días de sedimentación, el sobrenadante de la emulsión se analizó para determinar la IFT, el tamaño de partícula y los TPH a fin de determinar las propiedades de las emulsiones. Los resultados de los análisis IFT y TPH se presentan en la **Tabla 10**. Para ambos experimentos realizados con VeruSOL-9® y VeruSOL-10®, se puede observar que la IFT disminuye al aumentar las concentraciones de VeruSOL® y las concentraciones de TPH aumentan de manera correspondiente. La solubilización del LNAPL de este sitio aumenta linealmente con respecto a 25 la concentración de VeruSOL-10® desde una concentración de 118,5 mg/l en el control acuoso (sin tensioactivo) a 1649 mg/l a una concentración de tensioactivo de 100 g/kg. El aumento de la solubilidad de los TPH del LNAPL para ambas mezclas VeruSOL® se puede ver en la **Figura 27**.

**Tabla 10. Resultados de los ensayos de emulsificación con VeruSOL®**

ID de la muestra	Tipo de muestra	Tipo de tensioactivo	Temp. (°C)	IFT (mN/m)	VeruSOL (mg/l)	Tamaño de partícula (d. nm)	TPH (DRO) (ppm)
5-A1	Control acuoso	Ninguno	21,9	78,0	0	1953	186,85

(continuación)

ID de la muestra	Tipo de muestra	Tipo de tensioactivo	Temp. (°C)	IFT (mN/m)	VeruSOL (mg/l)	Tamaño de partícula (d. nm)	TPH (DRO) (ppm)
5-A2	Solubilización	VeruSOL-9®	21,8	39,0	20	474,6	761
5-A3	Solubilización	VeruSOL-9®	22	40,0	50	1284	986
5-A4	Solubilización	VeruSOL-9®	22,3	39,1	100	247,4	1369
5-A5	Control acuoso	Ninguno	22,3	69,3	0	353,5	118,5
5-A6	Solubilización	VeruSOL-10®	22,5	37,8	20	22,09	471
5-A7	Solubilización	VeruSOL-10®	22,6	38,1	50	131,9	956
5-A8	Solubilización	VeruSOL-10®	22,7	38,9	100	3523	1649

Los resultados de los ensayos de solubilización influyeron en las distribuciones del tamaño de partícula en el sobrenadante. En el experimento del control acuoso (Tarea 5-A5), se mezclaron 90 g de LNAPL del sitio con agua, se dispusieron en un agitador durante 72 horas, seguido de tres días de sedimentación en reposo. (La distribución del tamaño de partícula del sobrenadante de la fase acuosa fue de 90 g de LNAPL con 360 g de agua). La Figura 28 demuestra el control acuoso con el LNAPL de sitio y la distribución del tamaño de partícula coloidal. El sobrenadante de esta muestra se analizó para determinar la distribución del tamaño de partícula y los resultados se pueden encontrar en la **Figura 28**. El examen de la Figura 28 revela una distribución binomial de coloides en la muestra de control con tamaños de partícula promedio de 36,9 nm y 442 nm. La distribución del tamaño de partícula en el sobrenadante sedimentado también se analizó para las tres concentraciones de VeruSOL-10® usadas para investigar la emulsión y la solubilización del LNAPL del sitio.

La **Figura 29** muestra la distribución del tamaño de partícula coloidal con VeruSOL-10® a 20 g/kg. El tamaño de partícula para los 20 g/kg de VeruSOL-10®, 5-A7, no es tan bimodal como en la muestra de control, con un tamaño de partícula promedio de 13,1 nm. Los datos mostrados representan la distribución del tamaño de partícula obtenida con sobrenadante de fase acuosa (90 g de LNAPL con 360 g de agua) con 20 g de VeruSOL-10® en un total de 450 g de solución. La intensidad de dispersión de luz del pico de VeruSOL-10® varía de un 15 % a un 20 %, mientras que la intensidad de la fracción de tamaño más pequeño en el control de LNAPL acuoso fue solo ~ un 2,5 %. Esto demuestra que el VeruSOL-10® no solo aumenta la concentración del coloide, sino que también disminuye el tamaño de partículas coloidales.

El examen de las **Figuras 30 y 31**, usando VeruSOL-10® a concentraciones de 50 g/kg y 100 g/kg, respectivamente, mostraba las mismas tendencias de la distribución del tamaño de partícula coloidal con tamaños de partículas decrecientes de 11,10 nm y 9,4 nm. Los datos mostrados representan la distribución del tamaño de partícula para el sobrenadante de fase acuosa (90 g de LNAPL con 360 g de agua) con 50 g (para la **Figura 30**) o 100 g (para la **Figura 31**), respectivamente, de VeruSOL-10® en un total de 450 g de solución. La intensidad de la dispersión de luz aumentó enormemente (hasta un 45 % a un 50 %) a la concentración de 100 g/kg de VeruSOL-10®. Estos resultados indican que el agua subterránea en el sitio probablemente contiene coloides con TPH. Además, la adición de VeruSOL-10® aumenta las concentraciones de TPH en el sobrenadante sedimentado, disminuye el tamaño de partícula de los coloides y aumenta la intensidad de la dispersión de luz de los coloides, lo que indica una mayor concentración de coloides.

#### Experimentos de columna de suelo S-ISCO® y SEPR®

Se realizaron dos series de ensayos de columna de suelo en el suelo del sitio homogeneizado que se caracterizó para todos los ensayos. El primer conjunto de ensayos de columna que se realizaron consistió en una columna de control, una columna SEPR® y una columna S-ISCO® con las condiciones experimentales descritas en la **Tabla 7**. La primera columna era una columna de control con aproximadamente 1 kg de suelo del sitio que se lavó abundantemente con agua desionizada a un caudal de aproximadamente 0,5 ml/min. Durante la operación de la columna de 27 días, las muestras de efluente se recogieron 5 veces y se analizaron para determinar el pH, el ORP, la IFT, la conductividad electrolítica, la turbidez y los TPH. Un volumen total eluido de la columna fue de 18,7 litros. Los resultados del ensayo de columna de suelo de control se encuentran en la **Tabla 11**. Las concentraciones de los TPH en el efluente de la columna fueron bastante consistentes, con un intervalo que variaba de 33,4 mg/l a 39,8 mg/l. Estas concentraciones son inferiores a las del equilibrio con una fase LNAPL pura tal como se informó en las muestras de control asociadas a los ensayos de emulsificación/solubilización, a 186,85 mg/l y 118,5 mg/l. Aunque había LNAPL de aceite hidráulico visiblemente presente en las columnas de suelo, la solubilización de los constituyentes del aceite en el agua que pasaba a través de las columnas era limitada en cuanto a la transferencia

5 de masa, en comparación con los resultados de equilibrio de los ensayos discontinuos. Las mediciones de la IFT en la columna de control variaban de 67,5 mN/m a 77,6 mN/m. Los valores típicos de la IFT en agua a temperatura ambiente son de aproximadamente 72 mN/m. Tras sacrificar y componer el suelo en la columna de control, se informó de que la concentración de TPH era de 11 000 mg/kg. Esta se compara bien con la concentración inicial de TPH en el suelo homogeneizado de 14 000 mg/kg.

10 Para los ensayos llevados a cabo, cuyos resultados se muestran en la **Tabla 11**, se empaquetaron las columnas de suelo con suelo del sitio contaminado y compuesto. La concentración final de TPH del suelo fue de 11 000 mg/kg para la **Tabla 11.1**, 2600 mg/kg para la **Tabla 11.2**, y 3300 mg/kg para la **Tabla 11.3**. Abreviaturas: vol. acumul. = volumen acumulado, temp. = temperatura, cond. electr. = conductividad electrolítica, turb. = turbidez, perox. hid. = peróxido de hidrógeno; persulf. Na = persulfato de sodio.

Tabla 11.1: Resultados de la Columna de Suelo para los Ensayos Control, SEPR® y S-ISCO®: Tarea 3 - Columna 1- Columna de control acuoso - Suelo del sitio homogeneizado

Fecha	caudal (ml/min)	vol. acumul. (ml)	pH	ORP (mV)	IFT (mN/m)	temp. (°C)	cond. electr. (mS/cm)	turb. (NTU)	TPH, D/M (ppm)	TPH, GRO (ppm)	TPH totales (mg/kg)
10 Jul	0,48	687	8,16	312,0	67,5	22,7	0,83	6,7	27,80	12,00	39,8
11 Jul	0,55	1476	6,97	246,0	71,6	22,6	0,51	11,6	20,50	17,50	38
16 Jul	0,63	4702	7,33	304,0	77,6	21,5	0,22	2,5	21,80	13,00	34,8
25 Jul	0,64	10307	7,67	550,0	63,9	22,2	0,09	334,0	26,90	6,50	33,4
6 Agosto	0,60	18669	7,94	504,0	70,3	24,3	0,17	104,0	20,85	12,50	33,35

La segunda columna era una columna SEPR® con aproximadamente 1 kg de suelo del sitio que se lavó abundantemente con una solución de peróxido de hidrógeno al 4 % y 10 g/l de VeruSOL-3® a un caudal de 0,5 ml/min. Durante las primeras horas de la operación de la columna, se observó que el aceite hidráulico era empujado físicamente hacia arriba y hacia afuera de la columna, que es el objeto del procedimiento SEPR®.

5 Durante la operación de la columna de 108 horas (4,5 días), las muestras de efluente de la columna se recogieron 5 veces y se analizaron para determinar el pH, el ORP, la IFT, la conductividad electrolítica, la turbidez y los TPH. Al final del experimento, la columna de suelo se sacrificó extruyendo el suelo de la columna, se homogeneizó y luego se envió a un laboratorio externo para el análisis químico de los TPH. Durante la operación de la columna, la medición de la IFT en el efluente de la columna disminuyó de 72 mN/m (condición ambiental) a 46,1 mN/m, lo que

10 indica la actividad del VeruSOL-3® para emulsionar el LNAPL. Además, la turbidez del efluente de esta columna aumentó de 12,57 NTU a más de 1100 NTU al final del experimento. Las concentraciones totales de TPH del efluente de la columna que fueron inicialmente de 120,6 mg/l aumentaron a un máximo de 1331,5 mg/l durante el tercer día de tratamiento. Los valores de los TPH del efluente disminuyeron después del tercer día de operación de la columna a 306,0 mg/l. Los valores del ORP del efluente de la columna fueron moderados en el intervalo de

15 2693 mV a 369 mV. Tras sacrificar y componer el suelo en la columna, se informó de que la concentración de TPH era de 2600 mg/kg.

Tabla 11.2: Resultados de la Columna de Suelo para los Ensayos Control, SEPR® y S-ISCO®: Tarea 3 Columna 2 - Columna SEPR® - Peróxido de hidrógeno al 4 %, VeruSOL-3® a 10 g/l

Fecha	caudal (ml/min)	vol. acumul. (ml)	pH	ORP (mV)	IFT (mN/m)	turb. (NTU)	cond. electr. (mS/cm)	turb. (NTU)	perox. hid. (g/l)	TPH, D/M (ppm)	TPH, GRO (ppm)	TPH totales (mg/kg)
10 Jul	0,30	200	6,72	279	62,1	23,0	1,64	12,57	0,20	103,1	17,5	120,6
11 Jul	0,20	503	5,73	369	49,4	21,1	1,67	736,6	0,27	246,5	21,5	268
12 Jul	0,47	1179	5,03	360	46,2	23,0	3,77	> 1100	0,27	1278	53,5	1331,5
13 Jul	0,42	1778	5,14	351	46,1	22,8	4,29	> 1100	0,27	258,00	48,0	306
14 Jul	0,45	2428	5,26	367	49,3	23,1	5,41	> 1100	0,27			

5 La tercera columna era una columna S-ISCO® con aproximadamente 1 kg de suelo del sitio que se lavó abundantemente con una solución de 100 g/l de persulfato de sodio activado con 350 mg/l de Fe-EDTA como Fe y 10 g/l de VeruSOL -3® a un caudal de aproximadamente 0,5 ml/min. Durante la operación de 27 días de la columna, la medición de la IFT en el efluente de la columna disminuyó de 72 mN/m (condición ambiental) a 31,8 mN/m, lo que indica la actividad del VeruSOL-3® para emulsionar el LNAPL. Además, la turbidez del efluente de esta columna aumentó de un valor inicial de 30,05 NTU a un máximo de > 1100 NTU. Las concentraciones totales de TPH que fueron inicialmente de 54,9 mg/l aumentaron a un máximo de 740,9 mg/l durante el segundo día de tratamiento. Los valores de TPH del efluente disminuyeron después del segundo día de operación de la columna. Se debe tener en cuenta también en este ensayo de columna que el persulfato se abrió camino rápidamente a través de la columna el primer día de tratamiento, lo que indica solamente un consumo moderado del persulfato. De manera similar, los valores del ORP en el efluente de la columna eran todos elevados y en el intervalo de 543 mV a 686 mV. Al final del experimento, la columna de suelo se sacrificó extruyendo el suelo de la columna, se homogeneizó y luego se envió a un laboratorio externo para el análisis químico de los TPH. Tras sacrificar y componer el suelo en la columna de control, se informó de que la concentración de TPH era de 3300 mg/kg.

15

Tabla 11.3: Resultados de la Columnna de Suelo para los Ensayos Control, SEPR® y S-ISCO®: Tarea 3 Columnna 4 - Columnna S-ISCO® - Persulfato de sodio a 100 g/l, Fe-EDTA 350 mg/l como Fe, y VeruSOL-3® a 10 g/l

Fecha	caudal (ml/min)	vol. acumul. (ml)	ORP (mV)	IFT (mN/m)	temp. (°C)	cond. electr. (mS/cm)	turb. (NTU)	Fe-EDTA (mg/l como Fe)	persulf. Na (g/l)	TPH, D/M (ppm)	TPH, GRO (ppm)	TPH totales (mg/kg)
10 Jul	0,58	831	606	46,1	22,5	43,43	30,05	23,72	99,6	38,4	16,5	54,9
11 Jul	0,64	1750	607	36,3	22,4	68,8	551,7	23,56	95,2	689,4	51,5	740,9
16 Jul	0,74	5763	543	39,9	20,90	62,22	15,12	24,84	78,8	124	10,5	134,5
25 Jul	0,58	12 579	635	31,8	22,40	63,20	> 1100			405,9	31,5	437,4
6 Agosto	0,53	21 824	686	39,8	25,10	65,22	> 1100		101,2	135,5	103,0	238,5

Una comparación de las concentraciones finales de TPH del tratamiento posterior en los suelos de las columnas sacrificadas se presenta gráficamente en la **Figura 32**. Se puede observar a partir del gráfico que las concentraciones de TPH en el suelo disminuyeron las que más para el tratamiento con columna SEPR® (81 %) solo después de 4,5 días de tratamiento. Para la columna S-S-ISCO®, la reducción porcentual fue del 76,4 % después de 27 días de tratamiento.

#### Fase II - Columnas SEPR®

- El segundo conjunto de ensayos (Fase II) de columna de suelo evaluó el uso de SEPR®, empleando el VeruSOL-10® seleccionado a partir de los ensayos de emulsificación con peróxido de hidrógeno para reducir las concentraciones de TPH de aceite hidráulico en el suelo del sitio homogeneizado enriquecido con aceite hidráulico LNAPL teñido de rojo obtenido del sitio. Las condiciones de ensayo para estas dos operaciones de columna fueron similares a los experimentos de columna SEPR® de Fase I excepto por que las columnas fueron enriquecidas con 30 g de LNAPL para simular los efectos de la presencia de lentejones discretos de LNAPL cuya existencia en el subsuelo de este sitio es conocida. Las dos columnas usaban tanto peróxido de hidrógeno como VeruSOL-10®, un tensoactivo GRAS según la FDA de Estados Unidos. Las columnas se operaron durante tres días.
- El efluente de las columnas se muestreó cuatro veces para el volumen de LNAPL recuperado de la columna como un líquido de fase separada. Además, se analizaron también en el efluente acuoso la IFT, el tamaño de partícula, los TPH en la fracción diésel y los TPH en la fracción gasolina cuatro veces durante las operaciones de tres días de la columna. Una vez completados los ensayos, las columnas se sacrificaron, se homogeneizaron y se enviaron a un laboratorio externo para el análisis de los TPH.
- En base al análisis del suelo del sitio homogeneizado utilizado en estos ensayos de columna, cada columna tenía 10,6 g de TPH asociados al suelo. Cada columna recibió también 30 g de LNAPL del sitio, para una masa de TPH total inicial de 40,6 g de TPH. La columna 1 tenía una masa total de 755,5 g de suelo añadido y la columna 2 tenía 756,8 g de suelo. Por tanto, con el LNAPL añadido, la Columna 1 tenía una concentración inicial de TPH de 53,74 g/kg (~5,4 %) y la Columna 2 tenía una concentración inicial de TPH de 53,65 (~5,4 %).
- De manera similar a la columna SEPR® de la Fase I, se observó que estas dos columnas tenían el LNAPL físicamente empujado hacia arriba en la columna y dentro del envase de muestreo del efluente. En los intervalos de muestreo indicados para la **Tabla 8**, se registraron el volumen de producto LNAPL recuperado y las mediciones de los parámetros químicos del efluente. Los resultados de estos dos experimentos de columna se presentan en la **Tabla 12**. La evidencia fotográfica de la eliminación de aceite hidráulico de las columnas de suelo, tal como se muestra en las fotografías de columnas SEPR®, confirma también los resultados cuantitativos e indica que la mayor parte del LNAPL fue empujada hacia arriba y hacia fuera de las columnas en las 5 horas de operación de la columna. En las **Tablas 12.1 y 12.2** las abreviaturas usadas son tal como sigue: vol. acumul. = volumen acumulado; recup. = recuperado; sol. = solución; temp. = temperatura; part. = partícula; y vol. superf. = volumen superficial.

ES 2 656 166 T3

Fecha	caudal (ml/min)	tiempo operación (h)	vol. operación (ml)	vol. acumul. (ml)	LNAPL recup.	IFT (mN/m)	Temp. (°C)	Tamaño Part. (d nm)	TPD/M (ppm)	TPH GRO (ppm)	TPH totales (mg/kg)	Masa LNAPL en sol. (g)	Masa LNAPL recup. (g)	LNAPL Total (g)
13 Agosto	0,54	12	390	390	10	61,5	22,5	1001	1154	78,5	1232,5	0,45	8,70	9,15
14 Agosto	1,14	12	430	820	10	72,7	22,5	350,7	266	32	298	0,22	8,70	8,90
14 Agosto	1,08	24	740	1560	10	67,3	22,7	102,2	377	39	416	0,59	8,70	9,29
15 Agosto	1,81	24	1050	2610	5	59,7	23,1	200,8	444,8	39	483,8	1,16	4,35	5,51
<b>Total</b>												<b>2,42</b>	<b>30,45</b>	<b>32,87</b>

**Tabla 12.1: Resultados de la columna de suelo para los experimentos de la columna de suelo SEPR® de Fase II: Tarea 4 Columna 1 - Columna SEPR® - Peróxido de hidrógeno al 4 % y VeruSOL-10® a 10 g/l**

Fecha	caudal (ml/min)	tiempo operación (h)	vol. operación (ml)	vol. acumul. (ml)	vol. superf. LNAPL (ml)	IFT (mN/m)	Temp. (°C)	Tamaño Part. (d nm)	TPH, D/M (ppm)	TPH, GRO (ppm)	TPH totales (mg/kg)	Masa LNAPL en sol. (g)	Masa LNAPL recup. (g)	LNAPL Total (g)
13 Agosto	0,40	12	290	290	10	64,9	22,5	3616	1137	71,5	1208,5	0,33	8,70	9,03
14 Agosto	0,48	12	345	635	5	67,8	22,6	1592	262,5	25	287,5	0,17	4,35	4,52
14 Agosto	0,52	24	750	1385	20	69,1	22,7	1555	2048,5	84,5	2133	2,84	17,40	20,24
15 Agosto	0,73	24	1050	2435	3	74,1	22,6	1632	940	69	1009	2,29	2,61	4,90
<b>Total</b>												<b>5,62</b>	<b>33,06</b>	<b>38,68</b>

**Tabla 12.2: Resultados de la columna de suelo para los experimentos de la columna de suelo SEPR® de Fase II: Tarea 4 Columna 2 - Columna SEPR® - Peróxido de hidrógeno al 8 % y VeruSOL-10® a 25 g/l**

Los resultados para la columna 1 con peróxido de hidrógeno al 4 % y 10 g/l de VeruSOL-10® indican que se eluyó un total de 2,42 g de TPH de la columna asociada a la fase acuosa. La masa de LNAPL recuperada como una fase separada fue de 30,45 g. Por tanto, el LNAPL total extraído de la columna en forma de fase líquida separada o en la fase acuosa fue de 32,87 g. Considerando que 40,6 g de TPH estaban presentes inicialmente en la columna, esto representa una eficacia de eliminación del LNAPL del 81,00 % en base a la masa de LNAPL extraída sola. En base a las concentraciones de TPH del suelo sacrificado y homogeneizado medidas por el laboratorio externo, la concentración restante de TPH en el suelo era de 9500 mg/kg. Al comparar la concentración inicial en el suelo antes del tratamiento SEPR® de 40 600 mg/kg, hubo una eliminación del 82,30 % de TPH en el suelo, la cual se muestra en la **Figura 33**. Por tanto, el porcentaje de eliminación de los TPH del suelo en la Columna 1 fue muy próximo en función del procedimiento utilizado. En base a la masa de TPH extraída del suelo en las fases acuosa y separada, el porcentaje de eliminación calculado fue del 78,49 %. En base a la masa de TPH que queda en el suelo, el porcentaje de eliminación fue del 82,30 %.

Los resultados para la columna 2 con peróxido de hidrógeno al 8 % y 25 g/l de VeruSOL-10® indican que se eluyó un total de 5,62 g de TPH de la columna asociada a la fase acuosa. Esto es más del doble de la masa de TPH que se eluyó de la columna 2 en comparación con la columna 1. Dado que la concentración de VeruSOL-10® fue más del doble en la columna 2 que en la columna 1, se esperaba una mayor elución de la masa de TPH de la fase acuosa. La masa de LNAPL recuperada como una fase separada de la columna 2 fue de 33,06 g, solo ligeramente superior que en la columna 1. El LNAPL total extraído de la columna 2 como una fase líquida separada o en la fase acuosa fue de 38,68 g, que es casi 5 g mayor que el observado con la columna 1. Considerando que 40,6 g de TPH estaban presentes inicialmente en la columna, esto representa una eficacia de eliminación del LNAPL del 95,27 % en base a la masa de LNAPL extraída sola. En base a las concentraciones de TPH del suelo sacrificado y homogeneizado medidas por el laboratorio externo, la concentración restante de TPH en el suelo era de 11 000 mg/kg. Al comparar la concentración inicial en el suelo antes del tratamiento SEPR® de 40 600 mg/kg, hubo una eliminación del 72,9 % de TPH en el suelo, la cual se muestra en la **Figura 33**. El porcentaje de eliminación de TPH del suelo en la columna 2 reveló aproximadamente un 10 % de diferencia dependiendo de si el cálculo se basaba en la masa de TPH extraída del suelo en las fases acuosa y separada o en la masa de TPH restante en el suelo. Las fuentes de la diferencia en estas estimaciones podrían ser la variación de la concentración inicial del suelo, dada la variabilidad observada en los lentejones del aceite hidráulico presentes en el suelo homogeneizado.

Los resultados de los análisis del suelo del sitio compuesto y homogeneizado indicaban que los TPH fueron el analito predominante detectado en el intervalo de fracción de TPH sin identificar a una concentración de 14 000 mg/kg. No se detectaron SVOC ni PCB en el suelo. Los únicos VOC detectados en el suelo fueron el 1,2,4-trimetilbenceno a 440 µg/kg y el naftaleno a 830 µg/kg. Por tanto, la gran mayoría de la fracción de TPH presente en los suelos no se detectó en los análisis de VOC o SVOC. En base a los ensayos de nivel de selección usados para evaluar tensioactivos candidatos basados en plantas capaces de emulsionar el aceite hidráulico, el VeruSOL-9® y el VeruSOL-10®, mezclas generalmente reconocidas como seguras (GRAS) por la FDA de Estados Unidos, fueron seleccionados para ensayos adicionales de emulsificación. Estos ensayos indicaron que tanto el VeruSOL-9® como el VeruSOL-10® eran capaces de una emulsificación casi completa del aceite hidráulico, aunque también fueron capaces de separarse en una fase oleosa y un sobrenadante con bajas concentraciones de hidrocarburos totales de petróleo (TPH) en el sobrenadante. La propiedad de la emulsificación con la posterior desestabilización de la emulsificación es una propiedad importante para la extracción mediante el procedimiento SEPR®. Con VeruSOL-3®, una mezcla de codisolventes y tensioactivos basados en plantas, para los ensayos de columna de suelo usando suelos obtenidos del sitio, fue factible un 81 % de reducción de TPH usando el procedimiento SEPR® después de solo 4,5 días de tratamiento. Usando el procedimiento S-ISCO® solo, se logró una reducción del 76 % de TPH. Las reducciones de la concentración de TPH de 14 000 mg/kg a 2600 mg/kg y 3300 mg/kg se lograron usando los procedimientos SEPR® y S-ISCO®, respectivamente. Se realizaron ensayos adicionales de columna de suelo SEPR® para desarrollar parámetros de diseño de campo usando suelos enriquecidos con aceite hidráulico del sitio. Se ensayaron dos dosis de peróxido de hidrógeno y de VeruSOL-10®. Los suelos del sitio se enriquecieron con 30 g de aceite hidráulico durante el empaquetamiento de las columnas de suelo y dieron como resultado una concentración de un 5,4 % en peso de TPH (54 g de aceite/kg de suelo). Usando el procedimiento SEPR®, estas columnas de suelo saturado con aceite hidráulico se recuperaron con éxito con eficacias de eliminación de TPH de un 78,5 % a un 89,0 %, dependiendo de las condiciones de tratamiento después de 3 días. De los 40,6 g de TPH inicialmente presentes en cada una de las columnas de suelo, se eliminaron 31,87 g de LNAPL con peróxido de hidrógeno al 4 % y 10 g/l de VeruSOL-10® y se eliminaron 36,17 g de LNAPL con peróxido de hidrógeno al 8 % y 25 g/l de VeruSOL-10®. La evidencia fotográfica de la eliminación de aceite hidráulico de las columnas de suelo, tal como se muestra en la **Figura 34**, confirmó también los resultados cuantitativos e indicó que la mayor parte del LNAPL fue empujada hacia arriba y hacia fuera de las columnas en las 5 horas de operación de la columna. Ambos procedimientos de tratamiento SEPR® y S-ISCO® fueron eficaces en el tratamiento de suelos contaminados con LNAPL con aceite hidráulico del sitio. En base a la extracción y recuperación eficaz del aceite hidráulico observada en el estudio de dosificación de laboratorio, se predice que el procedimiento SEPR® extraerá inicialmente la mayoría del aceite hidráulico presente en el subsuelo del sitio. Después de la aplicación inicial de la extracción de productos SEPR® en el sitio, los suelos contaminados con aceite hidráulico restantes se pueden tratar usando el

procedimiento S-ISCO® para cumplir los objetivos de recuperación.

Los resultados de los ensayos de emulsificación indicaron que el VeruSOL-10® era la mezcla de tensioactivos de mejor rendimiento para la extracción SEPR® propuesta para el sitio. Por ejemplo, el procedimiento SEPR® se puede aplicar usando una concentración de VeruSOL-10® en el intervalo de 10 g/l a 25 g/l y una concentración de peróxido de hidrógeno que varía del 4 % al 8 %. El procedimiento S-ISCO® puede usar un intervalo de concentración de persulfato de sodio de 50 g/l a 100 g/l, por ejemplo, siguiendo el procedimiento de aplicación SEPR®.

Los procedimientos SEPR® y S-ISCO® se pueden aplicar como parte de una recuperación integral de un sitio contaminado. Tal plan puede incluir la movilización, la configuración, el control previo a la inyección, las inyecciones y la extracción de productos químicos SEPR®, las inyecciones de productos químicos S-ISCO®, el control posterior a la inyección y la desmovilización.

El control se puede realizar antes, durante y después de las inyecciones de productos químicos y las operaciones SEPR® y S-ISCO®. El control previo a la inyección puede comenzar durante la fase de configuración. Durante el procedimiento de inyección, se pueden llevar a cabo tanto el control del procedimiento como del rendimiento. Este control se puede usar para evaluar las condiciones del sitio y el movimiento de los productos químicos inyectados. Una vez completados los procedimientos SEPR® y S-ISCO®, se pueden recoger muestras de suelo y agua subterránea después de la inyección como confirmación de la finalización del proyecto. Las muestras de suelo y agua subterránea después de la inyección se pueden recoger tras la finalización del control del rendimiento. El control del rendimiento se puede realizar periódicamente, por ejemplo, durante un periodo de uno a tres meses después de las fases de inyección.

**EJEMPLO 7: Estudio del tratamiento de aceite número 6 en columnas de suelo**

En un estudio, se realizaron ensayos de columna de suelo en suelos contaminados con aceite número 6. Los ensayos incluyeron una fase inicial de extracción del producto seguida de una oxidación química mejorada con tensioactivo. La **Tabla 13** divulga las concentraciones de la fracción diésel y de aceite de motor (D / M) de los THP antes y después del tratamiento con un procedimiento de recuperación mejorada con tensioactivo (SEPR) seguido de procedimientos de oxidación química *in situ* mejorada con tensioactivo (S-ISCO) para el suelo contaminado con aceite número 6.

**Tabla 13**

ID Columna	Condiciones de tratamiento	TPH, D/M (mg/kg)		
		Suelo sin tratar	Suelo tras el tratamiento	Suelo tras el tratamiento (Dup.)
Columna 7	Etapa 1 (recuperación mejorada con tensioactivo): VSOL-3 (25 g/l) + HP (4 %-2 %) durante 22 días Etapa 2 (S-ISCO): VSOL-3 (10 g/l) con 50 g/l SP a pH > 12 durante 13 días	68 796	146	198
Columna 9	Etapa 1 (recuperación mejorada con tensioactivo): VSOL-3 (25 g/l) + CHP (2 %-4 %) durante 16 días Etapa 2 (S-ISCO): VSOL-3 (10 g/l) con 50 g/l SP a pH > 12 durante 16 días	68 796	9,9	13,0

La **Figura 35** muestra una comparación de la recuperación de producto mejorada con tensioactivo de una columna de suelo (SEPR®) usando peróxido de hidrógeno y usando peróxido de hidrógeno catalizado.

La **Figura 36** presenta una fotografía de una columna de suelo a la que se aplica un procedimiento SEPR®. La columna se empaqueta con 8 gramos de aceite número 6, tiene un 8 % de HP, incluye 10 g/l de VeruSOL, y posee un caudal de afluente de 0,6 ml/min.

Algunos beneficios de la recuperación facilitada o de la recuperación de producto mejorada con tensioactivo (SEPR®) son los siguientes. En el procedimiento SEPR®, se administra una combinación de peróxido de hidrógeno y VeruSOL® a un suelo contaminado. El peróxido de hidrógeno se puede suministrar a bajas concentraciones, por ejemplo, de aproximadamente un 2 % a aproximadamente un 8 %, y las microburbujas de oxígeno que resultan de la descomposición del peróxido de hidrógeno ayudan a soltar y liberar el contaminante (producto) de las partículas del suelo. La acción del VeruSOL® disminuye la tensión interfacial para una recuperación fácil del contaminante (producto).

**EJEMPLO 8: Comparación del tratamiento de suelo contaminado con peróxido de hidrógeno con el tratamiento con peróxido de hidrógeno y VeruSOL®**

La comparación del tratamiento del suelo contaminado con líquido en fase no acuosa (NAPL) de una planta de gas manufacturado (MGP) con peróxido de hidrógeno catalizado (CHP) (fotografía izquierda) con respecto a la SEPR® (fotografía derecha) se muestra en la Figura 37. La columna C1 (CHP), a la izquierda, se trata con una solución de un 8 % de peróxido de hidrógeno y 250 mg/l de Fe-NTA a un caudal total de 0,5 ml/min. La columna C2 (CHP con VeruSOL-3®), a la derecha, se trata con una solución de un 8 % de peróxido de hidrógeno y 10 g/l de VeruSOL y 250 mg/l de Fe-NTA a un caudal total de 0,5 ml/min.

El procedimiento SEPR® se optimizó confirmando que el peróxido de hidrógeno no necesita ser catalizado para que se produzca el efecto de recuperación del producto. Se han evaluado las concentraciones de peróxido de hidrógeno para optimizar la dosificación y el efecto de la SEPR®.

**EJEMPLO 9: Comparación del tratamiento de suelo contaminado con peróxido de hidrógeno con el tratamiento con peróxido de hidrógeno y VeruSOL®**

Los resultados del tratamiento del suelo contaminado con TPH con los procedimientos SEPR® y S-ISCO® con y sin la inclusión de Fe-EDTA en el procedimiento SEPR® se presentan en la **Figura 38**.

**EJEMPLO 10: Comparación del tratamiento de suelo contaminado con peróxido de hidrógeno con el tratamiento con peróxido de hidrógeno y VeruSOL®**

En la **figura 39** se presenta una comparación de los resultados del tratamiento del suelo contaminado con líquido denso en fase no acuosa (DNAPL) de una planta de gas manufacturado (MGP) con VeruSOL®, con reactivo de Fenton, con calor, y con el procedimiento SEPR®. Se muestra la concentración de TPH en el suelo sacrificado para los diversos tratamientos. En este experimento, el suelo para cada condición contenía la misma concentración de TPH, y el ensayo para cada condición (cada barra) se realizó durante el mismo periodo de tiempo.

**EJEMPLO 11: Recuperación del sitio mediante recuperación de producto mejorada con tensioactivo (SEPR®)**

Las **Figuras 40 y 41** presentan esquemas que ilustran el procedimiento SEPR® (recuperación facilitada). El procedimiento SEPR® exhibe una recuperación mejorada de contaminante (producto) en comparación con la química de Fenton y el tratamiento con peróxido de hidrógeno catalizado.

**EJEMPLO 12: Recuperación del sitio mediante recuperación de producto mejorada con tensioactivo (SEPR® y S-ISCO®)**

La **Figura 42** presenta una vista en planta de un sitio sometido a una recuperación. El área marcada con líneas diagonales representa una zona contaminada de 429,77 metros cuadrados de área. La **Figura 43A** presenta una vista en planta del sitio antes del tratamiento. Se muestran zonas en las que se observa líquido en fase no acuosa (NAPL) y no agua en los pozos 2102, zonas en las que se observan NAPL y agua en los pozos 2104 y zonas en las que se observan agua y no NAPL en los pozos 2106, y proporcionan una indicación del grado de contaminación. La **Figura 43B** presenta una vista en planta del sitio tras 4 semanas de tratamiento SEPR®. Se puede observar una reducción del 60 % al 75 % en la extensión de la pluma de contaminante. La **Figura 44A** presenta una vista en planta del sitio antes del tratamiento. La **Figura 44B** presenta una vista en alzado del sitio tras 5 semanas de tratamiento.

**EJEMPLO 13: Etapas para la recuperación del sitio mediante recuperación de producto mejorada con tensioactivo (SEPR®)**

Un ejemplo de las etapas en un procedimiento de recuperación de producto mejorada con tensioactivo (SEPR®) se presenta a continuación:

- 1) Obtener una muestra del material que se va a extraer, incluido el contaminante, tal como NAPL, LNAPL o DNAPL, y la matriz mineral.
- 2) Ensayar el pretratamiento de los materiales usando oxidantes químicos para evaluar la viscosidad, la tensión superficial y los cambios de densidad.
- 3) Realizar el ensayo de diversas mezclas de tensioactivos y codisolventes en la formación óptima de emulsiones. La formación óptima conduce a la masa máxima de extracción de contaminantes mientras se sigue manteniendo un sistema de emulsión y se minimiza la masa de tensioactivos y codisolventes necesarios para una emulsificación óptima.
- 4) Ensayar la adición de sales, ácidos y bases en la desestabilización de los coloides y en la eficacia de las propiedades del tensioactivo-codisolvente.
- 5) Realizar ensayos sobre los efectos de la adición de diversas concentraciones de biopolímeros en la viscosidad y la densidad de la emulsión. La elección óptima de biopolímero y dosis es aquella que aumenta la viscosidad a un punto deseado para el transporte a través del depósito (o reactor) y para la recuperación de la extracción.

- 6) Ensayar los efectos del calor aportado en cada una de las propiedades anteriores.  
 7) Realizar un ensayo de campo usando una secuencia de tratamiento, oxidación, extracción con tensioactivo-codisolvente, adición de biopolímero a la emulsión o inmediatamente después de la adición de tensioactivo-codisolvente.  
 8) Empujar el contaminante emulsionado con agua o salmuera a una zona de eliminación de extracción.

#### Referencias:

- (1) Hoag, G.E.; Chheda, P.; Woody, B.A.; Dobbs, G.M. "Chemical Oxidation of Volatile Organic Compounds," Patente US 6 019 548, publicada el 1 de febrero de 2000.  
 (2) Hoag, G.E.; Chheda, P.; Woody, B.A.; y Dobbs, G.M. "Chemical Oxidation of Volatile Organic Compounds, Patente US 6 474 908, publicada el 5 de noviembre de 2002.  
 (3) Huang, K., Couttenye, R.A., y Hoag, G. (2002) "Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tertbutyl ether (MTBE)". *Chemosphere* 49 (4), 413-420.  
 (4) Liang, C., Bruell, C., Marley, M., y Sperry, K. (2003) "Thermally activated persulfate oxidation of trichloroethylene (TCE) and 1,1,1-trichloroethane (TCA) in aqueous systems and soil slurries". *Soil and Sediment Contamination* 12 (2), 207-228.  
 (5) Couttenye, R.A.; Huang, K.C.; Hoag, G.E.; Suib, S.L. "Evidence of Sulfate Free Radical (SO<sub>4</sub>•-) Formation under Heat-assisted Persulfate Oxidation of MTBE". *Proceedings of the 19th Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Assessment, and Remediation, Conference and Exposition*, Atlanta, GA, Estados Unidos, 5-8 Nov., 2002, 345-350.  
 (6) Berlin, A.A. *Kinetics and Catalysis*. 1986, 27, 34-39.  
 (7) House, D.A. *Chem. Rev.* 1962, 62, 185-200.  
 (8) Kolthoff, I.M.; Medalia, A.I.; Raaen, H.P. *Journal of American Chemical Society*. 1951, 73, 1733-1739.  
 (9) Kislenco, V.N.; Berlin, A.A.; Litovchenko, N.V. *Russian Journal of General Chemistry*. 1995, 65, 7, 1092-1096.  
 (10) Kislenco, V.N.; Berlin, A.A.; Litovchenko, N.V. *Kinetics and Catalysis*. 1997, 38, 3, 391-396.  
 (11) Brown, R., Robinson, D., Sethi, D., y Block, P. "Second generation persulfate ISCO". *Second International Conference on Oxidation and Reduction Technologies for In-Situ Treatment of Soil and Groundwater*. Toronto, Canadá.  
 (12) Hoag, G.E., y Mao, Feng, "An Analysis of Chelated Iron Activated Persulfate-Mechanisms and Reactions", *The Third International Conference on Oxidation and Reduction Technologies for In-Situ Treatment of Soil and Groundwater (ORTs-3)*. 2004. San Diego, CA, 24-28 octubre, 2004.  
 (13) Liang, C., Bruell, C., Marley, M., y Sperry, K. (2004) "Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE: II. Activated by chelated ferrous ion". *Chemosphere* 55 (9), 1225-1233.  
 (14) Robinson, D., Brown, R., Dablow, J, y Rowland, K. (2004) "Chemical oxidation of MGP residuals and dicyclopentadiene at a former MGP site", *Proceedings of the Fourth International Conference on the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Monterrey, CA, Mayo 2004. Batelle Press, Columbia, OH.  
 (15) Block, P.A., Brown, R.A., y Robinson, D. (2004) "Novel activation technologies for sodium persulfate in situ chemical oxidation", *Proceedings of the Fourth International Conference on the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Monterrey, CA, Mayo 2004. Batelle Press, Columbia, OH.  
 (16) Zhai, X, Hua, I., y Rao, P.S.C. (2004) "Cosolvent-enhanced chemical oxidation of PCE by potassium permanganate: Laboratory-scale evaluation", *The Third International Conference on Oxidation and Reduction Technologies for In-Situ Treatment of Soil and Groundwater (ORTs-3)*. 2004. San Diego, CA, 24-28 octubre, 2004.  
 (17) Dugan, P.J., Siegrist, R.L., Crimi, M.L., y Divinr, C.E. (2004) "Coupling surfactants/cosolvents with oxidants: Effects on remediation and performance assessment", *The Third International Conference on Oxidation and Reduction Technologies for In-Situ Treatment of Soil and Groundwater (ORTs-3)*. 2004. San Diego, CA, 24-28 octubre, 2004.  
 (18) Young, C.M., Dwarakanath, V., Mailk, T., Milner, L, Chittet, J., Jazdanian, A., Huston, N, y Weerasooryia, V. (2002) "In-situ remediation of Coal-Tar Impacted Soil by Biopolymer-surfactant flooding", *Proceedings of the Second International Conference on the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Monterrey, CA, Mayo 2002. Batelle Press, Columbia, OH.  
 (19) Carvel, D.D., y Cartwright, R.T. (2005) "Innovative heavy oil contaminant remediation at typical MGP remediation sites" Datos no publicados procedentes de los sitios web:<http://www.mecx.net/services1.html>.  
 (20) Falta, R.W. (1998) "Using Phase Diagrams to Predict the Performance of Cosolvent Floods for NAPL Remediation". *Ground Water Monit. Rem.* 18 (3), 227-232.  
 (21) Shiau, B.J., Sabatini, D.A., y Harwell, J.H. (1994) "Solubilization and mobilization of DNAPLs using direct food additive (edible) surfactants". *Ground Water* 32, 561-569.  
 (22) Martel, R.; Gelinias, P.J.; Desnoyers, J.E.; Masson, A. (1993) "Phase Diagrams to Optimize Surfactant Solutions for Oil and DNAPL Recovery in Aquifers", *Ground Water*, 31, 789-800.  
 (23) Martel, R., y Gelinias, P. (1996) "Surfactant solutions developed for NAPL recovery in contaminated aquifers". *Ground Water*, 34, 143-154.  
 (24) Chun, H. and Scriven, L.E. "Hydrodynamic model of steady movement of a solid/liquid/fluid contact line". *J. Colloid Interface Sci.*, 35:85-101, 1971.  
 (25) Kotterman, M.J.J., Rietberg, H.J., Hage, A., Field, J.A. (1997) "Polycyclic aromatic hydrocarbon oxidation by white-rot fungus *Bjerkandera* sp. Strain BOS55 in the presence of non-ionic surfactants". *Biotechnology and*

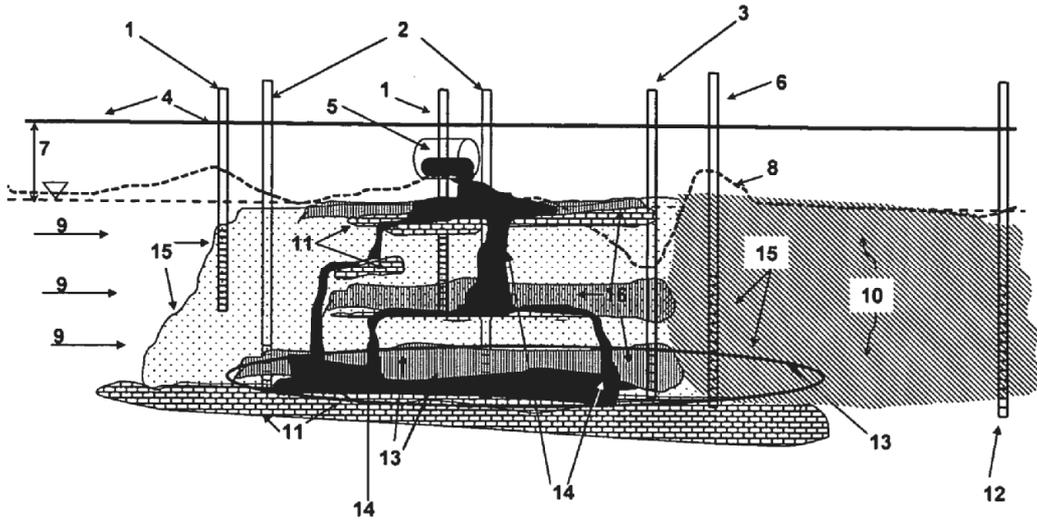
*Bioengineering*, 57, 220-227.

(26) Tawitz, J.W., Annable, M.D., Rao, P.S.C., y Rhue, R.D. (1998) "Field implementation of a Winsor Type I surfactant/alcohol mixture for in situ solubilization of a complex LNAPL as a single phase microemulsion". *Environmental Science and Technology*, 32, 523-530.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento de extracción de un hidrocarburo de petróleo y/o un líquido en fase no acuosa (NAPL) de un subsuelo, que comprende:
  - 5 introducir en el subsuelo un tensioactivo y/o un codisolvente para aumentar la solubilidad y/o la movilidad del hidrocarburo de petróleo y/o el NAPL y solubilizar y/o desorber el hidrocarburo de petróleo y/o el NAPL;
  - introducir en el subsuelo un oxidante líquido que genera una fase gaseosa;
  - permitir que el oxidante que genera una fase gaseosa se descomponga para formar una fase gaseosa;
  - 10 permitir que la fase gaseosa limpie hidrodinámicamente el hidrocarburo de petróleo y/o el NAPL de las partículas de suelo del subsuelo;
  - inducir el hidrocarburo de petróleo y/o el NAPL a que fluyan hacia un pozo de extracción;
  - extraer el NAPL del subsuelo a través del pozo de extracción.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el hidrocarburo de petróleo y/o el NAP es un líquido ligero en fase no acuosa (LNAPL).
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el hidrocarburo de petróleo y/o el NAP es un líquido denso en fase no acuosa (DNAPL).
4. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, que comprende adicionalmente emplazar fracturas en el subsuelo, en el que el oxidante y/o el tensioactivo se introducen en el subsuelo a través de las fracturas.
5. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el oxidante y/o el tensioactivo se introducen mediante inyección a presión.
6. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el oxidante y/o el tensioactivo se introducen mediante inyección sin presión.
7. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, que comprende adicionalmente permitir que el oxidante oxide el hidrocarburo de petróleo y/o el NAPL, disminuyendo así su peso molecular, disminuyendo su viscosidad, y/o movilizándolo hacia un pozo de extracción.
8. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, que comprende introducir una especie de hierro en el subsuelo.
9. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que el tensioactivo y/o el codisolvente son biodegradables o son un extracto vegetal de origen natural o están preparados a partir de un extracto vegetal de origen natural.
10. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, que comprende introducir en el subsuelo una base seleccionada entre el grupo que consiste en hidróxido de sodio, carbonato alcalino, bicarbonato alcalino y bicarbonato de sodio.
11. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, que comprende introducir un antioxidante en el subsuelo.
12. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en el que el tensioactivo tiene un valor del equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) en el intervalo de entre 10 y 12.
13. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en el que el tensioactivo tiene un valor del equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) en el intervalo de entre 12 y 15.
14. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-13, que comprende:
  - 40 obtener una muestra del sitio contaminado o componer una muestra simulada o análoga;
  - ensayar la muestra con diversas concentraciones de oxidante y tensioactivo en varias condiciones de temperatura, presión, y caudal de oxidante y tensioactivo;
  - determinar la tasa de movilización del contaminante en las diversas condiciones; y
  - 45 seleccionar el oxidante y el tensioactivo óptimos para su introducción en el subsuelo, las concentraciones óptimas de oxidante y tensioactivo para su inyección en el subsuelo, y las condiciones óptimas de temperatura, presión, y caudal para reducir la cantidad de contaminante en el sitio del subsuelo.

S-ISCO® y extracción de DNAPL simultáneas (S-ISCO-DE)



**FIGURA 1**

Legendas en el texto

Mejora de la disolución del DNAPL de una MGP con  
Citrus Burst-3

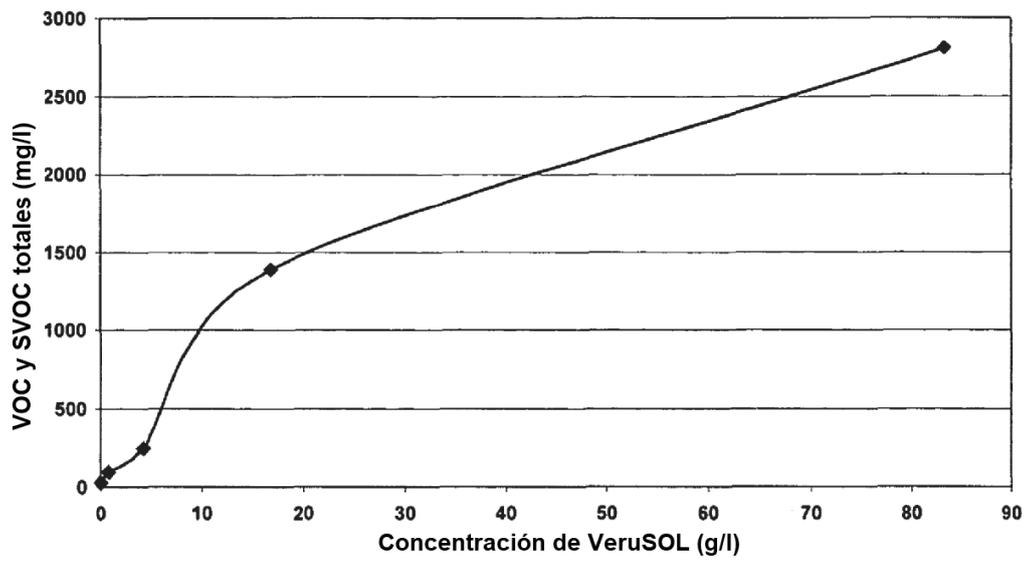


FIGURA 2

Solubilidad de compuestos PAH seleccionados con Citrus Burst-3 y el DNAPL de una MGP

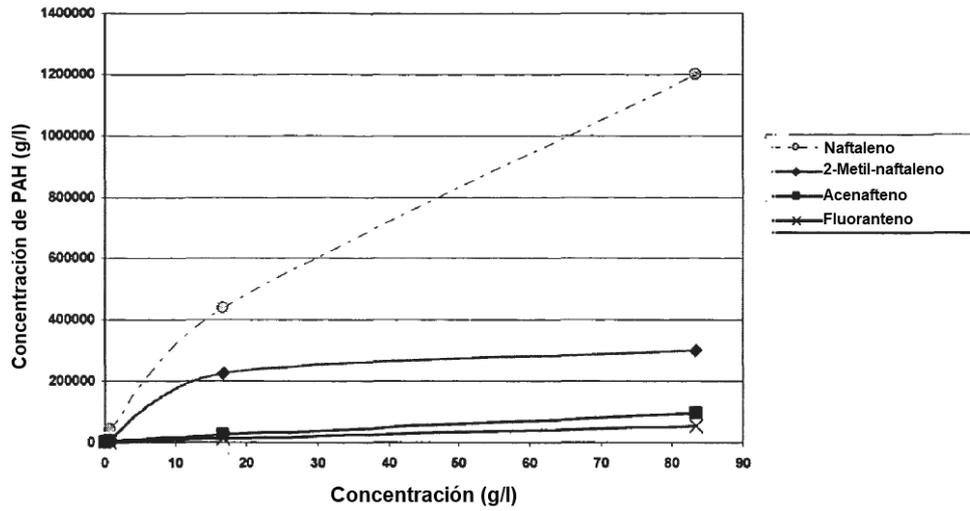


FIGURA 3

Factores de mejora de la solubilidad para el DNAPL de una antigua MGP con Citrus Burst-3

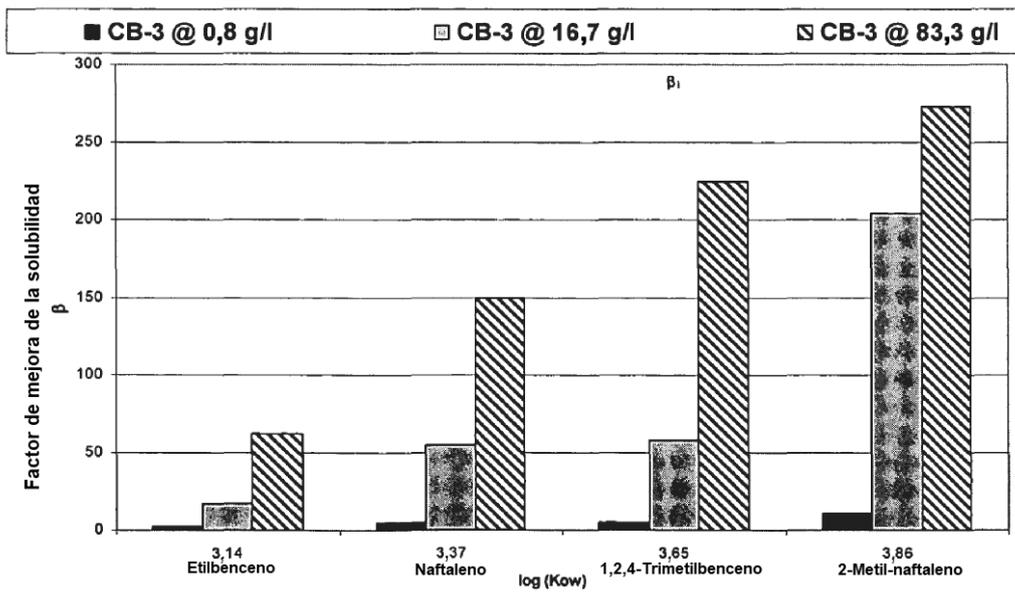


FIGURA 4

Relación Disolución - IFT MGP

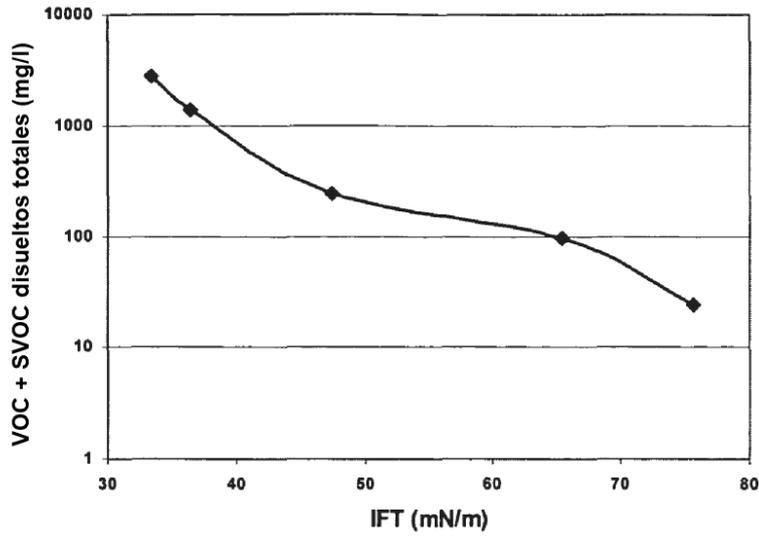


FIGURA 5

Factor de mejora de la solubilidad para Tetracloruro de carbono (CTC), Tetracloroetano (PCE), y Hexaclorobutadieno (HCBD) a dosis variables de Citrus Burst-3

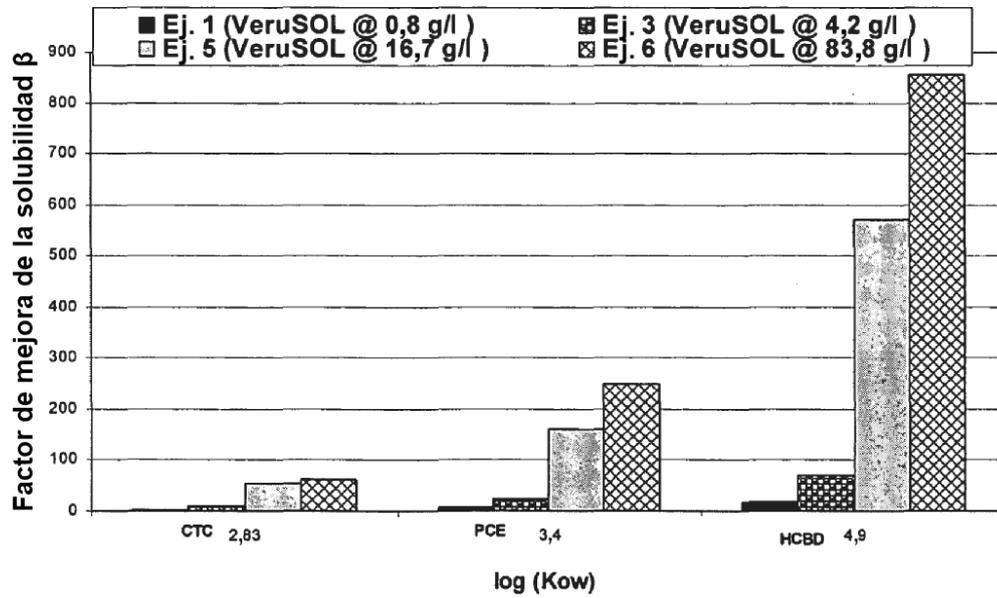
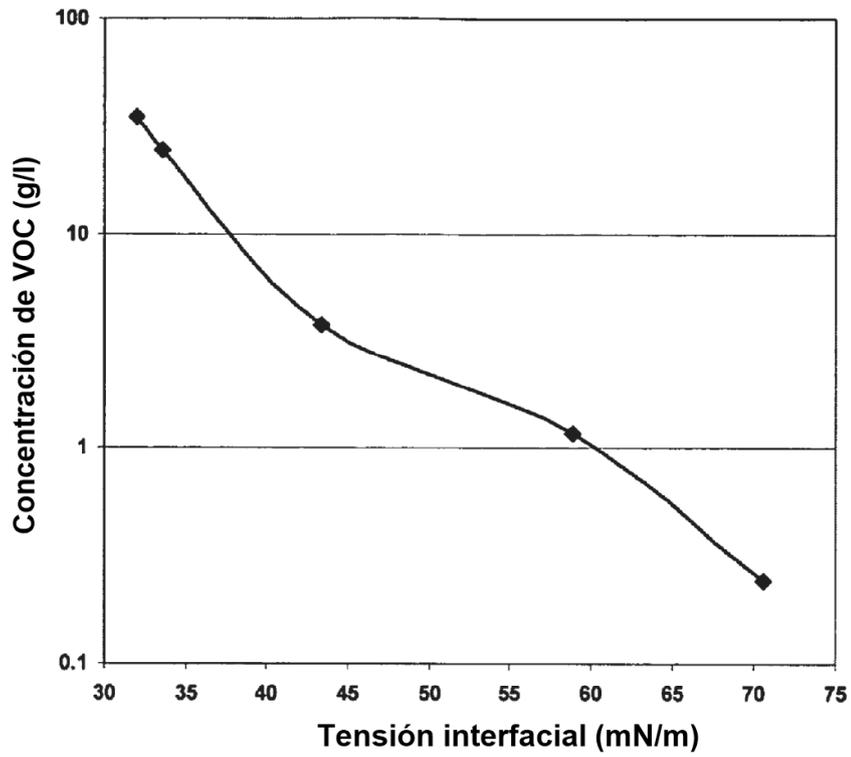


FIGURA 6

**Relación Solubilización de DNAPL  
con disolvente clorado - IFT**



**FIGURA 7**

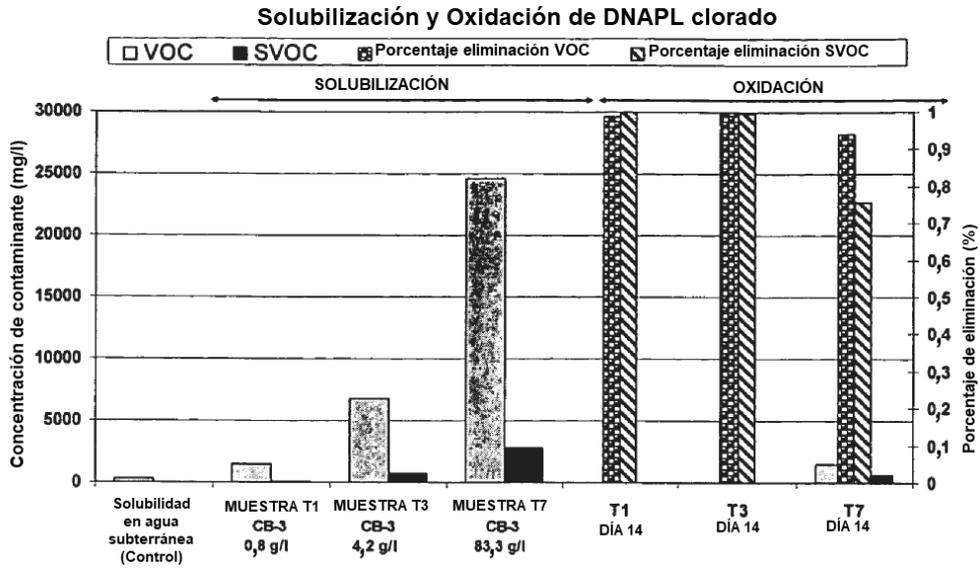


FIGURA 8

Efecto del pH sobre la estabilidad de la IFT de 1000 mg/l de CB-3

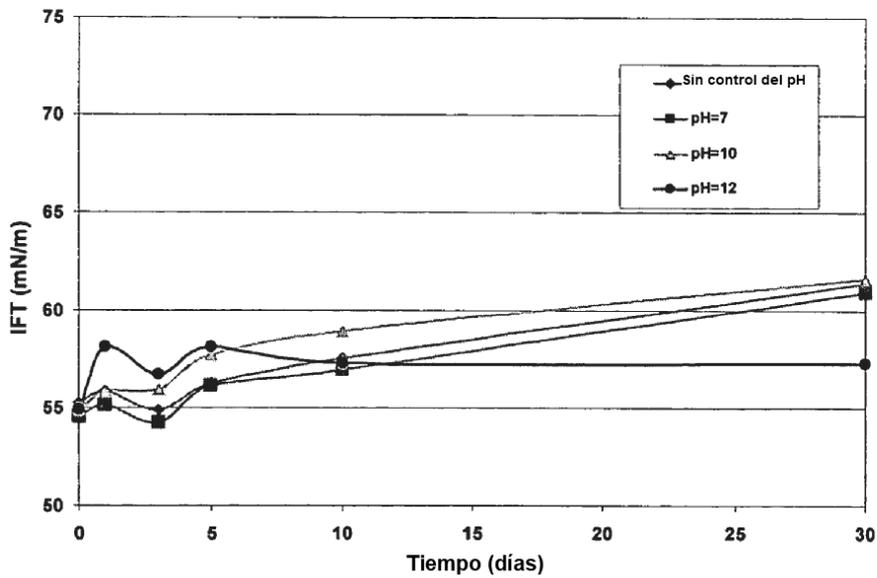


FIGURA 9

Estabilidad de la IFT con persulfato alcalino a pH =12

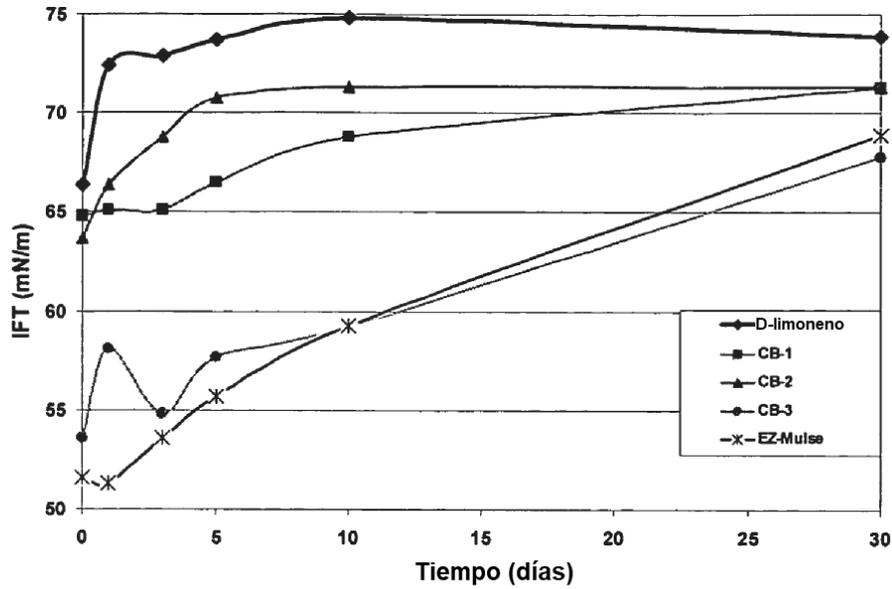


FIGURA 10

Estabilidad de la IFT con persulfato y persulfato activado

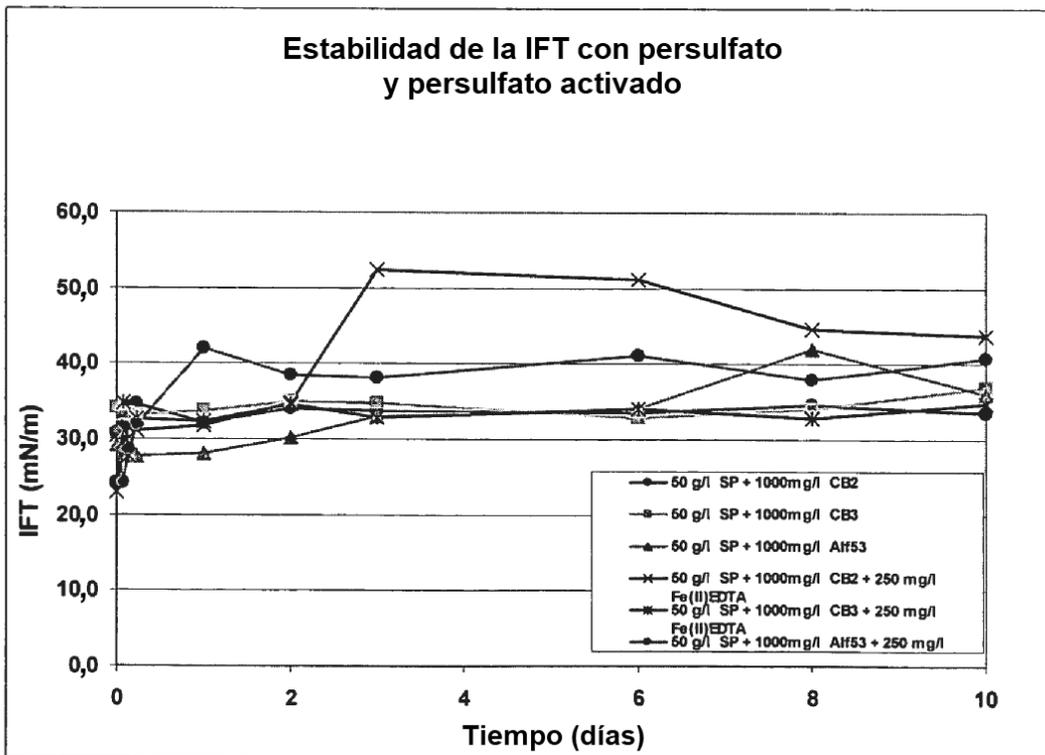


FIGURA 11

Estabilidad de la IFT con persulfato activado con Fe(II)-EDTA  
 Citrus Burst-3 constante para todos los experimentos @ 2000 mg/l  
 Fe(II)-EDTA constante para todos los experimentos @ 250 mg/l

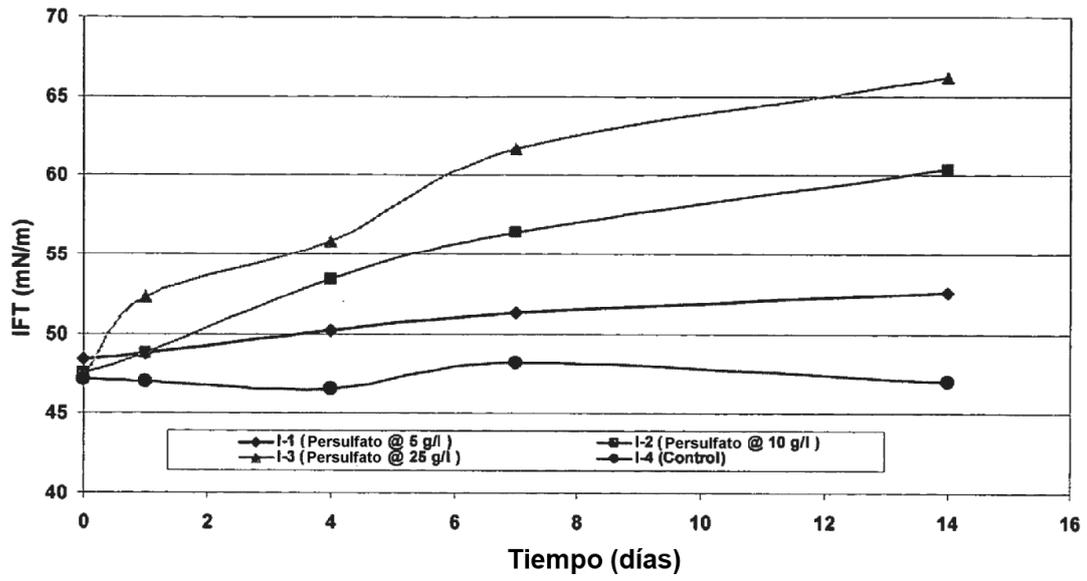


FIGURA 12

**Estabilidad de la IFT con persulfato activado con peróxido**

Citrus Burst-3 para todos los experimentos @ 2000 mg/l

Persulfato de sodio para todos los experimentos @ 25 g/l

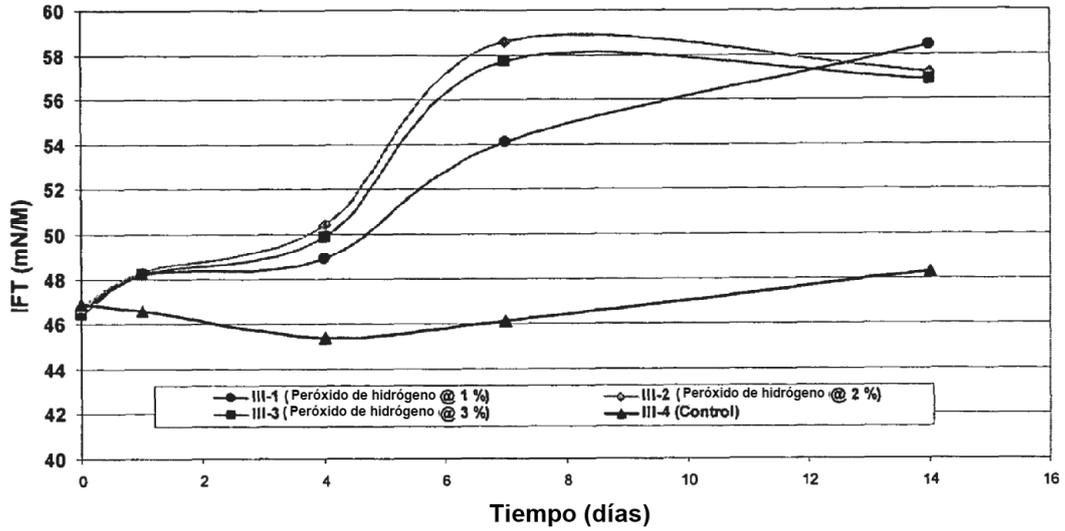


FIGURA 13

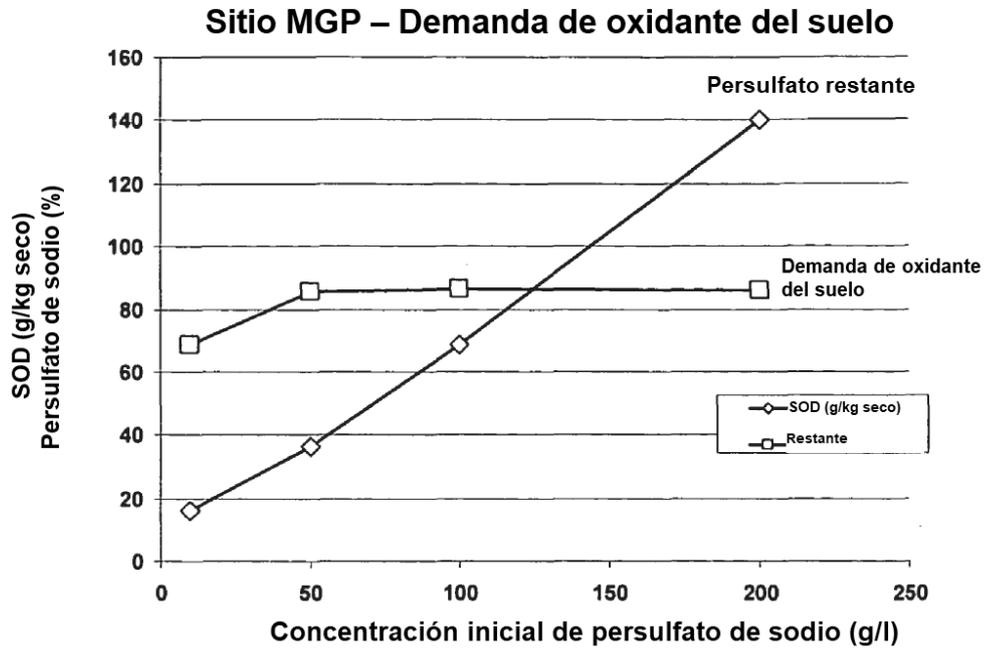
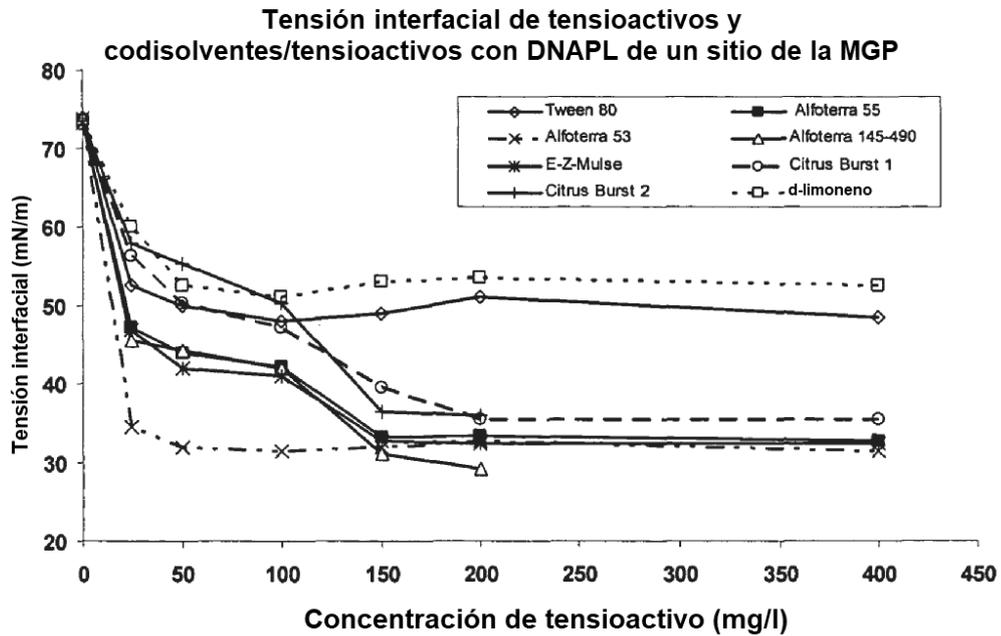


FIGURA 14



Nota: 3 ml de DNAPL en 35 ml de agua subterránea del sitio.

FIGURA 15

Eliminación de COC de una MGP en columnas de suelo purgadas con varios tensioactivos y mezclas codisolvente-tensioactivo

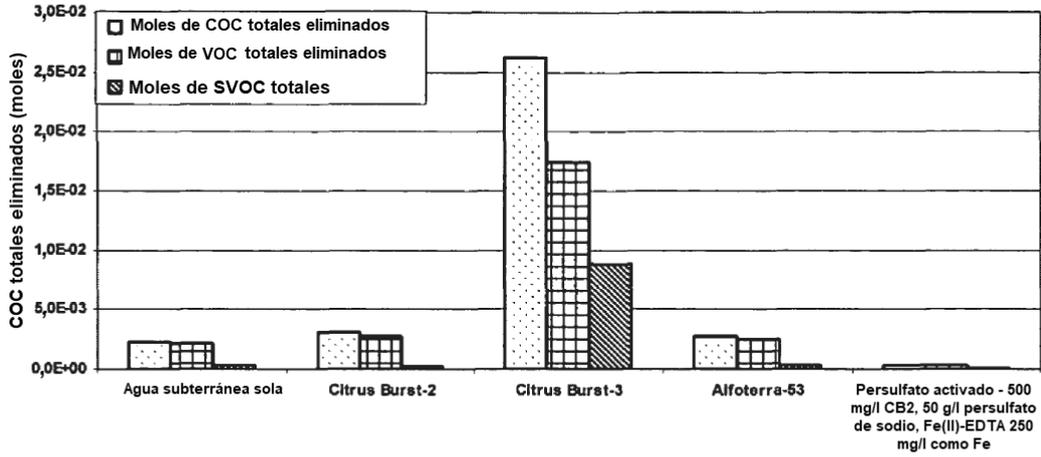


FIGURA 16

Tratamiento en el sitio de una MGP de una suspensión de suelo mediante S-ISCO

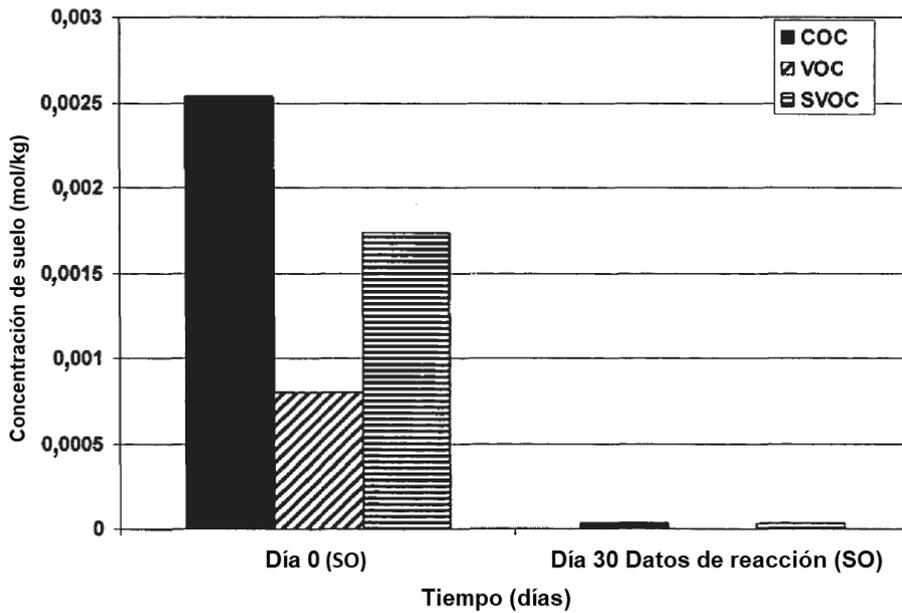
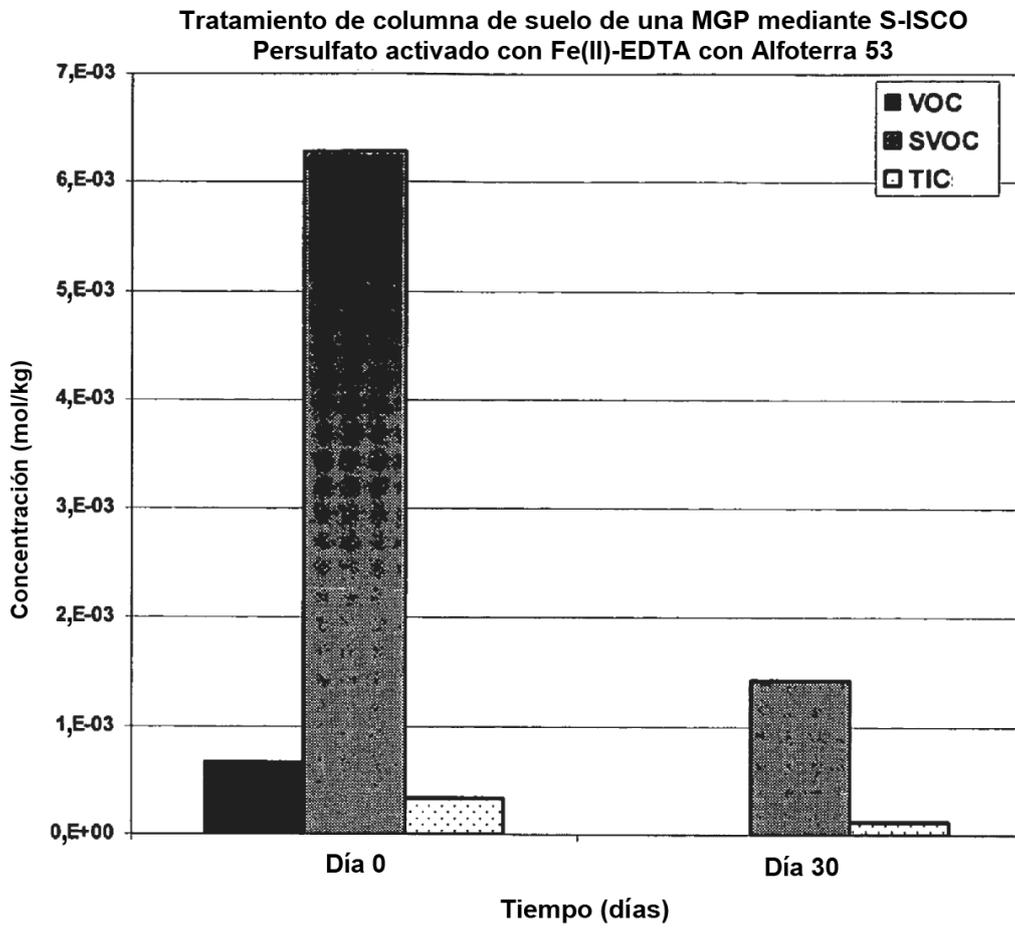


FIGURA 17



**FIGURA 18**

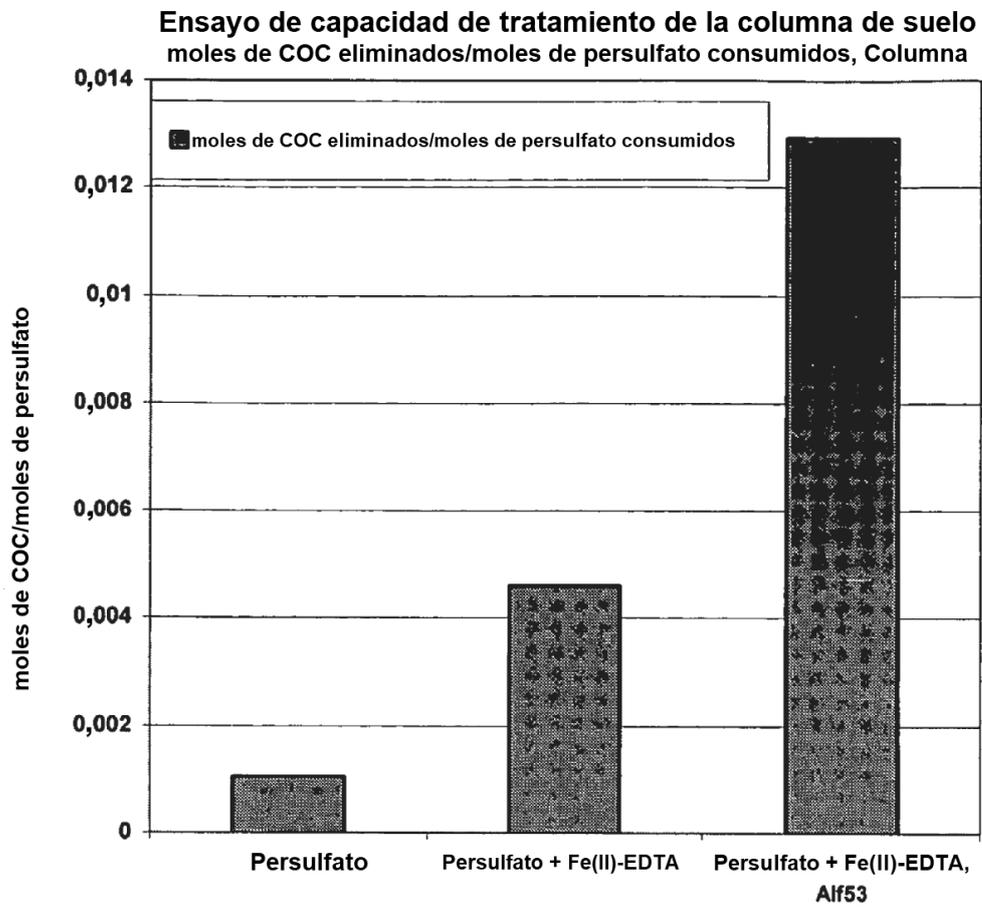


FIGURA 19

CONCENTRACIONES FINALES DE TPH DEL SUELO EN EXPERIMENTOS DE COLUMNA

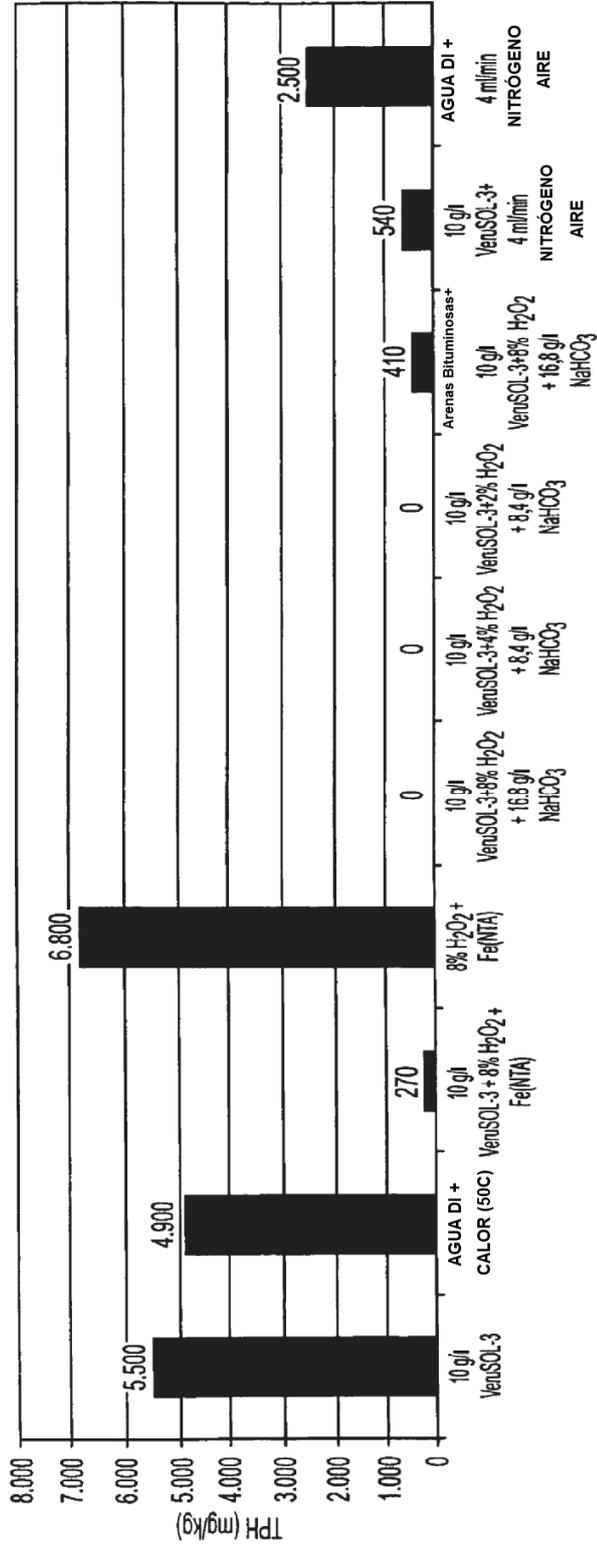
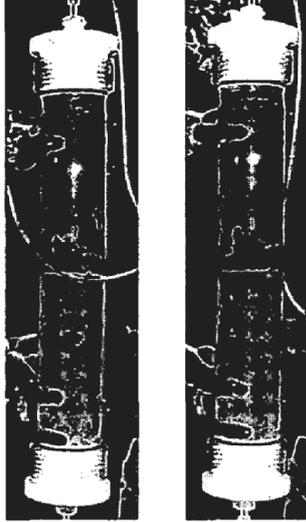


FIG. 20a

**Experimentos de columna de una MGP: Efecto de la influencia de 10 g/l de VeruSOL®-3 sobre el DNAPL de una MGP (antes y después de un experimento de 14 días)**

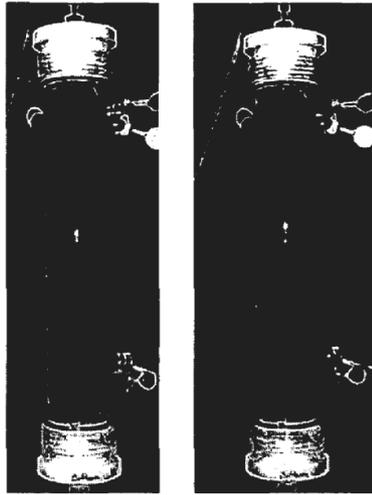


Condiciones experimentales: las dimensiones de la columna son

L = 30 cm, D = 5 cm; columna enriquecida con 8 gramos del DNAPL de una MGP; caudal @ ~ 5 ml/min; experimento realizado durante 14 días

**FIGURA 20b**

**Experimentos de columna de una MGP: Efecto del agua desionizada y el calor sobre el DNAPL de una MGP (antes y después de un experimento de 8 días)**

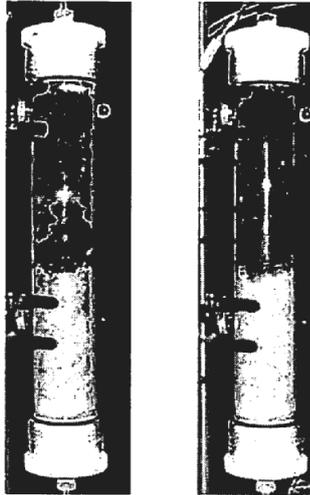


Condiciones experimentales: las dimensiones de la columna son

L = 30 cm, D = 5 cm; columna enriquecida con 8 gramos del DNAPL de una MGP; caudal @ ~ 5 ml/min; experimento realizado durante 8 días en una incubadora a 50 °C

**FIGURA 20c**

**Experimentos de columna de una MGP: Efecto de 10 g/l de VeruSOL®-3, 8 % de peróxido de hidrógeno, y Fe(NTA) sobre el DNAPL de una MGP (antes y después de un experimento de 14 días)**



Condiciones experimentales: las dimensiones de la columna son

L = 30 cm, D = 5 cm; columna enriquecida con 8 gramos del DNAPL de una MGP; caudal @ ~ 5 ml/min; experimento realizado durante 14 días

**FIGURA 20d**

**Experimentos de columna de una MGP: Efecto de 8 % de peróxido de hidrógeno,  
y Fe(NTA) sobre el DNAPL de una MGP  
(antes y después de un experimento de 10 días)**

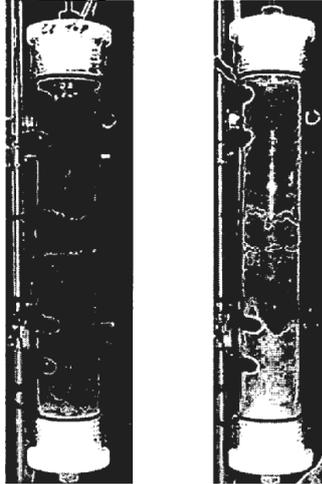


Condiciones experimentales: las dimensiones de la columna son

L = 30 cm, D = 5 cm; columna enriquecida con 8 gramos del DNAPL de una MGP; caudal @ ~ 5 ml/min; experimento realizado durante 10 días

**FIGURA 20e**

**Experimentos de columna de una MGP: Efecto de 10 g/l de VeruSOL®-3, 8 % de peróxido de hidrógeno, y 16,8 g/l de NaCO<sub>3</sub> sobre el DNAPL de una MGP (antes y después de un experimento de 3 días)**



Condiciones experimentales: las dimensiones de la columna son

L = 30 cm, D = 5 cm; columna enriquecida con 8 gramos del DNAPL de una MGP; caudal @ ~ 5 ml/min; experimento realizado durante 3 días

**FIGURA 20f**

**Experimentos de columna de una MGP: Efecto de 10 g/l de VeruSOL®-3, 4 % de peróxido de hidrógeno, y 8,4 g/l de NaCO<sub>3</sub> sobre el DNAPL de una MGP (antes y después de un experimento de 3 días)**



Condiciones experimentales: las dimensiones de la columna son

L = 30 cm, D = 5 cm; columna enriquecida con 8 gramos del DNAPL de una MGP; caudal @ ~ 5 ml/min; experimento realizado durante 3 días

**FIGURA 20g**

**Experimentos de columna de una MGP: Efecto de 10 g/l de VeruSOL®-3, 2 % de peróxido de hidrógeno, y 8,4 g/l de NaCO<sub>3</sub> sobre el DNAPL de una MGP (antes y después de un experimento de 3 días)**

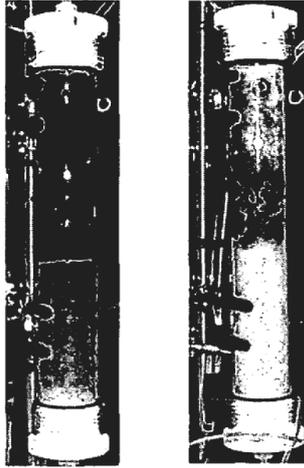


Condiciones experimentales: las dimensiones de la columna son

L = 30 cm, D = 5 cm; columna enriquecida con 8 gramos del DNAPL de una MGP; caudal @ ~ 5 ml/min; experimento realizado durante 3 días

**FIGURA 20h**

**Experimentos de columna de arenas bituminosas: Efecto de 10 g/l de VeruSOL®-3, y 4 ml/min de aire con nitrógeno sobre el DNAPL de una MGP (antes y después de un experimento de 12 días)**

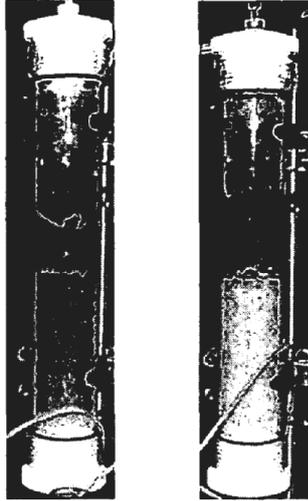


Condiciones experimentales: las dimensiones de la columna son

L = 30 cm, D = 5 cm; columna enriquecida con 100 gramos de arenas bituminosas homogeneizadas con 100 gramos de arena limpia; caudal @ ~ 5 ml/min; experimento realizado durante 12 días

**FIGURA 20i**

**Experimentos de columna de una MGP: Efecto de 10 g/l de VeruSOL®-3, y 4 ml/min de aire con nitrógeno sobre el DNAPL de una MGP (antes y después de un experimento de 13 días)**



Condiciones experimentales: las dimensiones de la columna son  
L = 30 cm, D = 5 cm; columna enriquecida con 8 gramos del DNAPL de una MGP; caudal @ ~ 5 ml/min; experimento realizado durante 13 días

**FIGURA 20j**

Experimentos de columna de una MGP: Efecto de 10 g/l de VeruSOL®-3, y 4 ml/min de aire con nitrógeno sobre el DNAPL de una MGP (antes y después de un experimento de 12 días)

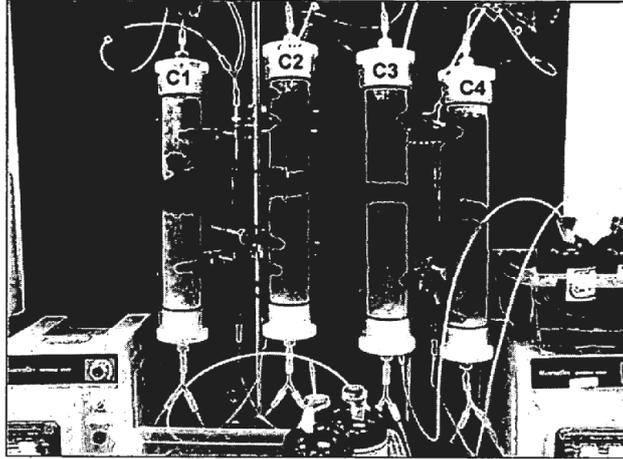


Condiciones experimentales: las dimensiones de la columna son

L = 30 cm, D = 5 cm; columna enriquecida con 8 gramos del DNAPL de una MGP; caudal @ ~ 5 ml/min; experimento realizado durante 12 días

FIGURA 20k

Condiciones experimentales de desplazamiento de un líquido en fase no acuosa



C1 = Columna de control

C2 = Peróxido de hidrógeno @ 8 %, VeruSOL @ 10 g/l, NaHCO<sub>3</sub> @ 16,8 g/l Caudal @ 0,5 ml/min

C3 = Peróxido de hidrógeno @ 4 %, VeruSOL @ 10 g/l, NaHCO<sub>3</sub> @ 8,4 g/l Caudal @ 0,5 ml/min

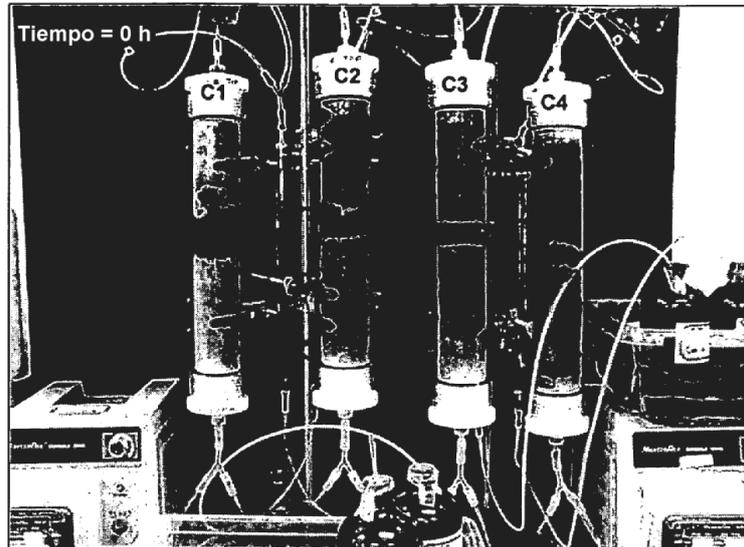
C4 = Peróxido de hidrógeno @ 2 %, VeruSOL @ 10 g/l, NaHCO<sub>3</sub> @ 8,4 g/l Caudal @ 0,5 ml/min

Notas: todas las columnas contenían 950 gramos de arena y estaban enriquecidas con 8 gramos de DNAPL (MGP);

Las dimensiones de la columna son longitud = 30 cm; diámetro = 5 cm, volumen = 589 ml

FIGURA 21a

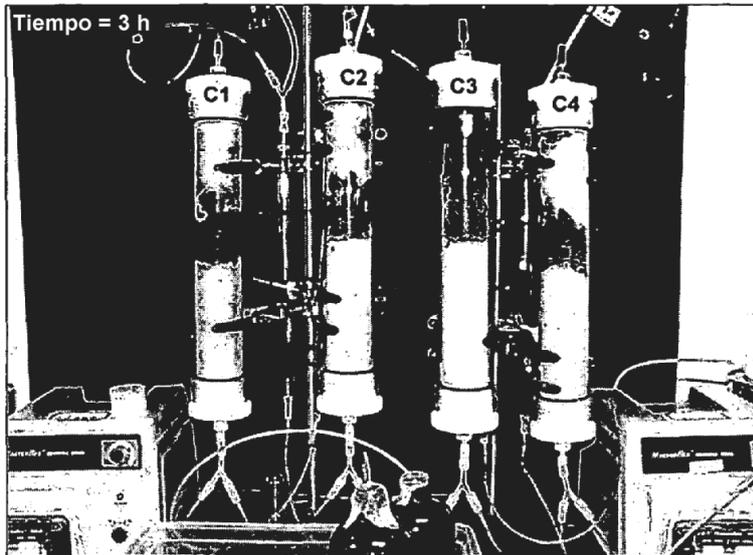
Condiciones experimentales de desplazamiento de un líquido en fase no acuosa



- C1 = Columna de control
- C2 = Peróxido de hidrógeno @ 8 %, VeruSOL @ 10 g/l, NaHCO<sub>3</sub> @ 16,8 g/l Caudal @ 0,5 ml/min
- C3 = Peróxido de hidrógeno @ 4 %, VeruSOL @ 10 g/l, NaHCO<sub>3</sub> @ 8,4 g/l Caudal @ 0,5 ml/min
- C4 = Peróxido de hidrógeno @ 2 %, VeruSOL @ 10 g/l, NaHCO<sub>3</sub> @ 8,4 g/l Caudal @ 0,5 ml/min

FIGURA 21b

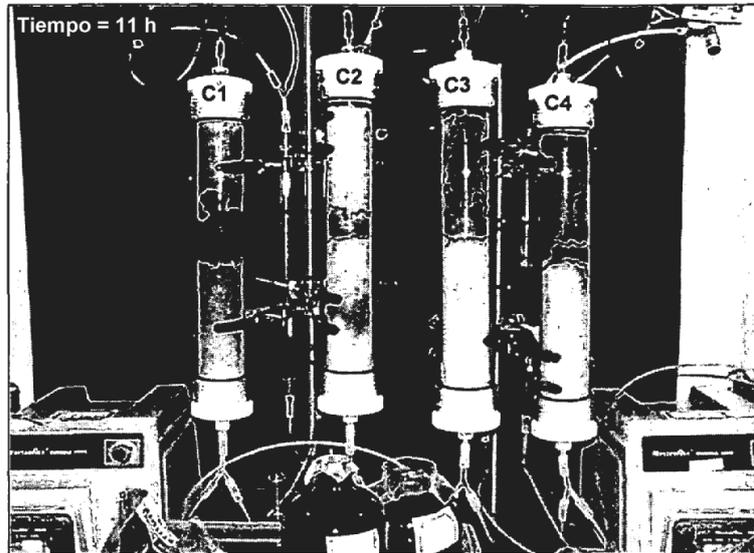
Condiciones experimentales de desplazamiento de un líquido en fase no acuosa



C1 = Columna de control  
C2 = Peróxido de hidrógeno @ 8 %, VeruSOL @ 10 g/l, NaHCO<sub>3</sub> @ 16,8 g/l Caudal @ 0,5 ml/min  
C3 = Peróxido de hidrógeno @ 4 %, VeruSOL @ 10 g/l, NaHCO<sub>3</sub> @ 8,4 g/l Caudal @ 0,5 ml/min  
C4 = Peróxido de hidrógeno @ 2 %, VeruSOL @ 10 g/l, NaHCO<sub>3</sub> @ 8,4 g/l Caudal @ 0,5 ml/min  
Notas: El DNALP de la columna 3 alcanzó la parte superior de la columna

FIGURA 21c

Condiciones experimentales de desplazamiento de un líquido en fase no acuosa



C1 = Columna de control

C2 = Peróxido de hidrógeno @ 8 %, VeruSOL @ 10 g/l, NaHCO<sub>3</sub> @ 16,8 g/l Caudal @ 0,5 ml/min

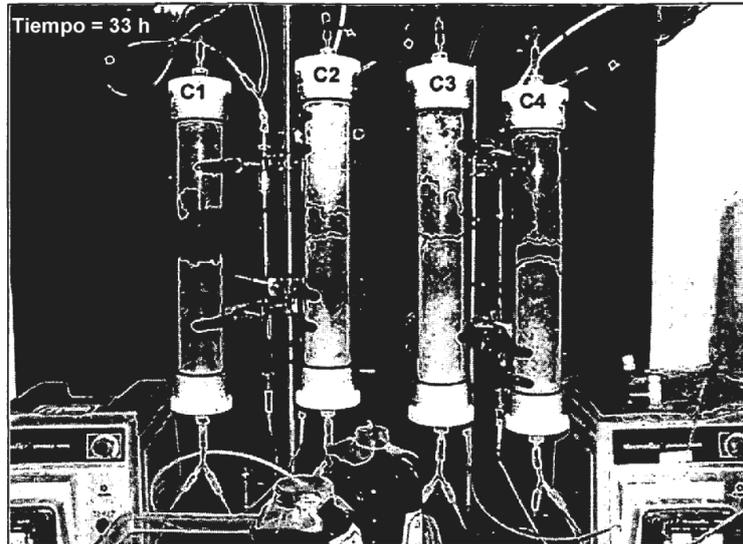
C3 = Peróxido de hidrógeno @ 4 %, VeruSOL @ 10 g/l, NaHCO<sub>3</sub> @ 8,4 g/l Caudal @ 0,5 ml/min

C4 = Peróxido de hidrógeno @ 2 %, VeruSOL @ 10 g/l, NaHCO<sub>3</sub> @ 8,4 g/l Caudal @ 0,5 ml/min

Notas: nada del DNALP que quedaba del DNALP de la columna 2 alcanzó la parte superior de la columna

FIGURA 21d

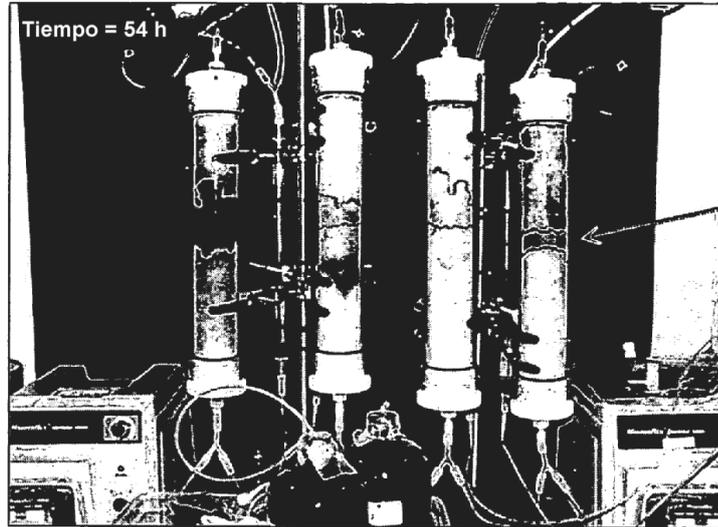
Condiciones experimentales de desplazamiento de un líquido en fase no acuosa



C1 = Columna de control  
C2 = Peróxido de hidrógeno @ 8 %, VeruSOL @ 10 g/l, NaHCO<sub>3</sub> @ 16,8 g/l Caudal @ 0,5 ml/min  
C3 = Peróxido de hidrógeno @ 4 %, VeruSOL @ 10 g/l, NaHCO<sub>3</sub> @ 8,4 g/l Caudal @ 0,5 ml/min  
C4 = Peróxido de hidrógeno @ 2 %, VeruSOL @ 10 g/l, NaHCO<sub>3</sub> @ 8,4 g/l Caudal @ 0,5 ml/min  
Nota: no quedaba DNALP en las columnas 2 y 3

FIGURA 21e

Condiciones experimentales de desplazamiento de un líquido en fase no acuosa

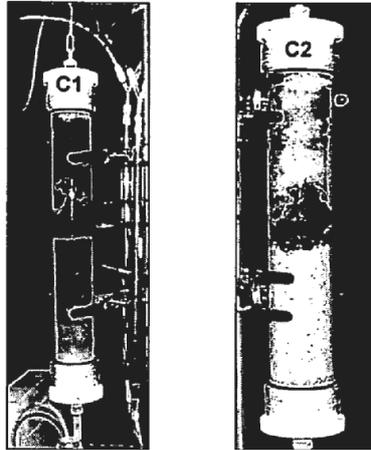


Trazo de la distribución de DNAPL inicial

C1 = Columna de control  
C2 = Peróxido de hidrógeno @ 8 %, VeruSOL @ 10 g/l, NaHCO<sub>3</sub> @ 16,8 g/l Caudal @ 0,5 ml/min  
C3 = Peróxido de hidrógeno @ 4 %, VeruSOL @ 10 g/l, NaHCO<sub>3</sub> @ 8,4 g/l Caudal @ 0,5 ml/min  
C4 = Peróxido de hidrógeno @ 2 %, VeruSOL @ 10 g/l, NaHCO<sub>3</sub> @ 8,4 g/l Caudal @ 0,5 ml/min  
Nota: no quedaba DNALP en las columnas 2, 3 y 4

FIGURA 21f

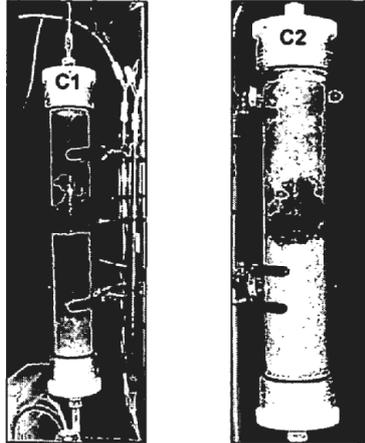
Condiciones experimentales de desplazamiento de un líquido en fase no acuosa



C1 = Peróxido de hidrógeno @ 8 %, Fe-NTA: 250 mg/l como Fe, Caudal @ 0,5 ml/min  
C2 = Peróxido de hidrógeno @ 8 %, VeruSOL @ 10 g/l, Fe-NTA: 250 mg/l como Fe, Caudal @ 0,5 ml/min  
Notas: todas las columnas contenían 950 gramos de arena y estaban enriquecidas con 8 gramos de DNAPL (MGP);  
Las dimensiones de la columna son longitud = 30 cm; diámetro = 5 cm, volumen = 589 ml

FIGURA 22a

Condiciones experimentales de desplazamiento de un líquido en fase no acuosa

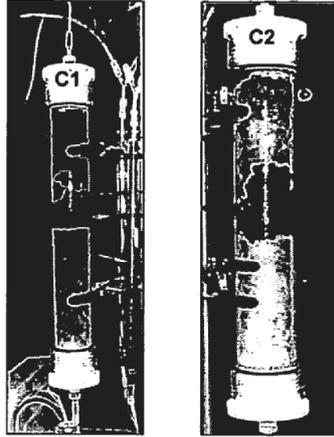


Tiempo = 0 h

C1 = Peróxido de hidrógeno @ 8 %, Fe-NTA: 250 mg/l como Fe, Caudal @ 0,5 ml/min  
C2 = Peróxido de hidrógeno @ 8 %, VeruSOL @ 10 g/l, Fe-NTA: 250 mg/l como Fe, Caudal @ 0,5 ml/min

FIGURA 22b

Condiciones experimentales de desplazamiento de un líquido en fase no acuosa

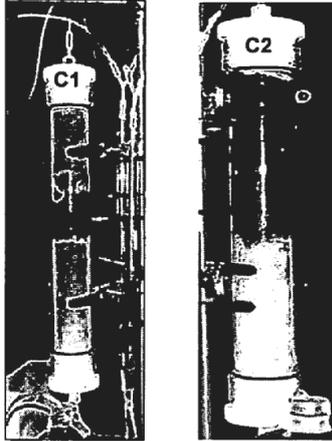


Tiempo = 1 h

C1 = Peróxido de hidrógeno @ 8 %, Fe-NTA: 250 mg/l como Fe, Caudal @ 0,5 ml/min  
C2 = Peróxido de hidrógeno @ 8 %, VeruSOL @ 10 g/l, Fe-NTA: 250 mg/l como Fe,  
Caudal @ 0,5 ml/min

FIGURA 22c

Condiciones experimentales de desplazamiento de un líquido en fase no acuosa

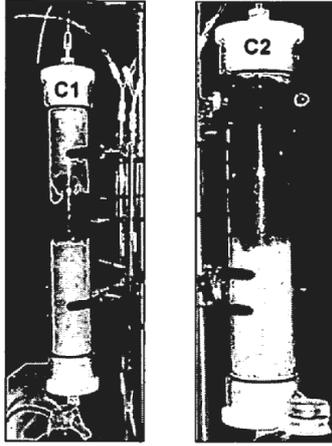


Tiempo = 9 h

C1 = Peróxido de hidrógeno @ 8 %, Fe-NTA: 250 mg/l como Fe, Caudal @ 0,5 ml/min  
C2 = Peróxido de hidrógeno @ 8 %, VeruSOL @ 10 g/l, Fe-NTA: 250 mg/l como Fe,  
Caudal @ 0,5 ml/min

FIGURA 22d

Condiciones experimentales de desplazamiento de un líquido en fase no acuosa

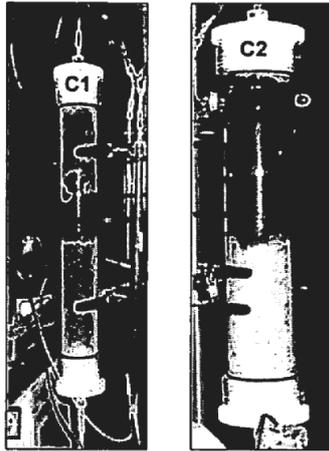


Tiempo = 12 h

C1 = Peróxido de hidrógeno @ 8 %, Fe-NTA: 250 mg/l como Fe, Caudal @ 0,5 ml/min  
C2 = Peróxido de hidrógeno @ 8 %, VeruSOL @ 10 g/l, Fe-NTA: 250 mg/l como Fe,  
Caudal @ 0,5 ml/min

FIGURA 22e

Condiciones experimentales de desplazamiento de un líquido en fase no acuosa



Tiempo = 24 h

C1 = Peróxido de hidrógeno @ 8 %, Fe-NTA: 250 mg/l como Fe, Caudal @ 0,5 ml/min  
C2 = Peróxido de hidrógeno @ 8 %, VeruSOL @ 10 g/l, Fe-NTA: 250 mg/l como Fe,  
Caudal @ 0,5 ml/min

FIGURA 22f

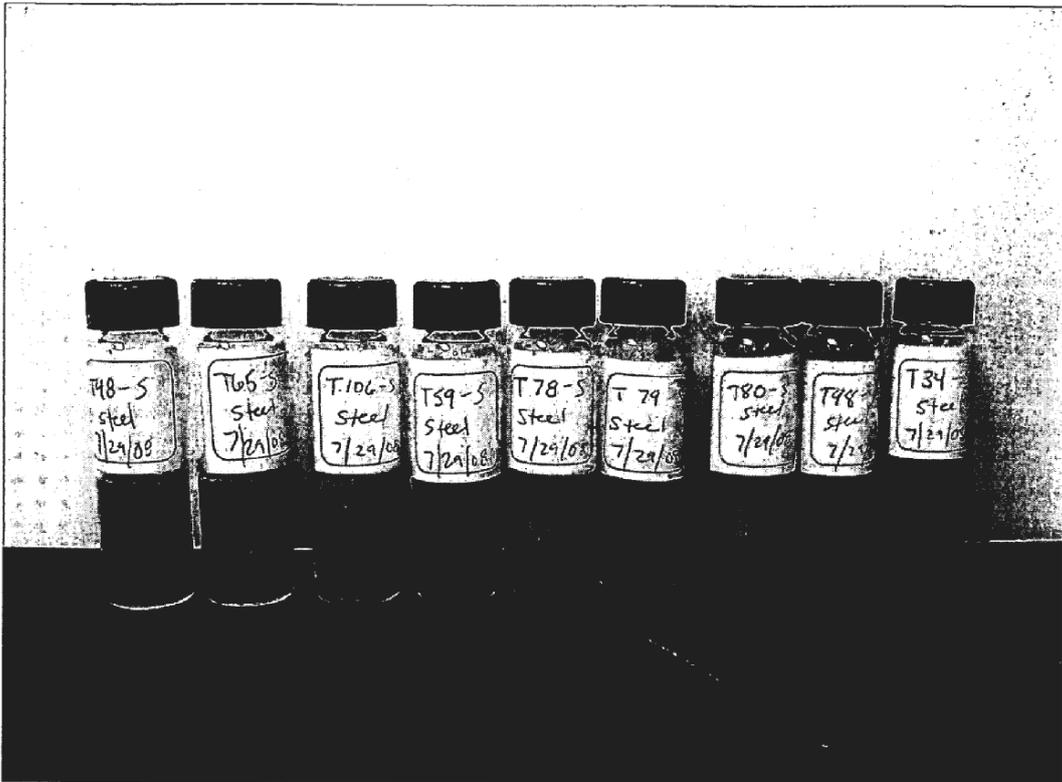


FIGURA 23.



FIGURA 24.



FIGURA 25.

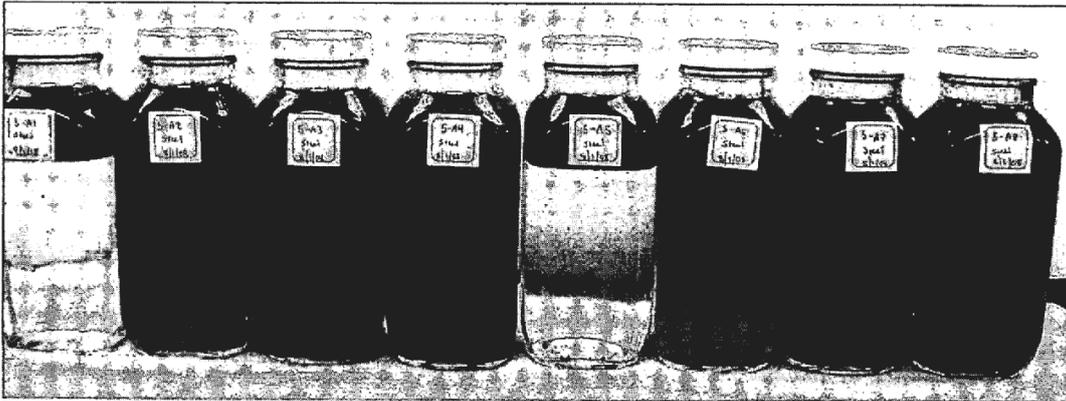
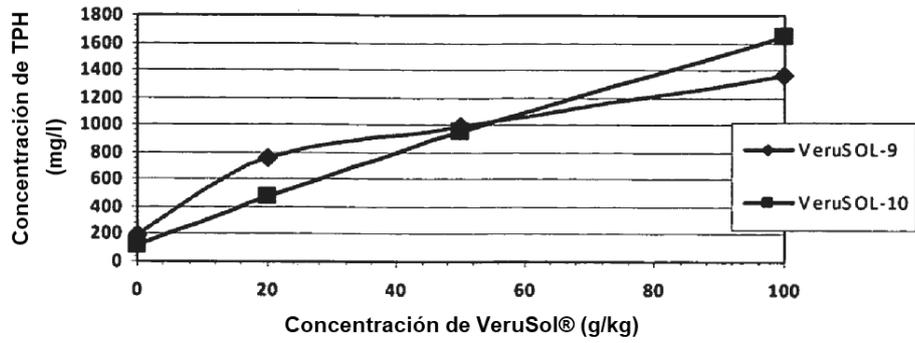
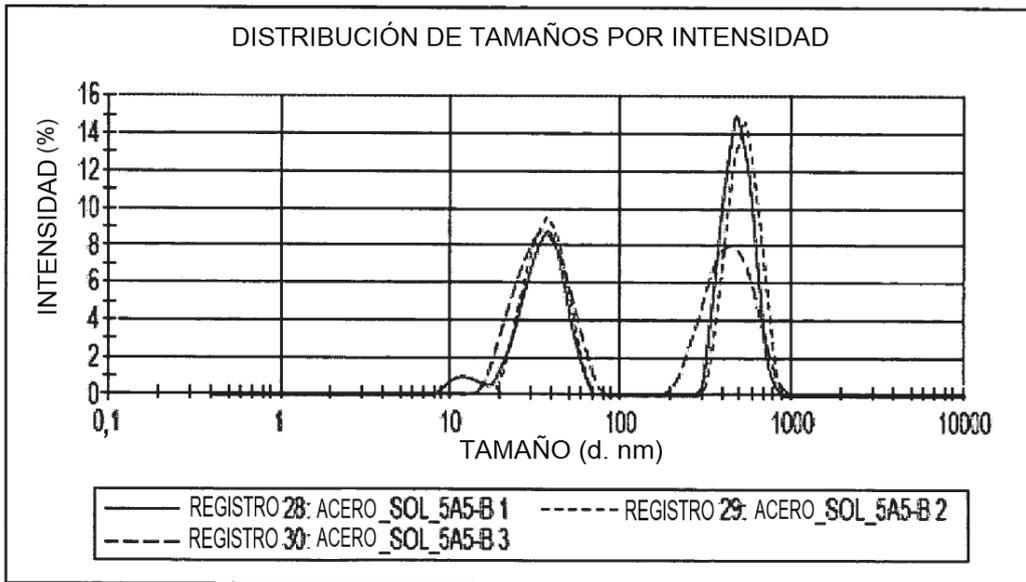


FIGURA 26.

**Concentraciones de TPH del sobrenadante de una emulsión para dos tensioactivos VeruSol®**



**FIGURA 27.**



**FIGURA 28.**

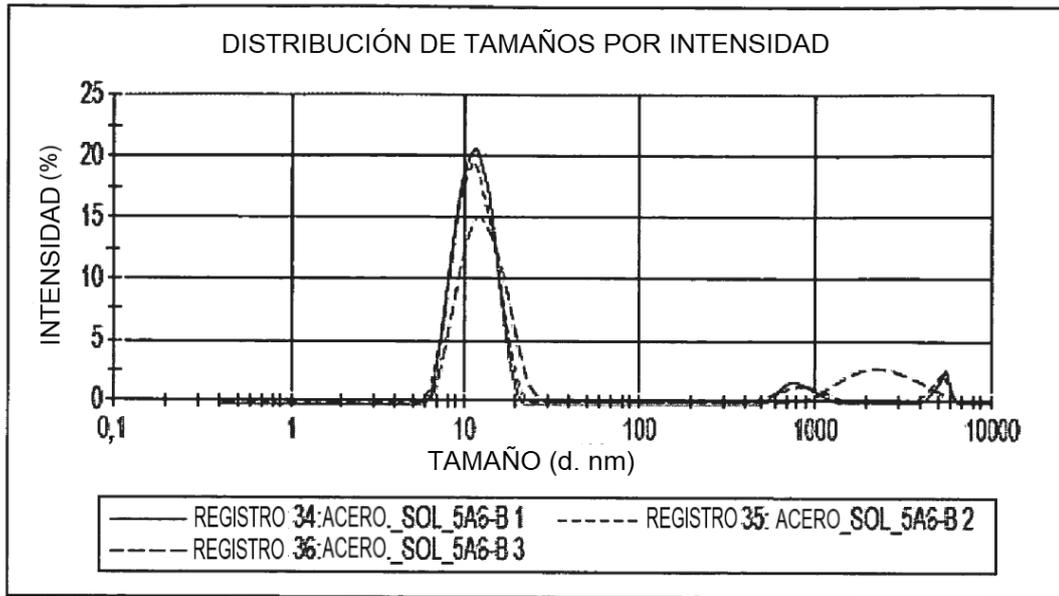


FIGURA 29.

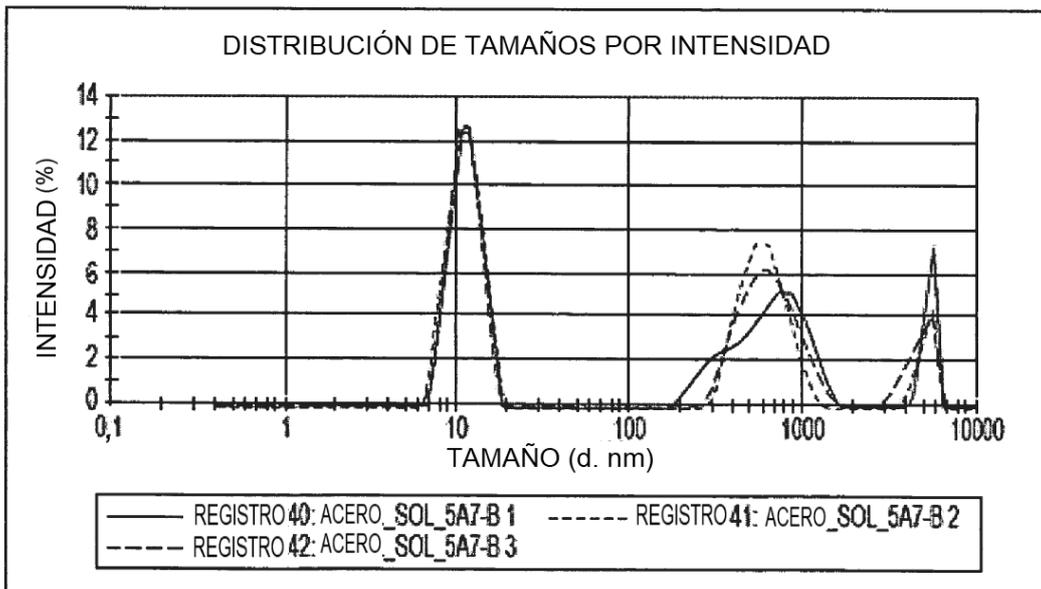


FIGURA 30.

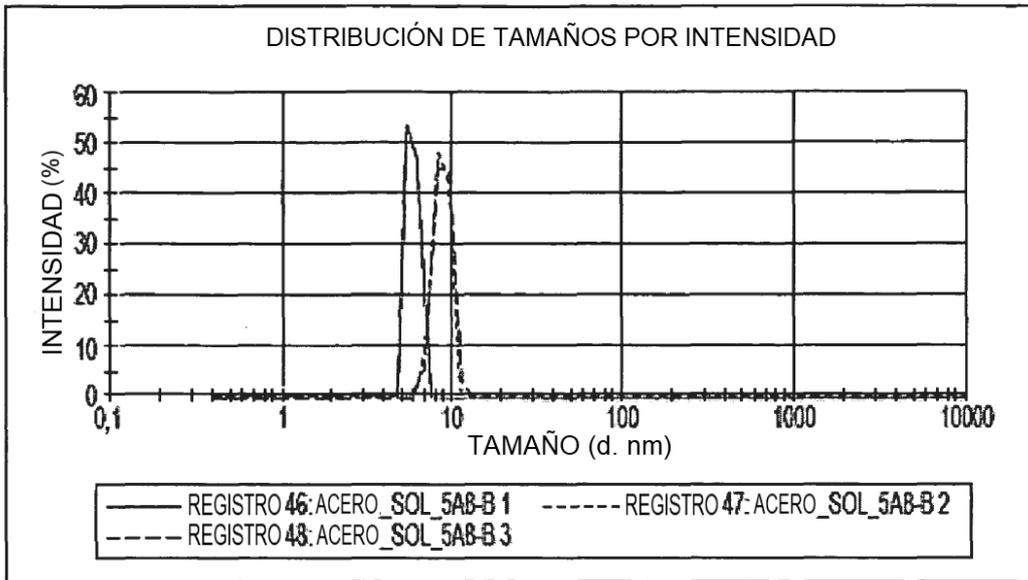


FIGURA 31.

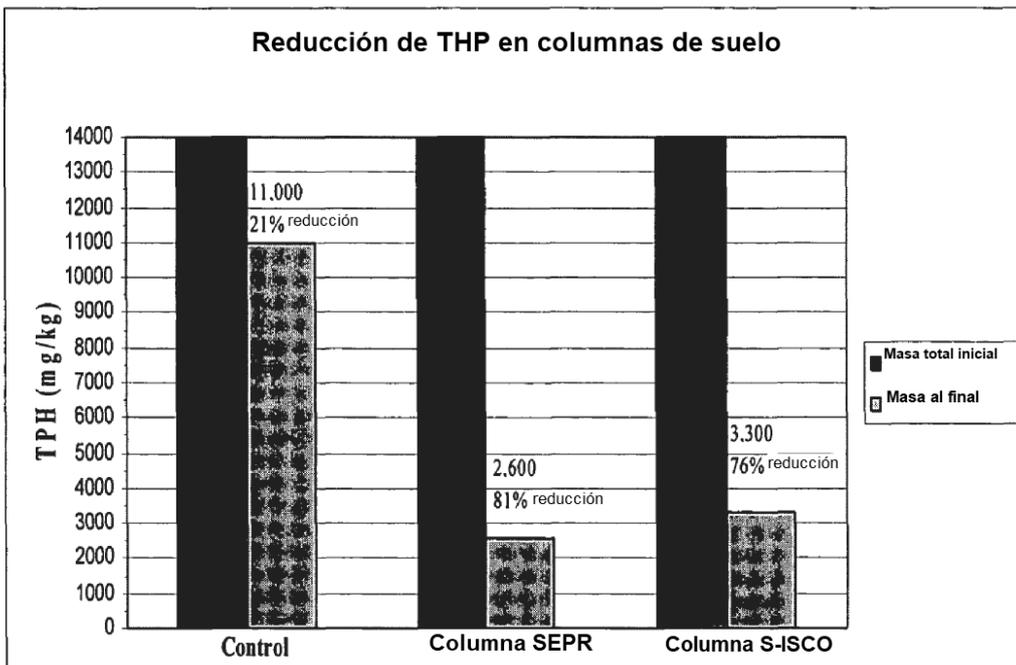


FIGURA 32.

Experimentos de columna usando VeruSOL-10® y peróxido de hidrógeno

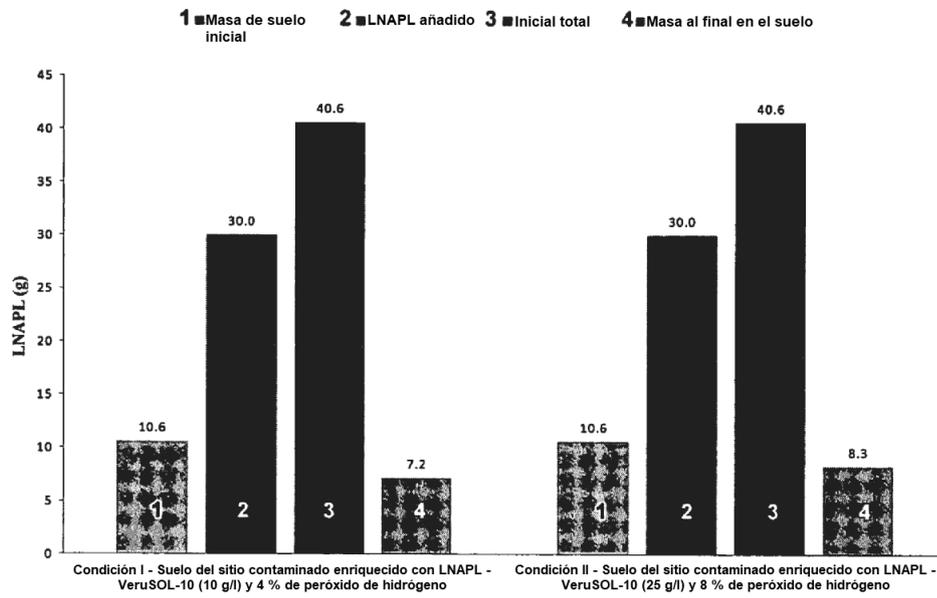


FIGURA 33.

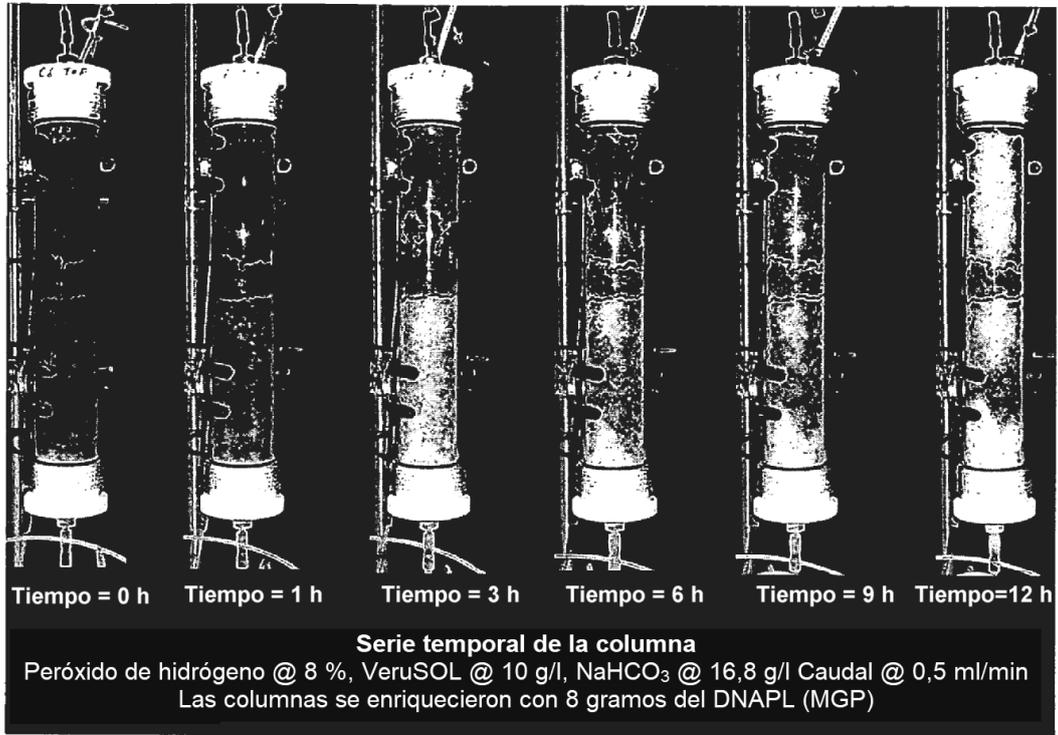
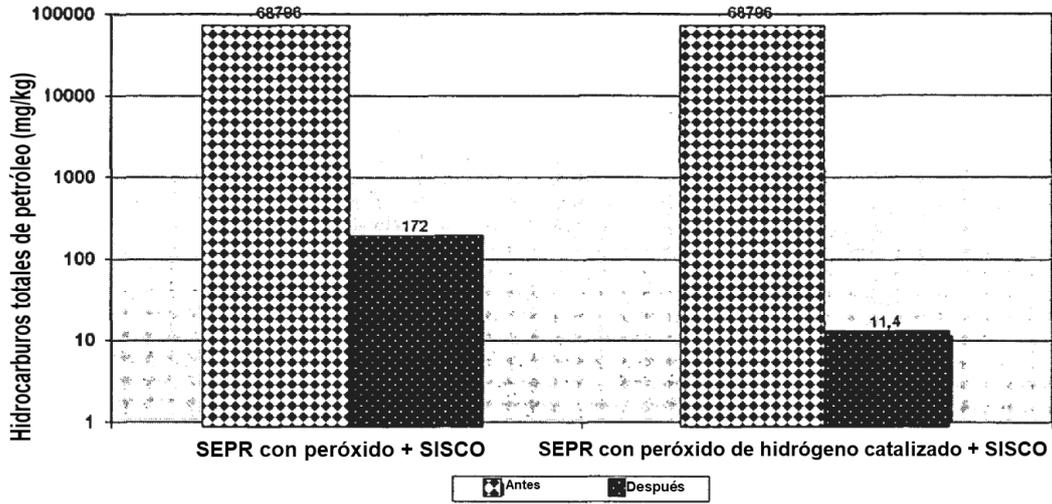


FIGURA 34.



Notas: (1) SEPR con peróxido – 2 %-4 % HP + 8,4 g/l NaHCO<sub>3</sub> + 25 g/l VeruSOL durante 21 días a un caudal de 0,06 ml/min a 0,34 ml/min, seguida de S-ISCO- 10 g/l VeruSOL + 50 g/l persulfato de sodio @ pH > 12 durante 14 días a un caudal de 0,46 ml/min a 0,66 ml/min  
 (2) SEPR con peróxido de hidrógeno (HP) catalizado – 2 %-4 % HP + 250 mg/l Fe (II)-EDTA + 25 g/l VeruSOL durante 16 días a un caudal de 0,17 ml/min a 0,49 ml/min, seguida de S-ISCO- 10 g/l VeruSOL + 50 g/l persulfato de sodio @ pH > 12 durante 15 días a un caudal de 0,29 ml/min a 0,64 ml/min

FIGURA 35.

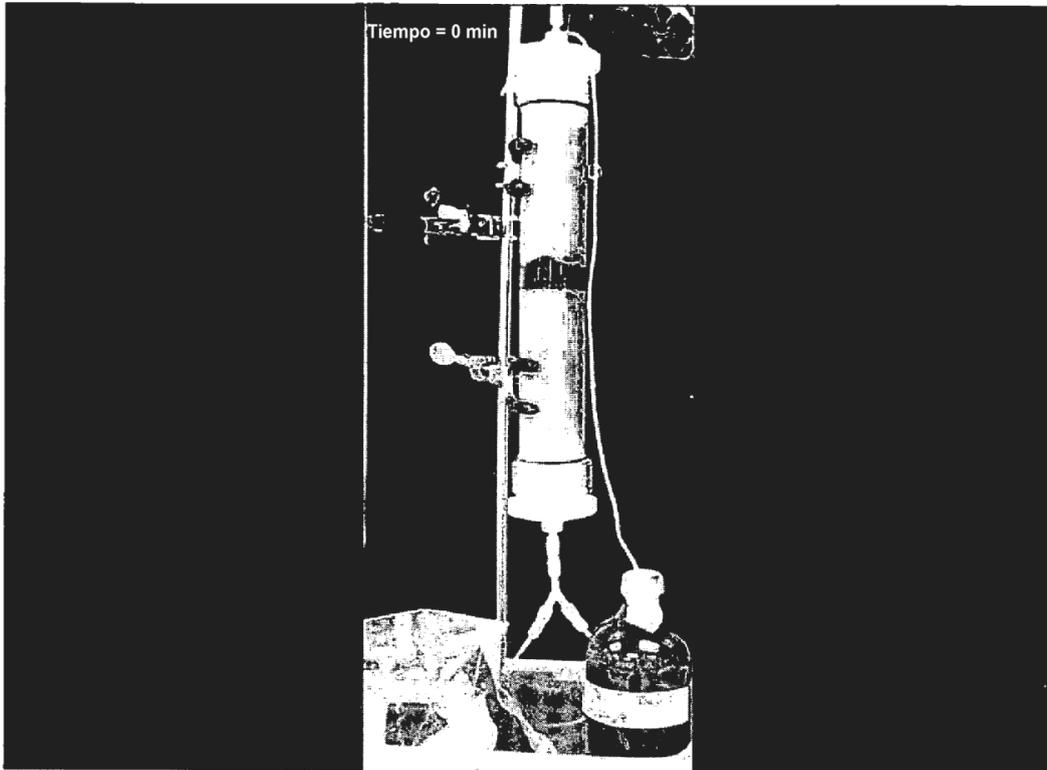


FIGURA 36.

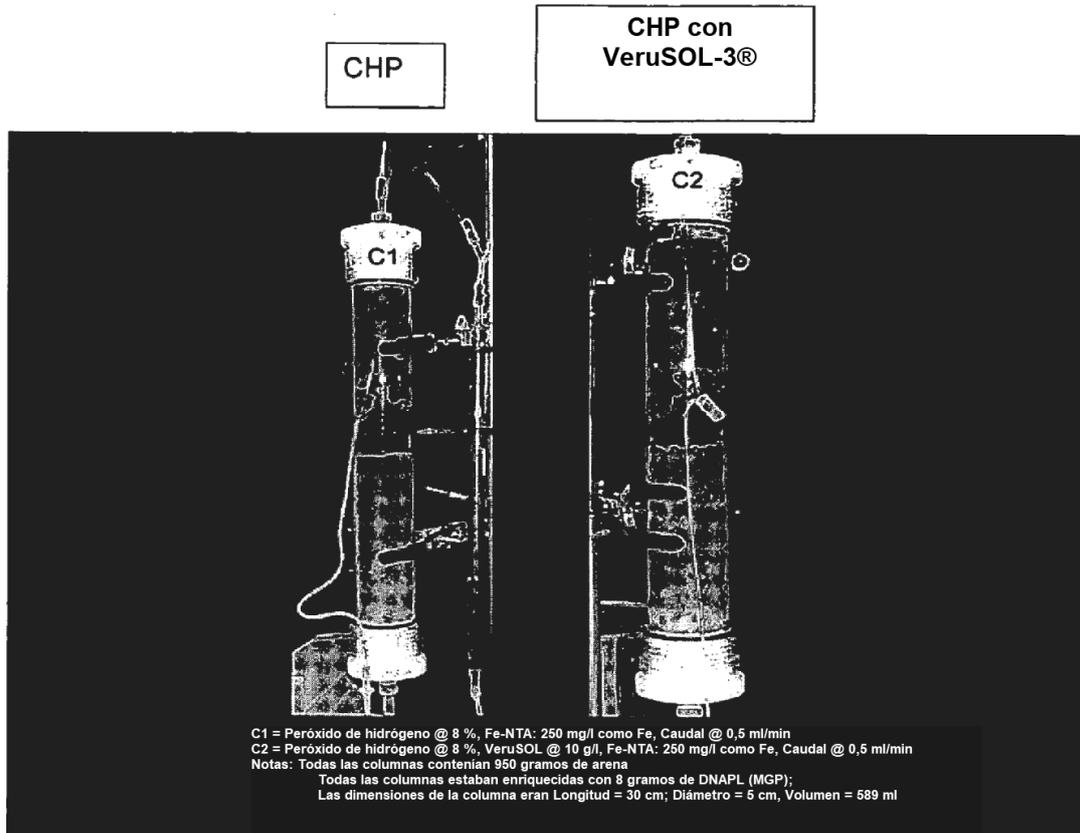


FIGURA 37.

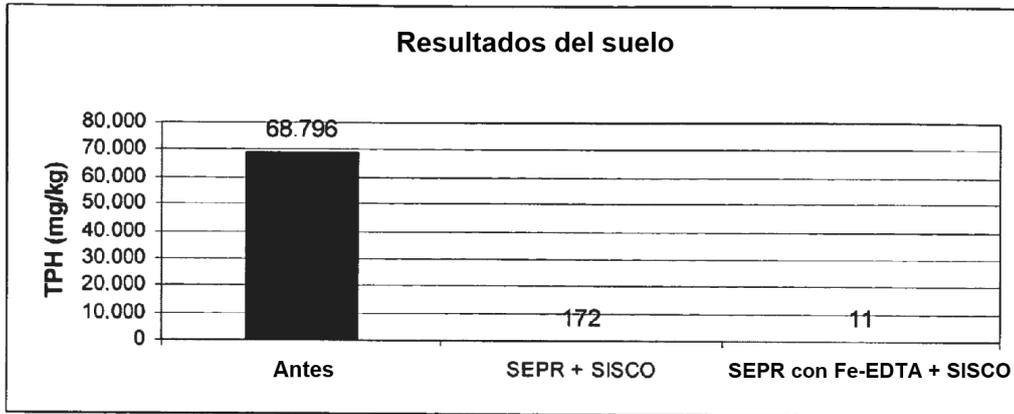


FIGURA 38.

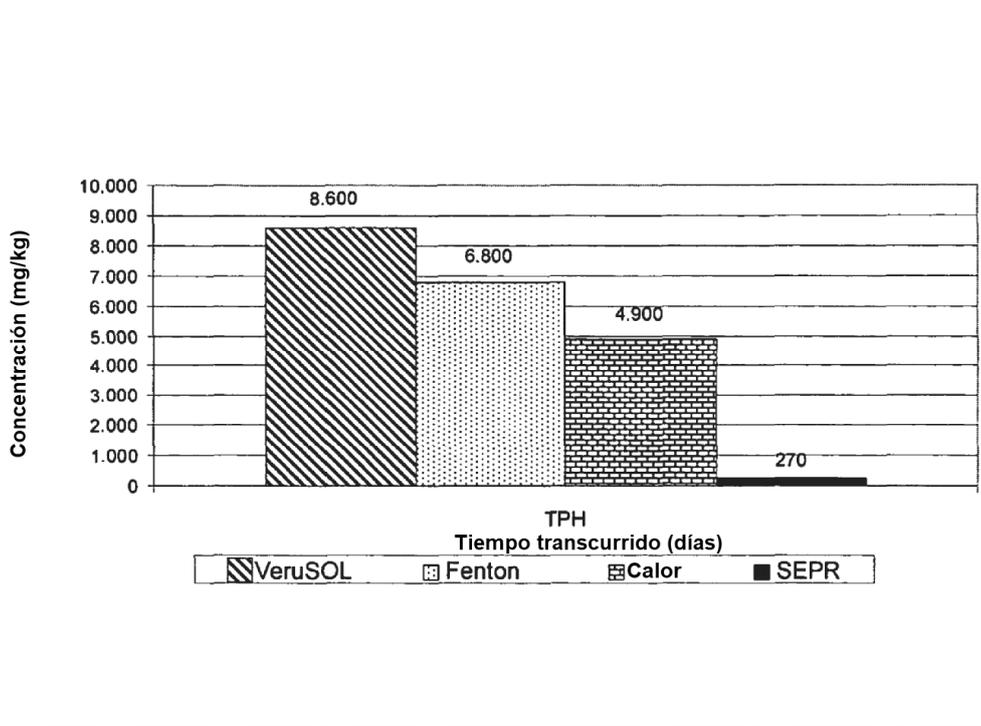


FIGURA 39.

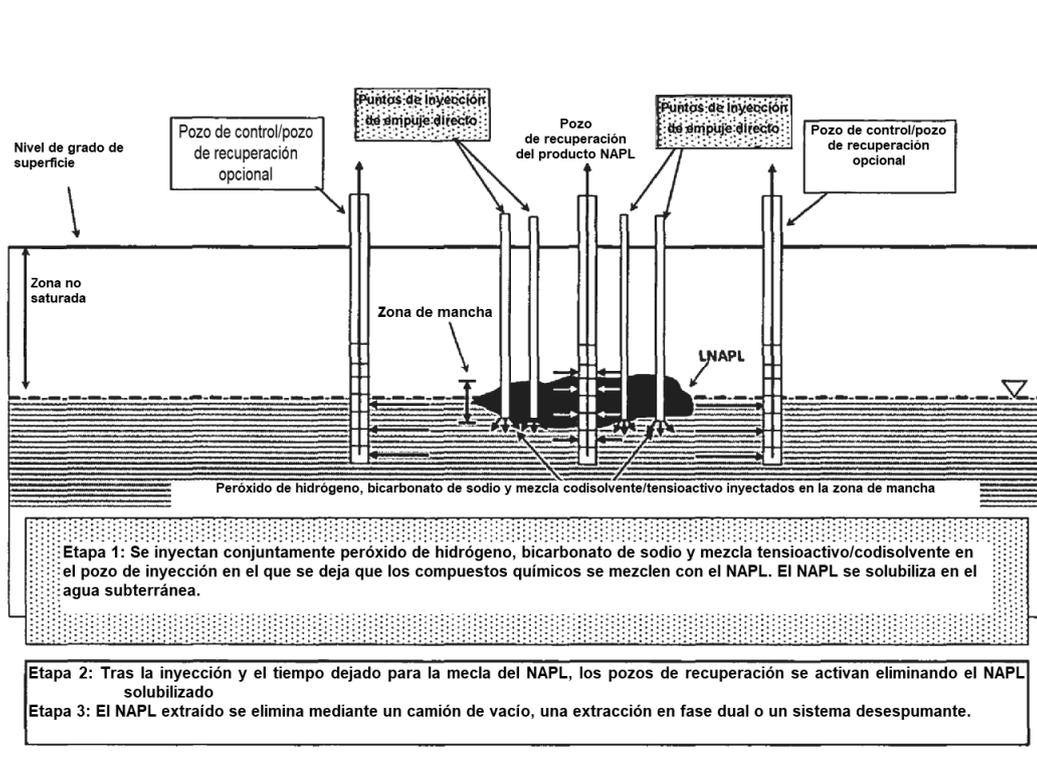


FIGURA 40.

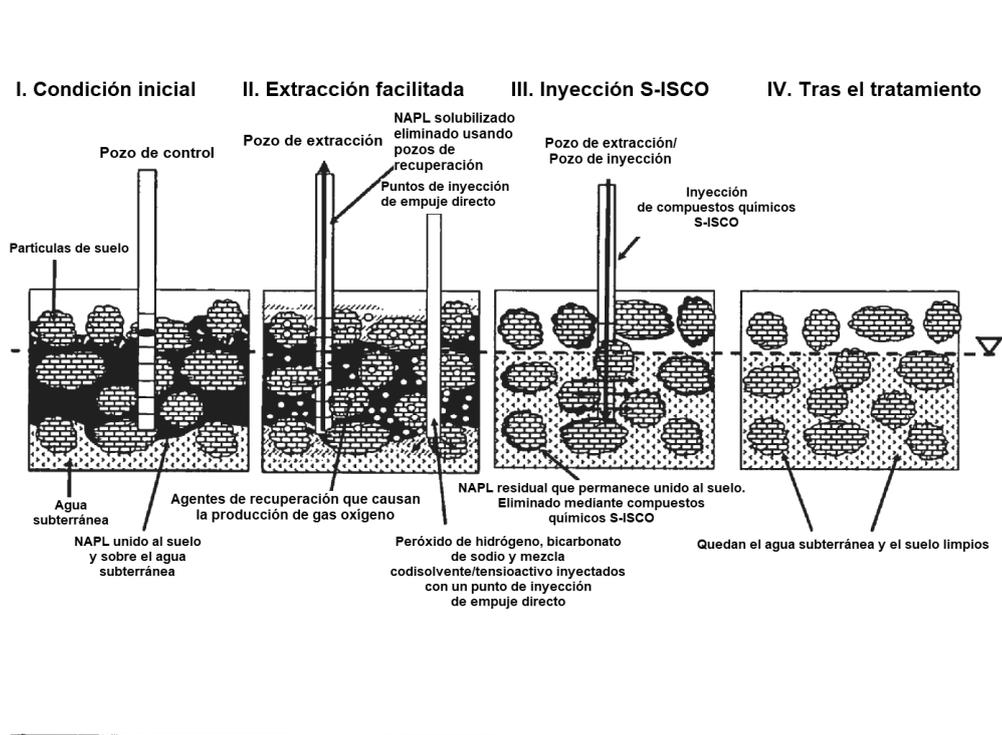


FIGURA 41.

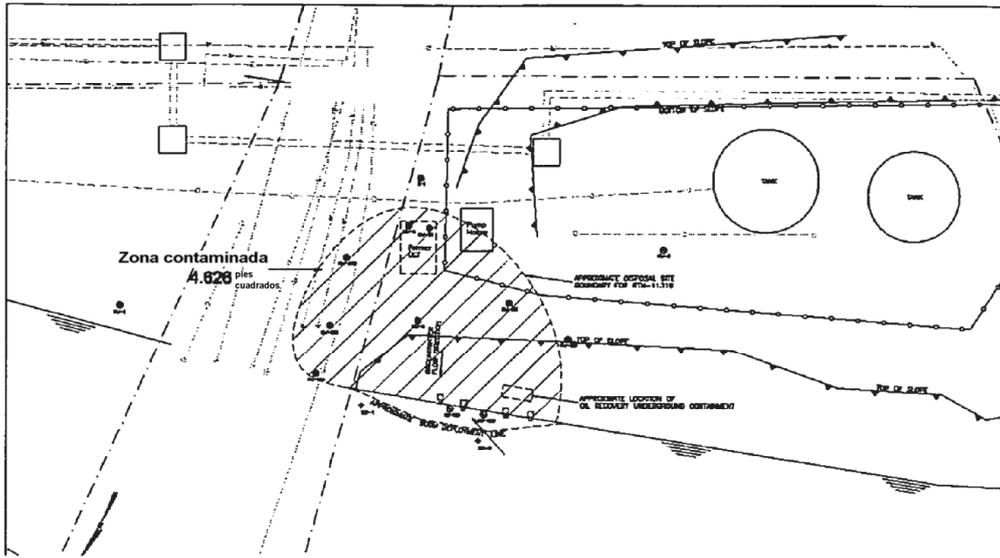


FIGURA 42.

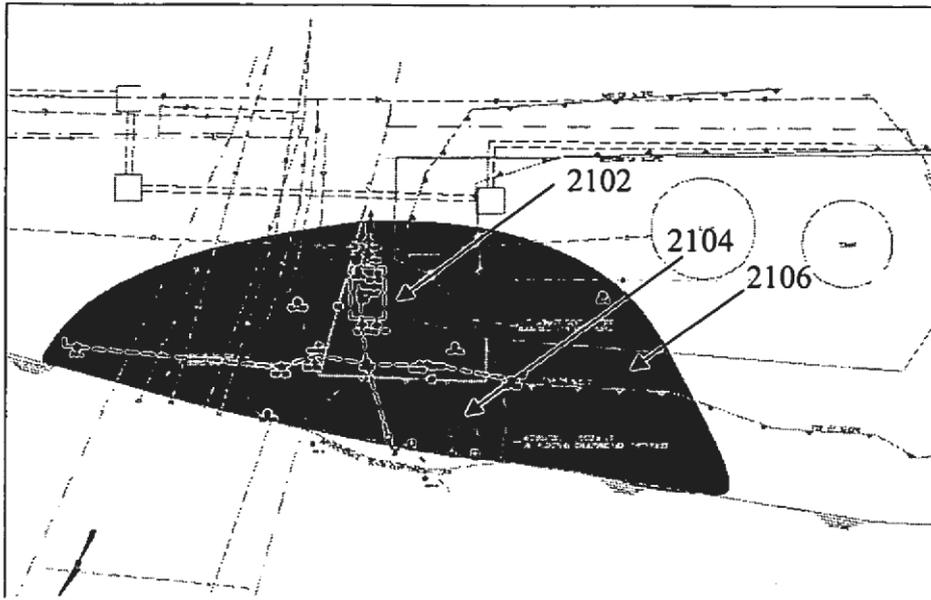


FIGURA 43A.

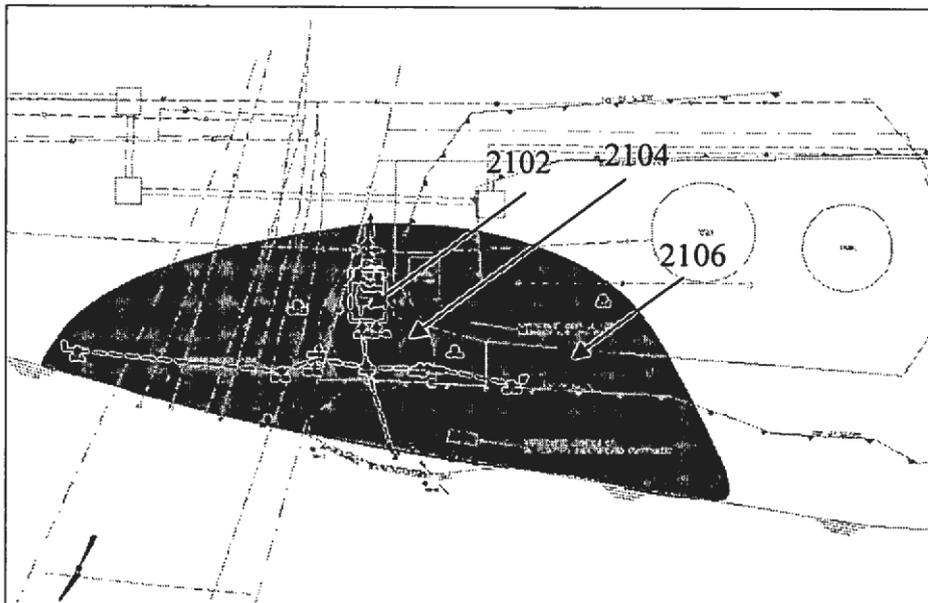


FIGURA 43B.

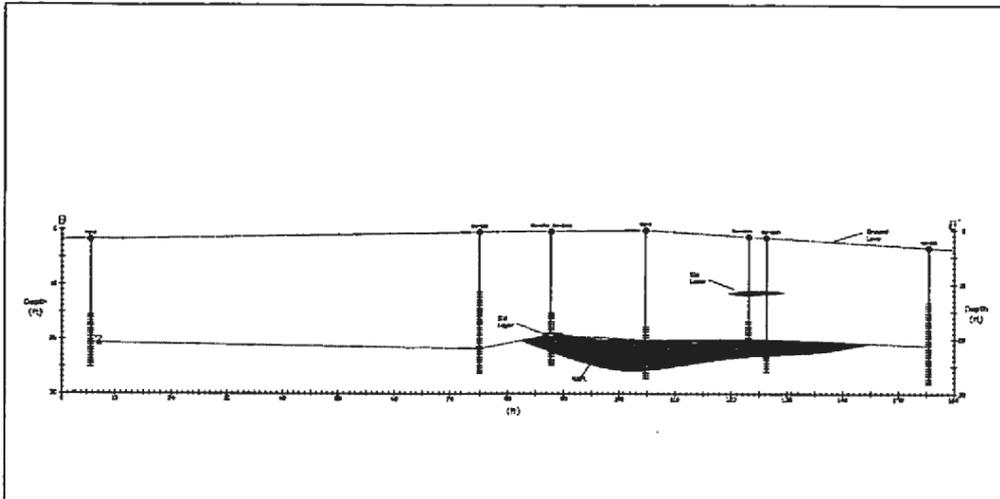


FIGURA 44A

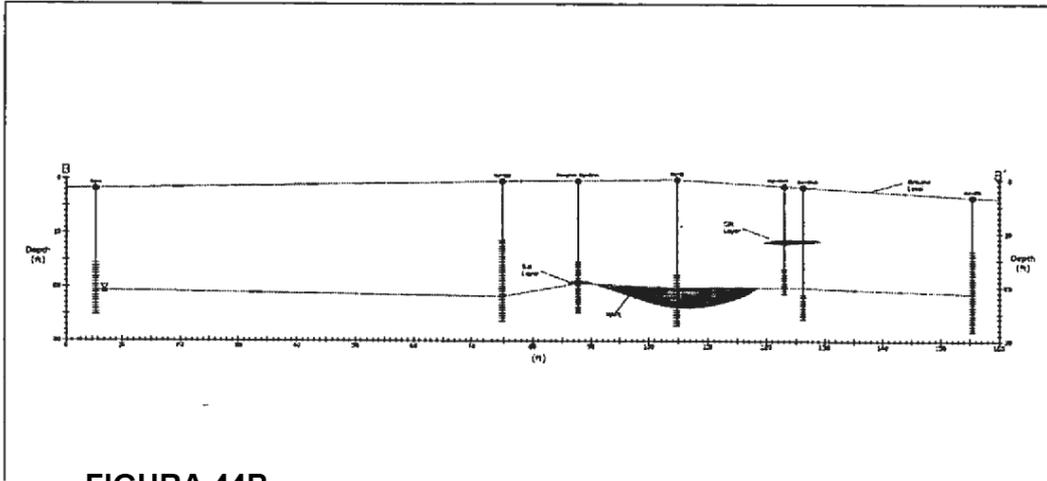


FIGURA 44B