

# **Aspectos hidrogeológicos de las técnicas de remediación de suelos contaminados por metales pesados**

*Hydrogeological considerations of the techniques of remediation of soils contaminated by heavy metals*

**MÁSTER UNIVERSITARIO EN HIDROLOGÍA Y GESTIÓN DE RECURSOS HÍDRICOS**

Alcalá de Henares, 2 de Julio de 2021

**Presentado por:**

Alicia García Blanco

**Dirigido por:**

Dr. Francisco Javier Lillo Ramos

# ÍNDICE

<b>RESUMEN .....</b>	<b>1</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>2</b>
1.1 Importancia de las aguas subterráneas.....	3
1.2 Los metales pesados en el suelo y las aguas subterráneas.....	4
1.3 Origen y problemática de los metales pesados en el suelo y las aguas subterráneas .....	6
1.4 Factores que influyen en la contaminación por metales pesados en el suelo y las aguas subterráneas.....	9
1.5 Introducción a la remediación de suelos y aguas subterráneas contaminadas con metales pesados.....	10
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>16</b>
<b>3. METODOLOGÍA.....</b>	<b>16</b>
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>18</b>
4.1 Condicionantes hidrogeológicos y químicos que afectan en las técnicas de remediación de suelos contaminados por metales pesados. ....	19
4.1.1 Técnicas físicas de contención .....	19
4.1.2 Técnicas químicas.....	26
4.1.3 Técnicas biológicas.....	33
4.2 Efectos de las técnicas de remediación de suelos contaminados por metales pesados en el sistema hidrogeológico.....	37
<b>5. CONCLUSIONES .....</b>	<b>47</b>
<b>6. BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>48</b>

## Índice de Tablas

<b>Tabla I:</b> Origen, especiación, exposición y efectos de los principales metales pesados que contaminan los suelos .....	<b>8</b>
<b>Tabla II:</b> Principales técnicas en la remediación de suelos y aguas subterráneas contaminadas por metales pesados .....	<b>18</b>
<b>Tabla III:</b> Aspectos hidrogeológicos en la remediación de suelos y aguas subterráneas contaminados por metales pesados .....	<b>46</b>

## Tabla de Abreviaturas

**BRP:** Barreras Reactivas permeables

**CIC:** Capacidad de Intercambio Catiónico

**COVs:** Compuestos Orgánicos Volátiles

**CS:** Cubierta superficial

**MO:** Materia Orgánica

**PZC:** Punto Cero de Carga

**S/E:** Solidificación/Estabilización

**SF:** *Soil Flushing*

**SW:** *Soil Washing*

## RESUMEN

La rápida industrialización y la mala gestión de los residuos ha desencadenado la contaminación de suelos y aguas subterráneas con metales pesados. La problemática de éstos radica en su toxicidad, su movilidad y biodisponibilidad influenciada por las condiciones ambientales. Por ello se han desarrollado diferentes técnicas para su estabilización o eliminación de los suelos y aguas subterráneas. El presente trabajo pretende realizar una revisión de la literatura existente en relación con los condicionantes, por un lado, y efectos, por el otro, de las distintas técnicas de remediación a nivel hidrológico, a través de la consulta de la bibliografía existente en distintas bases de datos (*Google Scholar*, *Dialnet*, *Web of Science*). Las técnicas de remediación existentes se pueden desarrollar *in situ* o *ex situ* y entre ellas, las principales técnicas estudiadas son: cubierta superficial, encapsulamiento, solidificación/estabilización, vitrificación, barreras permeables reactivas, *Soil flushing*, *Soil washing*, extracción electrocinética, biorremediación y fitorremediación. Acerca de los condicionantes hidrogeológicos, se ha observado que texturas finas, baja permeabilidad, condiciones acidificantes y gran presencia de fases reactivas del suelo pueden limitar la mayoría de técnicas, mermando su eficiencia. Los efectos a nivel hidrogeológico estudiados que se pueden generar son variados según la técnica. Predominan la pérdida de suelo y alteración de flujos subterráneos en técnicas físicas de contención y *ex situ*; y la variación de las condiciones del medio y la dispersión de la contaminación en técnicas químicas y biológicas, siendo en estas últimas la fitorremediación una alternativa que además modifica la infiltración.

## 1. INTRODUCCIÓN

La humanidad ha prosperado ligada estrechamente al agua, resultando ser un recurso vital para el desarrollo de cualquier forma de vida. Sin embargo, el desarrollo de la actividad antrópica ha generado perturbaciones en el medio natural y muy especialmente en el ambiente acuático. En él, el agua dulce continental se ha visto afectada por constantes y crecientes presiones que han ido mermando su integridad. Su naturaleza renovable podría peligrar en los próximos años ante los problemas en relación con la escasez (Cambio Climático, sequías, explotación del recurso) y/o la contaminación. El agua dulce en el planeta, que apenas supone un 3% del total planetario, se distribuye entre agua dulce congelada (y no accesible) en forma de glaciares o hielo (2%); aguas subterráneas de difícil acceso en casi un 0,62%; y agua disponible que supone 0,5% (procedente de aguas superficiales y subterráneas de fácil acceso) (*Bureau of Reclamation*, 2020). El agua dulce disponible para los ecosistemas continentales y el desarrollo humano aparece mayoritariamente en forma de ríos, lagos, aguas subterráneas poco profundas o como humedad del suelo. Las aguas subterráneas suponen un alto porcentaje en el agua dulce y aunque su mayor parte no es fácilmente accesible, llegan a abastecer por lo menos al 50% de la población mundial (<https://agua.org.mx>), descargando las presiones que las demandas antrópicas generan en los sistemas de aguas superficiales. La preocupación por su calidad ha ido en aumento en los últimos años desde que se ha visto incrementada su relevancia como recurso hídrico, sobre todo para los países mediterráneos como España, en los que las fuentes superficiales y las precipitaciones son más escasas o estacionales.

A finales del siglo XX y tras varios años de gestación, con la declaración en Europa de la Directiva 2000/60/CE o Directiva Marco del Agua (DMA) se priorizó la protección de las masas de agua superficiales y subterráneas para conseguir su buen estado ecológico. Así, en España, se establecieron objetivos a nivel nacional (de acuerdo con la transposición en la Ley 10/2001 del Plan Hidrológico Nacional) para llegar a alcanzar el buen estado de las masas de agua en términos de calidad.

## **1.1 Importancia de las aguas subterráneas**

Las aguas subterráneas suponen la mayor fuente de agua dulce accesible del planeta. Su uso se ha incrementado y así su importancia como recurso, no sólo para consumo humano directo, sino también para usos en el sector primario, en el industrial e incluso en el ocio y turismo, así como en su aprovechamiento en forma de manantiales de aguas termales. Un ejemplo sería su aprovechamiento durante décadas como el soporte básico de la actividad agrícola en Campo de Dalías (Almería, España), tanto es así que ha terminado por sufrir bajadas del nivel piezométrico e intrusiones salinas, entre otras consecuencias de su sobreexplotación (Molina et al., 1998).

Para España, debido a su clima mediterráneo y la escasez y la estacionalidad de precipitaciones, cada vez más acusadas, las aguas subterráneas suponen un recurso en alza. Para los años 2000-2014, el agua de consumo de sectores agrícolas, urbanos e industriales procedió de estas fuentes en un 19% (PwC, 2018). El casi 80% restante vendría dado por la extracción de agua de fuentes superficiales. Sin embargo, la tendencia de abastecer de aguas procedentes de acuíferos está creciendo debido a la merma de las reservas superficiales sometidas a estrés hídrico en aumento por una mayor demanda. El crecimiento demográfico y la aridez hacen que en España la conservación de las cuencas mediterráneas esté en riesgo, debido al desequilibrio entre extracciones-recargas (Instituto Geográfico Nacional [IGN]) y el empeoramiento de su estado ecológico a consecuencia de las presiones que las afectan.

La importancia de las aguas subterráneas no se limita al plano socioeconómico, como es evidente. Además, estas masas de agua son parte vital del ciclo hidrológico, regulando las recargas de la mayoría de las aguas superficiales, las cuales suponen los principales y más accesibles reservorios para el ser humano y el resto de los organismos vivos. Estas aportaciones pueden llegar a suponer hasta un 90% del flujo en los ríos en periodos de sequía estival (Comisión Europea, 2008). Los ecosistemas acuáticos y terrestres asociados a las masas de agua superficial muestran una biodiversidad muy variada y aportan servicios ecosistémicos esenciales en el desarrollo de la actividad humana. A su vez son estas aguas superficiales, junto con las infiltraciones en superficie provenientes de la precipitación u otras fuentes artificiales, las que interactuarán generando cambios en la composición y condiciones de las aguas subterráneas de forma directa.

Por tanto, preservando las masas de agua subterránea se protege el sustento de otros ecosistemas asociados cruciales en el desarrollo de la vida natural y las actividades humanas. A su vez, medidas de protección sobre los ecosistemas superficiales nutrirán no sólo la conservación de éstos, sino indirectamente la de los sistemas acuíferos. La importancia de la conservación del buen estado de las masas de aguas subterráneas supone por tanto un objetivo global en base, no sólo a su valor socioeconómico sino a su importancia medioambiental.

## **1.2 Los metales pesados en el suelo y las aguas subterráneas**

La contaminación de las aguas subterráneas está intrínsecamente relacionada con la contaminación de los suelos (Evanko et al., 1997; López Gutiérrez et al., 2001; Nouri et al., 2007; Hashim et al., 2011). La naturaleza de los flujos lentos del agua subterránea hace que el tiempo de residencia de agua por fracción de suelo se alargue desde días hasta miles de años dependiendo de las características del suelo, y por extensión, de la zona no saturada. Es durante este tiempo que se darán las interacciones agua-fase sólida, y con ello transferencia química, y por tanto el agua subterránea podrá ser más susceptible de ser alterada si la fase sólida presenta contaminación. Además, las infiltraciones desde la superficie, de manera natural o artificial (riegos en la agricultura), también exponen a las aguas subterráneas y es entonces donde las características físico-químicas del suelo cobran gran importancia (Nouri et al., 2007). Por tanto, no es de extrañar que cuando se hable de contaminación de suelos, se hable, indirectamente, de la contaminación de las aguas subterráneas, y es por ello que a lo largo del presente trabajo se tratará de desarrollar la problemática de los metales pesados como fuente de contaminación en los suelos.

Los metales pesados incluyen metales y metaloides de alto peso molecular que se encuentran presentes en la corteza terrestre, algunos de los cuales pueden tener un papel fundamental como micronutrientes. Forman parte de la composición natural de las aguas en forma de elementos traza con concentraciones muy bajas. Sin embargo, existe una problemática en relación a ellos, ya que la mayor parte de los contaminantes inorgánicos son metales pesados (Huertos et al., 2008). La mayoría de ellos se convierten en contaminantes peligrosos cuando aparecen y superan ciertos umbrales y pueden llegar a ser muy tóxicos ante exposiciones prolongadas. En general, sus formas iónicas más tóxicas son las de un mayor estado de oxidación, puesto que este aumenta su biodisponibilidad y así su reacción con las biomoléculas (Hashim et al., 2011).

En el mundo hay más de 20 millones de hectáreas afectadas por contaminación por metales pesados de algún tipo (Wuana y Okieimen, 2011). Las fuentes antrópicas que provocan la emisión y acumulación de metales en el suelo son muy variadas, casi todas derivadas de actividades industriales y agrícolas: minería y la eliminación de sus desechos, gasolineras con Pb, pinturas, uso de fertilizantes y plaguicidas, eliminación de lodos de depuradora, residuos de la combustión del carbón, curtidurías, deposición atmosférica, etc. (Wuana y Okieimen, 2011; Liu et al., 2018).

La conservación de los suelos y su contaminación no habían sido objeto de la preocupación general hasta que, en la Cumbre de Río de Janeiro en el año 1992, se reconoció entre sus objetivos la importancia de la protección de los suelos frente a las actividades de origen antrópico que generen contaminación o usos insostenibles. De hecho, en España, éstos carecían de instrumentos legislativos hasta que se dictó la Ley 10/1998 sobre residuos (derogada por la Ley 22/2011 de residuos y suelos contaminados). En ella, por primera vez se definía el concepto de suelo contaminado como: “todo aquel cuyas características físicas, químicas o biológicas han sido alteradas negativamente por la presencia de componentes de carácter peligroso de origen humano, en concentración tal que comporte un riesgo para la salud humana o el medio ambiente”. Además, y conforme con las disposiciones europeas establecidas en la estrategia temática para la protección del suelo y la propuesta de la Directiva Marco de Suelos (que fue retirada en 2014 tras ocho años sin generar actividad), establece la necesidad de inventariar las actividades potencialmente contaminantes, así como registrar y declarar los suelos contaminados.

Para ello, se dispone el RD 9/2005 por el que se establece la relación de las actividades potencialmente contaminantes (Anexo I) y los criterios y estándares para la declaración de suelo contaminado. Además, se calculan los niveles genéricos de referencia (NGR) definidos como “la concentración de sustancia contaminante en el suelo que no conlleva un riesgo superior al máximo aceptable para la salud humana o de los ecosistemas”. Los metales pesados sin embargo no constan en las listas de contaminantes para los que se establece un NGR en esta ley. Son las Comunidades Autónomas las que determinarán mediante orden ministerial los NGR para metales pesados (artículo 6, apartado 2), como así ocurre en la Orden 2770/2006 de la Comunidad de Madrid. Además, se aplican comúnmente otro tipo de criterios como es el VR90, que persigue eliminar valores atípicos o anomalías geoquímicas y errores de muestreo.



A pesar de que los instrumentos normativos para la protección del suelo tardaron más que otros también pertenecientes al ámbito medioambiental, en la actualidad España cuenta con varias figuras normativas para la conservación de los suelos, mientras que, a nivel europeo, a pesar de que no falta concienciación, aún se precisa de establecer disposiciones legales más claras, comprometidas y proyectadas a la protección de los suelos contaminados.

### **1.3 Origen y problemática de los metales pesados en el suelo y las aguas subterráneas**

Los metales pesados pueden aparecer en los suelos de diferentes formas (Liu et al., 2018):

- ❖ Iones disueltos: en sus formas catiónicas, como  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , etc.; u oxianiones  $\text{AsO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ , etc.
- ❖ Complejos orgánicos disueltos:  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  unidos a la materia orgánica del suelo.
- ❖ Como iones de intercambio en la materia particulada:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ , etc.
- ❖ Coprecipitados en forma sólida:  $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{PbCO}_3$ ,  $\text{HgSO}_4$ ...

Existen 17 metales pesados que aparecen como elementos traza tóxicos en los suelos, pero son algunos de ellos los que generan mayor preocupación por su fácil liberación al medio por parte de fuentes antrópicas y cuyas proporciones sobrepasan ampliamente la de los procesos geológicos (Huertos et al., 2008). En este sentido la Agencia para la Protección Ambiental (EPA) de Estados Unidos incluye trece de ellos en su lista de contaminantes prioritarios (Apartado 423 – Apéndice A del Título 40 de su Código Federal de Regulaciones): Sb, As, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Ag, Pb, Se, Tl y Zn.

Los orígenes de éstos en los suelos pueden ser geogénicos o antrópicos. El origen geológico de los metales en el suelo depende de la geodisponibilidad que haya tenido el elemento durante los distintos procesos de meteorización acontecidos en la roca madre, así como por otros procesos naturales como emisiones volcánicas o lixiviados de mineralizaciones (Huertos et al., 2008). Los factores climáticos y temporales, la actividad biológica o la permeabilidad de la roca son parámetros que influyen de manera importante en estos procesos naturales.

Cabe mencionar los aspectos referentes a la especiación de los metales en el suelo y las aguas subterráneas. Las formas metálicas que se encontrarán se verán influenciadas directamente por las reacciones que se den en el suelo (Huertos et al., 2008), tales como reacciones ácido/base, precipitación/disolución, oxidación/reducción, adsorción o intercambio iónico, que dependen a su vez de las condiciones del suelo en cuanto a pH, potencial redox, capacidad de adsorción e intercambio iónico, contenido en materia orgánica (MO), entre otros. Además, la peligrosidad del metal reside precisamente en su especiación en el suelo, pues su movilidad (ligada a su solubilidad en el agua) y toxicidad (relacionada con la biodisponibilidad) también dependerán de los mismos factores. En este respecto, los diagramas de Eh-pH (o de *Pourbaix*) ayudan a reflejar de forma gráfica y sencilla la estabilidad de los compuestos para valorar el comportamiento de los metales en las distintas condiciones ambientales. Además, no sólo es importante la forma química (peligrosidad potencial) en la que se encuentren los metales, sino además su condición física en el suelo y que, conjuntamente, condicionarán la acumulación, dispersión y, finalmente, la biodisponibilidad de ellos. En este sentido, los metales se pueden hallar como metales particulados, en asociación a los poros en fase sólida, como películas líquidas, ligados a las arcillas por adsorción o absorción, o disueltos en el agua intersticial de los poros (Huertos et al., 2008).

La liberación antrópica de metales pesados es, normalmente, la fuente causante de contaminación en los suelos y las aguas subterráneas, ya que los procesos naturales edafogénicos son lentos, y la aportación y acumulación de metales al suelo no llega a rebasar los umbrales tóxicos. En la Tabla I se recogen, basado en datos de diferentes estudios (Evanko et al., 1997; Huertos et al., 2008; Hashim et al., 2011; Wuana y Okieimen, 2011), los principales metales pesados y sus orígenes antropogénicos, así como su especiación en distintas condiciones y los riesgos que suponen para la vida humana. Además del riesgo para la salud humana, y la degradación y contaminación de agua subterráneas y superficiales, la contaminación de los suelos por metales pesados causa problemas a nivel funcional en el ecosistema, e impactos en la cadena trófica (Liu et al., 2018).

**Tabla I:** Origen, especiación, exposición y efectos de los principales metales pesados que contaminan los suelos (Evanko et al., 1997; Huertos et al., 2008; Wuana y Okieimen, 2011; Hashim et al., 2011; Li et al. 2019).

METAL	ORIGEN	TIPO DE ACTIVIDAD	FORMAS PRINCIPALES	EFECTOS ORGÁNICOS	VÍAS DE EXPOSICIÓN
<b>Plomo (Pb)</b>	Industrial	Minería y fundición, centrales térmicas, baterías, lodos de depuradora contaminados, pigmentos, armamentística, fertilizantes y pesticidas	$Pb^{2+} // PbO // Pb(OH)_2 // Pb_3O_4 // Pb_3(PO_4)_2 // PbCO_3$	Plumbismo, afecciones orgánicas, deterioro sist. nervioso central, bioacumulación y biomagnificación	Inhalación de polvo contaminado, ingestión directa/in directa
	Agricultura				
<b>Cromo (Cr)</b>	Industrial	Minería cromita, galvanizado, ind. del plástico, refineries, tto. de la madera, curtido de pieles, pigmentos, residuos sólidos contaminados	Cr (IV): $CrO_4^{2-} // Cr_2O_7^{2-}$ ; Cr (III): complejos inorgánicos	Cáncer, irritación vías aéreas, dermatitis, bioacumulación y biomagnificación	Inhalación de polvo contaminados, ingestión directa, contacto
	Otros				
<b>Arsénico (As)</b>	Industrial	Minería, combustión de carbón, pirometalurgia, plaguicidas y residuos sólidos contaminados	As(V): $H_3AsO_4 // H_2AsO_4^- // HAsO_4^{2-} // AsO_4^{3-}$ ; As (III): $H_3AsO_3 // H_2AsO_3^{2-} // HAsO_3^{2-}$	Afecciones cutáneas, cáncer, alteraciones sist. circulatorio, bioacumulación y biomagnificación	Ingestión e inhalación
	Agricultura				
	Otros				
<b>Zinc (Zn)</b>	Industrial	Minería y fundición, microelectrónica, lodos contaminados, fertilizantes y pesticidas, residuos sólidos contaminados	Zn (II): complejos (-) y orgánicos // $Zn(OH)_2(s) // ZnCO_3(s) // ZnS(s) // Zn(CN)_2(s)$ .	Daños orgánicos, defectos en el feto, inhibición act. microbiológica del suelo, bioacumulación y biomagnificación	Ingestión de aguas contaminadas
	Agricultura				
	Otros				
<b>Cadmio (Cd)</b>	Industrial	Minería y fundición, industria del plástico, microelectrónica, baterías, lodos contaminados, fertilizantes, pesticidas, lodos, residuos sólidos contaminados	Cd (II): $Cd^{2+} // Cd(OH)_2 // Cd(CN)_2 // CdCO_3 // CdS(s)$	Disrupción metabólica, afecciones orgánicas, bioacumulación y biomagnificación	Ingestión indirecta (vegetales y marisco)
	Agricultura				
	Otros				
<b>Cobre (Cu)</b>	Industrial	Minería y fundición, microelectrónica, tratamiento de la madera, industria pirometalúrgica, estiércol de cerdos, fertilizantes, plaguicidas, residuos.	$CuCO_3 // Cu^{2+} // Cu(OH)_2 // CuS(s)$	Anemia, daños orgánicos, irritación gastrointestinal	Ingestión de aguas contaminadas
	Agricultura y ganadería				
	Otros				
<b>Mercurio (Hg)</b>	Industrial	Minería y fundición, industrias electrolíticas, del plástico y del papel, combustión del carbón, fungicidas y residuos sólidos contaminados	$Hg^{2+} // Hg^0 // HgS(s)$	Daños orgánicos, alteraciones nerviosas, afecciones cutáneas, bioacumulación y biomagnificación	Ingestión indirecta (pescado, moluscos), inhalación de vapores
	Agricultura				
	Otros				

#### **1.4 Factores que influyen en la contaminación por metales pesados en el suelo y las aguas subterráneas**

Cuando un suelo se ve afectado por la contaminación de metales pesados la disponibilidad y la movilidad de estos dependen principalmente de los factores geodácticos, cuyo conocimiento será esencial para valorar el riesgo de los suelos ante la afección por este tipo de contaminación. En concreto, factores como el pH, la salinidad, la textura y tipo de arcilla, el contenido en MO, las condiciones redox o la presencia de oxi-hidróxidos juegan papeles cruciales en la disolución o inmovilización de los metales (Huertos et al., 2008).

- ❖ pH: por norma general, las condiciones ácidas en el suelo favorecen la solubilización y, por tanto, la disponibilidad de la mayoría de los metales. Metales y metaloides como el As, Cr y Se, sin embargo, ven favorecidos su coprecipitación o su asociación con oxi-hidróxidos ante bajos pH, y su solubilización aumenta conforme lo hace el pH, bajo ciertas condiciones (Wuana y Okieimen, 2011).
- ❖ Textura: los suelos arcillosos tienden a retener mejor por adsorción los metales (Huertos et al., 2008), debido a su mayor superficie activa y por ende un mayor número de centros de intercambio catiónico (mayor capacidad de intercambio catiónico [CIC]). Por su parte, los suelos con texturas más arenosas tenderán a retener peor los contaminantes y éstos tendrán mayores posibilidades de llegar hasta el nivel freático y contaminar las aguas subterráneas.
- ❖ Abundancia y tipo de arcillas: como se ha mencionado anteriormente, la superficie activa es determinante ante la adsorción de los compuestos metálicos en las arcillas. Es por esto por lo que para cada tipo de arcilla (y su determinada superficie activa) existe una tendencia a la retención de metales mayor o menor. Por ejemplo, suelos ricos en caolinita (arcilla tipo 1:1) presentan baja CIC, mientras que suelos con silicatos como la montmorillonita o las vermiculitas cuya área superficial es hasta 100 veces mayor, tenderán a una mayor adsorción de los metales. Además, este fenómeno cobrará importancia en el punto cero de carga (PZC) de cada mineral, mientras que se verá eclipsado por la acción de la MO u oxi-hidróxidos cuando éstos sean abundantes en el suelo (Huertos et al., 2008).
- ❖ Materia orgánica: de acuerdo con lo mencionado anteriormente, la MO presenta unas condiciones idóneas para la estabilización de algunos metales, como el Zn (Tabla I) o su reducción a especies menos tóxicas (como puede ocurrir con el Cr<sup>6+</sup> a Cr<sup>3+</sup> en acuíferos profundos y anaerobios (Wuana y Okieimen, 2011)). Sin

embargo, por otro lado, la formación de complejos organometálicos puede facilitar la solubilidad del metal y así su biodisponibilidad, aumentando el riesgo de toxicidad y movilización (Huertos et al., 2008).

- ❖ Oxi-hidróxidos de Fe y Mn: se encuentran diseminados finamente y por tanto componen una de las fases activas fundamentales en los suelos. Son fruto de la meteorización de los materiales originarios y al ser químicamente muy activos actúan como centros de retención por adsorción y coprecipitación de muchos metales, especialmente de Cu y Pb (Álvarez, 2010).
- ❖ Condiciones redox: el estado oxidado o reducido del metal viene determinado indirectamente por las condiciones de oxidación-reducción (condiciones redox), que determinan reacciones de precipitación, como en el caso de los metales adsorbidos a oxi-hidróxidos de Fe y Mn a Eh altos. El potencial redox y el pH están estrechamente ligados, dependiendo la disponibilidad de los metales de las condiciones de cada uno y su conjunto. Ejemplo de esto son los suelos contaminados con lodos piríticos y donde se da un aumento del Eh y los S<sup>-</sup> se oxidan, liberando cantidades de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que terminan por acidificar el suelo fuertemente favoreciendo la disolución y movilización del resto de metales (Álvarez, 2011).
- ❖ Otros factores geodédaficos que juegan papeles importantes en la contaminación por metales pesados pueden ser la presencia de carbonatos (que mantendrán los pH altos y generalmente favorecerán la precipitación y adsorción de los metales) o la salinidad (en la que se puede dar un doble efecto de, por un lado, movilización por intercambio con Na<sup>+</sup> (ión sodio), o por otro, una complejación con los Cl<sup>-</sup> (ión cloruro) y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (ión sulfato) que favorezcan la retención de los metales) (Huertos et al., 2008).

### **1.5 Introducción a la remediación de suelos y aguas subterráneas contaminadas con metales pesados**

Para controlar y, en la medida de lo posible, eliminar el riesgo que supone la contaminación de las aguas subterráneas para el ecosistema y la salud humana, es necesario la remediación de los metales pesados. La recuperación de la calidad de las aguas subterráneas es complicada y costosa, además, desde el punto de vista ambiental es conveniente, paralelamente, una recuperación del suelo que se ha contaminado durante la infiltración. Por tanto, una forma eficiente de abordar las

técnicas de remediación de aguas contaminadas se centrará, no sólo en la recuperación de éstas, sino a la par, del suelo también contaminado. Dentro de la remediación, los procesos se basarán en la reducción de la biodisponibilidad del metal o metales para asegurar la salubridad del ecosistema subsuperficial y la salud humana.

Para ello, en la actualidad existen diferentes técnicas de aplicación habitual mientras que otras aún siguen en fase de estudio experimental. En materia de contaminación por metales pesados es de vital importancia la caracterización tanto de la forma física y química en la que se encuentre el metal, así como del área afectada y el grado o intensidad de la contaminación. Con ello, junto con el grado de reducción que se pretenda alcanzar, se podrá determinar la técnica o técnicas más idóneas para la remediación del suelo afectado (Wuana y Okieimen., 2011).

*Grosso modo*, se pueden clasificar las técnicas de remediación de suelos en técnicas *in situ* y técnicas *ex situ* (Li et al., 2019). Las técnicas *in situ* se refieren a aquellas en las que el tratamiento que se le efectúa al suelo se realiza en su situación original, sin necesidad de excavarlo y transportarlo. Este tipo de técnicas tiene como ventajas la aminoración de costes, y el riesgo de diseminación del contaminante, así como la perturbación del suelo, que suele ser menor. Como contrapartida, no siempre es posible la implantación de sistemas *in situ*, teniéndose que valorar factores como la climatología, la permeabilidad del suelo, la profundidad de la contaminación y el grado de afección (Liu et al., 2018). Por otro lado, las técnicas *ex situ* requieren la excavación y transporte de la fracción de suelo contaminada hasta una zona de tratamiento aparte (*on site*, si es con equipos portátiles que se acercan a la zona de trabajo, u *off-site* si se trata de instalaciones centralizadas). A diferencia de las técnicas *in situ*, con éstas las condiciones de tratamiento pueden ser fácilmente optimizadas, reduciendo la cantidad de tiempo necesario para la remediación y con la posibilidad de tratar suelos con propiedades desfavorables para tratamientos *in situ*. En contrapartida, aumentan los costes de excavación y transporte además del riesgo de diseminación del contaminante y exposición de los trabajadores.

A continuación, se desarrollan las principales técnicas para la remediación de suelos y aguas subterráneas contaminados con metales pesados:

- ❖ **Vertedero:** una técnica *ex situ* que consiste en la remoción del suelo contaminado para su gestión en vertedero, siendo la técnica más simple de remediación. El

vertedero debe contar con las medidas suficientes para garantizar su seguridad tales como: impermeabilizaciones, recogida y tratamiento de lixiviados, cubierta contra infiltraciones, diques de contención, sistema de monitoreo, etc. (Liu et al., 2018).

Es una técnica con larga trayectoria y demostrada efectividad, cuyo coste no es excesivo, si la contaminación está muy localizada y el área afectada no es extensa. No obstante, no es la tendencia preferente ya que no se realiza un esfuerzo en la remediación de la contaminación del suelo, al gestionarse realmente como un residuo.

- ❖ **Cubierta superficial (CS):** es una técnica *in situ* simple que consiste en el cubrimiento del suelo contaminado con una capa impermeable y estable, para evitar la infiltración de precipitaciones y así el drenaje hacia las aguas superficiales y subterráneas. Además, es útil ante el control de los gases y olores emitidos. La cubierta puede estar compuesta de diferentes materiales: suelos cercanos, arcillas, hormigón, asfalto o polietileno de alta densidad (PEAD) son los más comunes. A menudo sobre la cubierta es deseable la revegetación, para aumentar su protección frente a la erosión y el control del agua entrante mediante la interceptación y evapotranspiración.

Esta técnica resulta poco costosa para el aislamiento del suelo contaminando, mas no elimina la contaminación del suelo y los riesgos de dispersión subsuperficial (flujo horizontal) no se controlan. Además, limita el uso posterior del suelo, relegándolo a usos urbanos concretos y nunca para fines cultivables, pues su funcionalidad no se recupera. Por tanto, es de utilidad ante casos a pequeña escala y con importante grado de contaminación.

- ❖ **Encapsulamiento por barreras:** consiste en la contención del suelo contaminado mediante barreras impermeables (o de baja permeabilidad,  $<10^{-7}$  cm/s (Liu et al., 2018)) para evitar la dispersión subsuperficial de los contaminantes (que no es controlada por técnicas como la cubierta superficial) y la infiltración de agua. Se utilizan a menudo láminas de textil o arcillas, o paredes de lechada (estabilizadas con otros materiales) en el caso de las zonas verticales, lo cual en condiciones subterráneas es complicado y uno de los principales retos en el desarrollo de esta tecnología (Liu et al., 2018).

Esta técnica es aplicable en los mismos casos que las cubiertas superficiales y especialmente interesante en lugares cuyo nivel freático es muy

estacional, donde las barreras verticales cobran importancia. Sin embargo, el coste es aproximadamente el doble de las cubiertas superficiales, aunque depende de la profundidad de afección del suelo (Liu et al., 2018).

- ❖ **Barreras reactivas permeables (BRP):** son estructuras *in situ* de remediación de aguas subterráneas diseñadas para interceptar una pluma contaminante subterránea, y que permiten la transformación de los contaminantes en formas menos móviles y disponibles. Para ello, se dan reacciones de adsorción, precipitación y biodegradación, dependiendo de los materiales que se componga la barrera. Para las reacciones de adsorción son útiles las barreras compuestas por zeolitas, carbón activo, materiales húmicos u óxidos. Las barreras minerales y con metales zero-valentes como el Fe favorecen las reacciones de precipitación (Cortina et al., 2010). Para favorecer la biorremediación de los contaminantes metálicos la bioestimulación con barreras aerobias y la adición de nutrientes y compuestos orgánicos es la mejor opción para una recuperación pasiva de la calidad del suelo (Hashim et al., 2011)

Este sistema cuenta con la ventaja de tratar directamente la contaminación en el agua subterránea, sin embargo, es importante tener en cuenta los cambios en las condiciones acuíferas tras su paso por la BRP. Tanto el alto coste como el mantenimiento de la permeabilidad de la barrera son factores críticos a la hora de valorar este tratamiento.

- ❖ **Solidificación/estabilización (S/E):** esta técnica *in/ex situ* consiste en la adición de sustancias aglutinantes para contener el material en una matriz estable desde el punto de vista físico-químico. En la solidificación *ex situ* estos agentes pueden ser inorgánicos (arcillas, zeolitas, carbonato cálcico, cementos, óxidos de Fe/Mn) u orgánicos (bitumen, compost y abonos), o una mezcla de éstos. Las reacciones principales que se darán serán precipitaciones en formas oxidadas, quedando limitada su utilización en contaminaciones por oxianiones o compuestos con hidróxidos solubles (Wuanay Okieimen, 2011).

Esta técnica también puede ser desarrollada *in situ* (también denominada inmovilización química) en casos en los que exista una mezcla con contaminación orgánica volátil o en zonas en las que la contaminación sea somera, siendo además una alternativa menos costosa y laboriosa que la técnica *ex situ*. Sin embargo, ante suelos muy rocosos y cohesionados es necesario el desarrollo *ex situ* de esta tecnología, pues permite un pretratamiento para eliminar las rocas y



granulometría mayor, además de favorecer una mezcla más uniforme con los agentes aglomerantes.

Esta es una técnica rápida, efectiva y muy extendida en los Estados Unidos, que tiene por inconvenientes la generación de un residuo sólido de volumen mayor al suelo original, cuya gestión añade costes a una técnica con un coste ya relativamente alto (Liu et al., 2018).

- ❖ **Vitrificación:** se trata de una técnica *in situ* (aunque también puede desarrollarse *ex situ*) destructiva que consiste en el tratamiento térmico del suelo contaminado, para convertirlo en una matriz cristalizada (vitrificada) inerte. Este proceso se lleva a cabo mediante la utilización de, normalmente, electrodos introducidos en el suelo y por el que se hace pasar una corriente de alto voltaje o, en otras ocasiones, tratamientos con fuentes externas de calor o incluso plasma (Liu et al., 2018). La vitrificación *in situ* permite un desarrollo menos costoso debido al menor consumo de energía que requiere y es por ello la más común.

Mediante esta tecnología se pueden tratar la gran mayoría de contaminantes de manera efectiva y conseguir un residuo gestionable de baja peligrosidad. Sin embargo, ciertas condiciones del suelo tienen que ser tomadas en cuenta para que pueda llevarse a cabo (humedad, contenido en MO, contenido en bases, presencia de compuestos orgánicos volátiles) (*United States Environmental Protection Agency [USEPA], 2001*) y además se trata de una técnica destructiva que incapacita el suelo para un posterior uso, provocando graves alteraciones en las propiedades hidrológicas del mismo

- ❖ **Soil washing (SW):** esta técnica permite la remoción de los contaminantes del suelo a través de soluciones que los extraen por lavado. La principal ventaja de este sistema es la reducción del volumen de residuo contaminado, el cual deberá ser monitorizado y gestionado posteriormente. Esta técnica puede llevarse a cabo *in situ* (excavado *on-site*), o *ex situ*, siendo esta última la más común. La utilización de una mezcla acuosa de ácidos, bases, agentes complejantes, disolventes y surfactantes consigue limpiar las partículas del suelo y retenerlas en la fase líquida, lixiviado que posteriormente será tratado, reutilizado o gestionado (Liu et al., 2018). La técnica del *Soil washing* permite eliminar la contaminación de suelos con metales pesados muy diversos debido a las distintas opciones de disoluciones que pueden ser utilizadas. Como inconvenientes, se pueden

mencionar el riesgo que conlleva la movilización de estos contaminantes, el coste de la excavación de grandes cantidades de suelo o el posterior tratamiento/gestión del lixiviado.

- ❖ **Soil flushing (SF):** es una técnica similar al SW pero lleva a cabo *in situ*. La solución extractante es introducida mediante drenaje o por infiltración con pozos, dependiendo de la profundidad de la contaminación. Su uso es más extendido en la remediación con contaminantes orgánicos, pero cuando la CIC en un suelo no es elevada, resulta una técnica efectiva para la eliminación de metales pesados (Liu et al., 2018).
- ❖ **Biorremediación:** consigue la degradación de los metales en el suelo por la acción microbiológica. Algunas bacterias tienen la capacidad de estabilizar o reducir la biodisponibilidad de los metales por vías como la bioadsorción, precipitación extracelular, reducción o volatilización (Hashim et al., 2011). Esto en la zona contaminada se consigue inoculando las colonias de bacterias en el suelo, y fomentando su crecimiento y actividad mediante el control de nutrientes, oxígeno y otras enmiendas. Es una técnica que no es utilizada por sí sola para remediar suelos contaminados con metales pesados, pero puede ser complementaria a otras más efectivas. La gran desventaja de ésta es la necesidad de largos tiempos de tratamiento en suelos con contaminación baja o moderada, para prevenir la intoxicación microbiana. Sin embargo, consiste en una técnica complementaria económica y respetuosa con el medio ambiente que promueve la acción de atenuación natural del suelo (Liu et al., 2018).
- ❖ **Fitoremediación:** relacionada con la técnica anterior, consiste en el aprovechamiento de ciertas plantas hiperacumuladoras para estabilizar y extraer los contaminantes metálicos de un suelo. Las vías posibles de actuación son la fitoextracción (por acumulación), fitoestabilización (precipitación de metales en el rizosfera y absorción por las plantas) y fitofiltración (absorción y adsorción directamente sobre las aguas contaminadas) (Wuana y Okieimen, 2011).

El condicionante principal de esta técnica son las restricciones de su uso a gran escala, pues en muchos países aún sigue en fase experimental y además precisa de condiciones bajas-medias de contaminación y largos tiempos de tratamiento. Aun así, la fitoremediación consiste en una técnica de bajo coste, energéticamente eficiente, complementaria a otras técnicas y con una buena acogida por la población.

❖ **Extracción electrocinética:** consiste en una extracción por adsorción eléctrica. Una corriente directa es introducida en el suelo con dos electrodos de forma que los cationes y aniones migran a los polos de ésta, por acción de mecanismos electrocinéticos, y electroosmóticos (De la Rosa-Pérez et al., 2007). Por ello, ciertas condiciones en el suelo favorecen este proceso, tales como la baja permeabilidad, alto porcentaje de saturación, baja conductividad eléctrica y texturas finas. Esta técnica está aún en fase experimental con numerosos proyectos a escala piloto (Liu et al., 2018).

Existen otras técnicas de tratamiento *in situ* o *ex situ* que pueden ser utilizadas en combinación las técnicas principales. Algunas de ellas son la separación pirometalúrgica, la adición de enmiendas, separación física, barreras hidráulicas, etc. (Li et al., 2019).

Los condicionantes hidrogeológicos que influyen la utilización y desarrollo de las mencionadas técnicas han sido ampliamente estudiados (Mulligan et al., 2001; Hashim et al., 2011; Wuana y Okieimen, 2011; Liu et al., 2018). Estos condicionantes pueden ser físicos, químicos o físico-químicos, y su importancia dependerá según la técnica utilizada. Sin embargo, menos estudiados son los efectos que estas técnicas de remediación pueden tener en el sistema hidrogeológico, efectos que, en algún caso pueden generar notables alteraciones en la dinámica de las aguas subterráneas y los suelos (alteración de parámetros hidráulicos, sellado, etc).

## **2. OBJETIVOS**

El presente trabajo pretende realizar una revisión del estado del conocimiento sobre, por un lado, los condicionantes hidrogeológicos de las técnicas más importantes en la remediación de suelos y aguas contaminadas por metales pesados; y por otro, sobre los efectos generados por las técnicas en el sistema hidrogeológico.

## **3. METODOLOGÍA**

Este trabajo se desarrolla basándose en la investigación de la bibliografía existente en la materia trabajada. Para ello, ha sido necesaria la consulta de diferentes publicaciones científicas, libros, tesis doctorales y trabajos fin de máster publicados, sitios web, normativa ambiental, etc. El fin de la consulta de estas fuentes de información es la de recopilar, analizar, contrastar y ayudar en el estudio crítico de la diferente información

existente en materia de suelos y aguas contaminadas por metales pesados y su recuperación en el uso de diferentes tecnologías.

Como preferencia y parte mayoritaria de las fuentes de consulta del trabajo se han tomado artículos científicos de publicación en diferentes revistas y bases de datos. Las fuentes mayoritarias consultadas a tal efecto han sido publicaciones científicas publicadas en revistas del ámbito, puesto que se pretende asegurar el rigor científico en este trabajo. Los criterios para la elección de éstos han sido los siguientes:

- ❖ Su relación directa o indirecta con el tema principal del trabajo, el cual abarca información sobre contaminación por metales pesados en suelos y aguas subterráneas y sus efectos y condicionantes.
- ❖ La mayoría de los artículos consultados han sido publicados en un periodo respecto del actual de 10-15 años, con una repercusión alta (la mayor parte presentan un factor de impacto alto, en el cuartil Q1) y están escritos en inglés. Se ha favorecido la información presente en los estudios más actuales y ha sido contrastada su información con anteriores publicaciones. En algunos casos se han consultado fuentes más anteriores, pero siempre asegurando que no contradicen publicaciones actuales o que contenga información anticuada. En cualquier caso, la utilización de estas fuentes ha procurado ser minoritaria.

Para la búsqueda de los artículos científicos ha sido necesaria la utilización de buscadores y bases de datos determinadas. En el caso del presente estudio, estas búsquedas han sido realizadas de manera generalizada entre los buscadores de *Google Scholar*, *Dialnet* y *Web of Science*. En ellos, se han utilizado palabras clave para la búsqueda de los artículos relacionados y así ser más sencilla la elección de los estudios que preferentemente se consultaron. Después, con la lectura de los resúmenes de dichos estudios se fue realizando una selección de los más adecuados para los fines mencionados con anterioridad.

Con todo lo anterior se pretende haber conseguido una revisión clara y actualizada del conocimiento existente en materia de remediación de suelos contaminados con metales pesados y su relación con los factores físicos y químicos del suelo y aguas subterráneas.

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el siguiente apartado se valorarán e interpretarán los aspectos hidrogeológicos y químicos que condicionan la elección y puesta en práctica de las técnicas más importantes en remediación de suelos y aguas subterráneas contaminados por metales pesados, así como una valoración de sus efectos. La Tabla II recoge las principales técnicas anteriormente mencionadas y sus características más importantes, con el fin de esquematizar y simplificar su consulta y desarrollo a lo largo de los siguientes apartados.

**Tabla II:** Principales técnicas en la remediación de suelos y aguas subterráneas contaminadas por metales pesados (Hashim et al., 2011; Liu et al., 2018; Li et al., 2019).

MÉTODO	TÉCNICA DE REMEDIACIÓN	APLICACIÓN	VENTAJAS	INCONVENIENTES	ESTADO
Físico, <i>in situ</i>	<b>Cubierta superficial (CS)</b>	Áreas pequeñas y muy contaminadas	Procedimiento simple, bajo coste	Pequeña escala, pérdida de suelo, flujos subsuperficiales	Ampliamente aplicado
Físico, <i>in situ</i>	<b>Encapsulamiento</b>	Áreas pequeñas y muy contaminadas	Más seguro que CS, procedimiento rápido	Pequeña escala, coste elevado, sifonamiento	Ampliamente aplicado
Físico-químico, <i>in situ</i>	<b>Barreras permeables reactivas (BPR)</b>	Acuíferos contaminados	Efectividad, variedad de materiales	Técnica compleja, taponamiento barrera, alto coste	Experimental, escala real limitada
Físico-químico, <i>in situ/ex situ</i>	<b>Solidificación/estabilización (S/E)</b>	Áreas muy contaminadas	Eficiencia, coste moderado, método rápido	Pérdida de suelo (residuo), efectos temporales (estabiliz.)	Aplicación regular
Físico, <i>in situ/ex situ</i>	<b>Vitrificación</b>	Áreas pequeñas y muy contaminadas	Muy eficiente	Pérdida de suelo (residuo), alto coste y consumo energético	Aplicación regular
Químico, <i>ex situ</i>	<b>Soil washing (SW)</b>	Contaminación moderada-alta	Eficiente y rápida	Riesgo asociado a movilización de metales	Aplicación regular
Químico, <i>in situ</i>	<b>Soil flushing (SF)</b>	Contaminación moderada-alta	Bajo coste, menos perturbación en suelo que SW, efectiva	Necesidad alta permeabilidad, movilización de metales	Aplicación moderada
Químico, <i>in situ</i>	<b>Extracción electrocinética (EE)</b>	Contaminación moderada-alta	Efectividad, poca perturbación del suelo	Tiempos largos, suelos finos	Experimental
Biológica, <i>in situ</i>	<b>Biorremediación</b>	Contaminación baja-moderada	Bajo coste, fácil aplicación, eco-friendly	Contaminación superficial, tiempos largos, eficiencia limitada	Complementaria, fase experimental
Biológica, <i>in situ</i>	<b>Fitorremediación</b>	Contaminación baja-moderada	Bajo coste, fácil aplicación, eco-friendly, aceptación pública	Técnica complementaria, eficiencia moderada	No mucha aplicación

## **4.1 Condicionantes hidrogeológicos y químicos que afectan en las técnicas de remediación de suelos contaminados por metales pesados.**

### **4.1.1 Técnicas físicas de contención**

Las técnicas físicas de contención son aquellas que pretenden la inmovilización de la contaminación a través de la limitación de la infiltración desde la superficie de agua de precipitación (y con ello la recarga del acuífero con productos contaminados) y, por otro lado, de los flujos del agua subterránea. Están formadas por: cubiertas superficiales, barreras verticales, adición de enmiendas, barreras hidráulicas, etc.

Hay que tener en cuenta que estas opciones de remediación deberán solamente ser favorecidas en caso de que el resto de las técnicas no sean viables técnica o económicamente (Fundación Chile [FCH], 2019), o de forma complementaria a otras técnicas. Además, los condicionantes técnicos harán difícil su implementación en grandes áreas, limitándose a zonas poco extensas de terreno contaminando (ej. cubiertas superficiales para áreas de menos de 2000 m<sup>2</sup> (Liu et al., 2018)).

Las consideraciones hidrogeológicas que se deberán de tener en cuenta en cada una de ellas son amplias, y han sido desarrolladas en la *Technical guidance on the capping of sites undergoing remediation* (NJDEP, 2014) y la *Federal Remediation Technologies Roundtable* (FRTR, 2012). Se describen a continuación:

#### **Cubierta superficial (CS)**

La protección superficial de un suelo contaminado no elimina la contaminación presente, tan sólo la intenta aislar impidiendo los flujos subterráneos verticales (FRTR, 2012). La cobertura, especialmente diseñada según las condiciones del suelo y la contaminación, proporcionará una barrera impermeable ante las precipitaciones y las infiltraciones superficiales. Para mejorar su eficacia, es común su extensión hasta 60-90 cm más allá del área contaminada, además de la instalación de zanjas y pendientes para desviar la escorrentía (Liu et al., 2018). Sin embargo, por sí misma, no consigue eliminar o limitar los flujos horizontales subterráneos (FRTR, 2012), quedando en una técnica que resulta ineficaz cuando no se delimitan mediante barreras verticales impermeables.

Para este tipo de técnicas de CS, es importante atender a factores externos como la resistencia del medio a la compactación y la inestabilidad del terreno, pues pueden comprometer la integridad de la cubierta. En este sentido, los terrenos inclinados suponen una limitación para la implementación de las cubiertas de baja permeabilidad (arcillas, bentonita, etc.) cuando éstos sobrepasan pendientes de 3H:1V pues existe riesgo de deslizamiento o rotura (NJDEP, 2014).

Los parámetros hidrológicos también son un importante factor a tener en cuenta. Las fluctuaciones estacionales, la profundidad del nivel freático y la frecuencia de encharcamiento influyen en la construcción y tipo de cubierta (NJDEP, 2014). El estudio de la potencial subida del agua por capilaridad en la cubierta debe ser tenido en cuenta a la hora de su diseño, pues el contacto con el agua subterránea pondría en riesgo la integridad acuífera y el encharcamiento del terreno por subida del nivel freático no contenido podría causar escorrentías superficiales que dispersasen la contaminación a otras zonas del suelo o aguas superficiales.

El efecto capilar puede producir un ascenso de aguas contaminadas con metales disueltos. Las capas destinadas a crear una barrera capilar están diseñadas para prevenir dicho efecto, con particular preocupación en las contaminaciones de suelo con Cr hexavalente y su migración y liberación a la superficie del suelo y el interior de edificios. Es importante por ello determinar la potencial subida capilar, pues si ésta es mayor que la profundidad del nivel freático hasta la cubierta, el riesgo de agua contaminada surgente es mayor (NJDEP, 2014). Una vez más cobra importancia el análisis granulométrico y textural del suelo, pues texturas finas favorecen la capilaridad (de hecho, la composición de estas barreras capilares consiste en capas de granulometría mayor, impidiendo el efecto de estas fuerzas).

### **Encapsulamiento**

La adición de materiales como cal, arcillas u hormigón en las zonas perimetrales de un suelo afectado por contaminación ayudan en el aislamiento de ésta por encapsulamiento en barreras de baja permeabilidad. Estas barreras se extenderán verticalmente en subsuelo delimitando la zona afectada y además se cubrirá el suelo en superficie para evitar la exposición superficial (Liu et al., 2018). En la implementación de esta medida es importante la elección del material encapsulante, pero además existen

varios condicionantes a considerar en referencia a los parámetros del suelo e hidrogeológicos.

La determinación de la textura de los materiales edáficos en el área contaminada es relevante para determinar la susceptibilidad del suelo y el agua subterránea a ser contaminada por movimientos de dispersión y difusión por la humedad del suelo. Además, la granulometría del medio podrá determinar la efectividad de la técnica. Para la técnica de encapsulamiento usando sílice en diferentes muestras de suelos, Mbhele (2007) observó una mayor reducción de metales en aquellos suelos con texturas arenosas. Esto puede ser atribuido a un mayor tamaño de poro en este tipo de suelos, que favorecen una mayor penetración del material encapsulante, mejorando la eficacia de la técnica. Por tanto, suelos con texturas muy finas (arcillosos, arcillo-limosos) pueden impedir el correcto reparto y difusión del material encapsulante que resulte en irregularidades en las barreras y una pérdida general de efectividad de la técnica.

Complementario a esto, la conductividad hidráulica de la zona no saturada y la permeabilidad serán datos imprescindibles para el análisis de las técnicas de contención por encapsulamiento del suelo. En este sentido, las barreras verticales para impedir flujos horizontales de agua subterránea cuentan a menudo con valores de permeabilidad por debajo de  $10^{-5}$  cm/s (TJDEP, 2014), pero igualmente deberán adecuarse con los datos analizados de permeabilidad del suelo. La profundidad del agua subterránea también ha de ser tomada en consideración, aunque este tipo de barreras pueden ser construidas por debajo del nivel freático y proteger ante fluctuaciones estacionales de la superficie piezométrica (Liu et al., 2018).

Además, parámetros químicos como el pH y potencial redox (Eh) serán determinantes (Mbhele, 2007) en la contaminación por metales pesados para evaluar la capacidad de atenuación natural del medio o si, por el contrario, las condiciones son óptimas para la movilización de los metales y por ende contribuyen a una mayor peligrosidad.

### **Barreras hidráulicas**

Las barreras hidráulicas son un tipo de técnica de contención que consisten en la extracción de agua de las inmediaciones de la zona contaminada para controlar su migración y la contaminación de nuevas masas de agua subterráneas. Este tipo de técnica física de contención a menudo no están diseñadas como única medida de remediación ([www.litoclean.es](http://www.litoclean.es)), sino que se utilizan complementariamente a otras técnicas de



tratamiento de la contaminación, como las BRP o algunas técnicas de lavado químico que se desarrollarán posteriormente.

### **Solidificación/estabilización (S/E)**

La técnica de solidificación se realiza, normalmente, de manera *ex situ* (*off site*). Esto se lleva a cabo a través de la excavación del terreno contaminado y su transporte a una mezcladora, en la que se juntará con el agente solidificante hasta su estabilización. También es posible realizarla de manera *in situ*, inyectando el agente por perforadora y consiguiendo su mezclado en un radio de 2-3 m (Dorronsoro, 2020). Generalmente, esta tecnología sólo es aplicable a pequeños volúmenes de suelo contaminado por limitaciones técnicas (Wuana y Okieimen, 2011). Para la implementación de este tipo de tecnología es muy importante determinar las propiedades físicas del suelo. Parámetros como la porosidad y la permeabilidad serán decisivos para el éxito de la técnica en el suelo afectado, el cual deberá presentar facilidad para la penetración de la lechada y la eficacia de la mezcla. En este sentido, el tamaño de los poros del suelo determinará el tamaño de las partículas del agente solidificante/estabilizante.

Es necesario un pretratamiento del suelo contaminado para su posterior remediación mediante esta técnica. Se procura una clasificación por granulometría del suelo, basada en la reactividad de los materiales más finos para adsorber y reaccionar con los contaminantes (Wuana y Okieimen, 2011). Los materiales más gruesos, cuya superficie activa es mucho menor a la de las partículas finas, son extraídos (por vibración y tamizado) y lavados para su posterior gestión y/o venta. Los finos son mezclados con el agente estabilizante y depositados en montones para su curación y comprobación (Dorronsoro, 2020).

Los materiales más utilizados para este propósito son los estabilizantes inorgánicos como el cemento Portland y materiales puzolánicos, pudiéndose utilizarse por sí solos o en combinación. También muestran propiedades aglutinantes algunos materiales orgánicos como el bitumen, el polietileno y algunas parafinas, siendo el asfalto (bitumen) entre ellos el más utilizado por su bajo coste (Wuana y Okieimen, 2011).

En el tratamiento *ex situ*, aparte del aumento considerable del volumen del residuo (del orden del 50% inicial) y el problema que supone para su reintroducción en el sitio excavado, con la consecuente necesidad de gestión, existen limitaciones en su aplicación a determinados tipos de contaminación (Wuana y Okieimen, 2011). Los contaminantes

orgánicos suponen un riesgo en tratamientos *ex situ* debido a la posible liberación de gases (Compuestos Orgánicos Volátiles [COVs]) tóxicos durante la excavación y transporte. Ante este problema sería necesario un pretratamiento que aumentaría los costes totales (como *air stripping* o incineración). Tampoco es aplicable esta técnica para algunas formas metálicas de contaminación, como los oxianiones ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{AsO}_3^-$ ) o metales sin hidróxidos precipitables (como el Hg).

Éstos y otros condicionantes físicos en el suelo como la presencia de roca madre o materiales duros, suelos cohesivos con cantos rodados o suelos arcillosos, pueden llevar a la utilización de la técnica de estabilización *in situ* (Liu et al., 2018). Esta metodología rebaja costes y reduce riesgos de exposición y dispersión de la contaminación y el tratamiento más utilizado en ella es mediante la adición de agentes químicos estabilizantes, que han de mezclarse con el suelo contaminado, por lo que está destinado a contaminaciones poco profundas.

Los principales factores físicos que afectan al suelo en este sentido son la forma y tamaño de las partículas, la humedad, densidad y contenido de agua libre del sólido a tratar. En cuanto a los factores químicos el pH, la especiación del metal y el potencial redox son los más importantes (Pérez, 2016). Cuando el control del pH y la precipitación no es suficiente para reducir la movilidad de los metales a la fase acuosa es necesario utilizar aditivos para formar compuestos menos solubles. Algunos ejemplos son la utilización de sulfuros para la precipitación del Hg, los silicatos para precipitación de Cu, Zn, Mn, Cd, Pb, carbonatos para Cd, Ba y Pb, o fosfatos para el Pb (Spence et al., 2005). El control redox es especialmente importante en contaminaciones con Cr, As y Se, los cuales presentan más de un estado de oxidación. En el caso del  $\text{Cr}^{6+}$ , es necesaria su reducción a  $\text{Cr}^{3+}$ , que puede ser favorecida con enmiendas ricas en MO y Fe divalente (reductores como sulfato ferroso), siendo inconvenientes la utilización de otros compuestos como óxidos de manganeso o materiales alcalinos como cenizas volantes que favorecen su proceso de oxidación (Kumpiene et al., 2008). Por el contrario, el As (III) requiere ser oxidado a As (V) para precipitar de forma efectiva como arseniato cálcico o de hierro, lo cual en contaminaciones que combinan As y Cr desencadenan problemas de estabilización (Pérez, 2016).

En general, condicionantes tanto físicos como químicos del suelo influyen en el proceso de remediación mediante estabilización y su eficacia. Además, la elección del

tipo de enmienda ha de ser adecuado al tipo de contaminación presente. Algunos ejemplos de exitosos para la inmovilización de metales pesados por técnicas de S/E son (Wuana et Okieimen, 2011): cemento Portland (Cr, Cu, Zn, Pb), montmorillonita cálcica (Zn y Pb), xilógeno de industria papelera (Zn, Pb y Hg), chitosán (Cd, Cr y Hg), entre otros.

### **Vitrificación**

La vitrificación es una técnica de solidificación del suelo que utiliza una corriente eléctrica para calentarlo (donde se alcanzan temperaturas de más de 1500 °C) y posteriormente se mezcla y enfría para conseguir un material vítreo inerte (Liu et al., 2018). La técnica puede ser llevada a cabo *ex situ* o *in situ*, siendo esta última la más común, por la reducción de sobreexposición y diseminación de contaminantes y menor coste.

El tipo de contaminación en la que es aplicable esta técnica incluye algunos compuestos orgánicos además de metales pesados, pero resulta riesgosa si existen COVs o inflamables por las altas temperaturas que se alcanzan y la corriente eléctrica utilizada, pudiendo liberar gases tóxicos (Mulligan et al., 2001).

Ciertas condiciones en el suelo pueden limitar la utilización de esta técnica, tales como un alto contenido en MO (>7%) o suelos con mucha humedad (>10%) (Liu et al., 2018), debiéndose hacer un pretratamiento del suelo para su deshidratación para evitar lixiviados durante el proceso de vitrificación (USEPA, 2001).

En este sentido, uno de los factores clave para el éxito de este tipo de tratamiento es la permeabilidad del suelo contaminado (USEPA, 1992). En general los suelos con menor permeabilidad tienen buena respuesta ante procesos de vitrificación aún si tienen un alto contenido en agua o incluso cuando se llega a nivel freático. Esto es debido a que la tasa de recarga no es lo suficientemente alta como para infiltrarse y generar problemas de lixiviado durante el procedimiento. Así, un suelo, independientemente de su contenido en agua, se considera vitrificable cuando su conductividad hidráulica está por debajo de  $<10^{-5}$  cm/s, poco vitrificable en valores de  $10^{-5}$ - $10^{-4}$ , y suelos con valores por encima requerirían pasos previos de tratamiento (deshidratación, bombeo, barreras subterráneas). El contenido de agua no es siempre un impedimento técnico para el desarrollo del tratamiento, pero se generan sobrecostes y el tiempo de tratamiento se alarga mucho más en la fase de deshidratación si la humedad del suelo es abundante.

Será necesario llevar a cabo ensayos y medidas de densidad, humedad, porosidad y conductividad hidráulica, entre otros posibles, para conseguir una buena caracterización hidrogeológica del suelo. Una separación granulométrica de los materiales más gruesos también será necesaria previa a la implantación de esta técnica (USEPA, 1992).

La composición mineralógica e iónica del suelo también es importante. El suelo ha de contener suficiente cantidad de materiales cristalizables, tales como sílice y alúmina y fundentes como  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  o  $\text{CaO}$  (FRTR, 2012). Muy altos contenidos en sílice y alúmina proveerán a la matriz cristalizada mayor durabilidad, pero sin embargo aumentan la viscosidad y reducen la conductividad eléctrica del material. Los cationes alcalinos monovalentes actuarán como conductores eléctricos de la corriente y por tanto suelos con bajo contenido en ellos serán insuficientemente vitrificables. El contenido en álcalis de un suelo que es necesario para una correcta vitrificación ha sido determinado por varios autores desde hace décadas, como 1,4% (Buel et al., 1987) o 5% (Lominac et al., 1989), aunque publicaciones más recientes coinciden en un rango de valores entre 2-5% (Liu et al., 2018). La insuficiente cantidad de álcalis de un suelo ante la vitrificación se puede solucionar con la adición previa de sustancias como el carbonato sódico, como se demostró a escala piloto en el tratamiento de un suelo de un campo de tiro militar (Lominac et al., 1989).

La escala a la que aplica esta técnica es limitada debido a los altos costes de energía. La profundidad es un factor limitante, pues para contaminaciones de más de 6 m este tipo de tratamiento no suele ser funcional (Liu et al., 2018). Asimismo, está restringido a superficies pequeñas cuando se lleva a cabo de manera *in situ*, de aproximadamente 12x12 m. Para superficies mayores, los tratamientos *ex situ* pueden ser planteados.

En general, la vitrificación es una técnica aplicable a muchos tipos de suelo y contaminación. Las limitaciones que vienen dadas por la hidrogeología pueden ser atajadas mediante pretratamientos que, dependiendo de las condiciones, no siempre suponen grandes sobrecostes y consiguen la viabilidad de la técnica. El control de los lixiviados durante el proceso de vitrificación y un posterior monitoreo, sobre todo de posibles gases tóxicos que pueden ser generados por las altas temperaturas, es necesario para garantizar la seguridad de la técnica. A pesar de que es una técnica que no cuenta con grandes limitaciones a nivel técnico, no es desdeñable señalar que este tipo de

tecnologías destruyen por completo la estructura del suelo y lo incapacitan para cualquier tipo de uso original (pudiéndose reutilizar en materiales de construcción o como barreras impermeables subterráneas, entre otros [USEPA, 1992]), debiéndose plantear solamente en casos en los que cualquier otra técnica no destructiva sea viable (Liu et al., 2018).

#### **4.1.2 Técnicas químicas**

##### **Barreras reactivas permeables**

Las BRP consisten en pantallas subterráneas perpendiculares al flujo de la pluma de contaminación capaces de adsorber, precipitar y degradar los contaminantes presentes en el agua subterránea. No es por tanto una técnica de remediación directa de los suelos contaminados sino de las aguas subterráneas, pero ya se ha mencionado la importancia de la descontaminación de ambas fases para el éxito de la recuperación final. Este tipo de técnica no requiere una entrada continua de energía una vez implementada, pues depende del flujo natural subterráneo. Este hecho condiciona en gran medida el desarrollo de la remediación, que será más lenta que en otras técnicas, y por tanto será necesario caracterizar parámetros hidrogeológicos de la zona.

La caracterización físico-química del emplazamiento es muy importante, pues puede determinar la realización o no de la técnica. Factores como la topografía, las estructuras superficiales y subterráneas, el tipo de contaminación, las aguas superficiales adyacentes y los recursos ecológicos de la zona han de ser estudiados exhaustivamente para la aplicación de la técnica (*Interstate Technology Regulatory Council [ITRC], 2011*).

Como propiedades y parámetros físicos del suelo se valoran la litología, estratigrafía, conductividad hidráulica del acuífero y la velocidad del flujo subsuperficial (ITRC, 2011). Un suelo bien cohesionado limo-arenoso puede ser el ideal de la barrera, cuando por el contrario la presencia de materiales rocosos y/o sueltos son inconvenientes para la infraestructura. Dado que es necesaria una mayor permeabilidad en la BRP para favorecer la presencia de fase acuosa y el flujo subterráneo hacia la barrera, hay que valorar la conductividad hidráulica del medio (que idealmente será  $< 10^{-4}$  cm/s). La pérdida de conductividad hidráulica de la barrera durante el tiempo en que se desarrolla el proceso de remediación a largo plazo también deberá ser tomada en consideración. La velocidad del flujo deberá ser suficiente para conseguir la reacción de las fases activas de la barrera con los metales del agua (reacciones de adsorción, co-precipitación y/o

biodegradación). Para velocidades de flujo comunes a la mayoría de los suelos (1 m/d) estas reacciones pueden darse sin problemas (Cortina et al., 2010), pero podrían darse limitaciones en terrenos fracturados o karstificados donde la permeabilidad y velocidad del flujo son muy heterogéneos.

Si nos referimos a la pluma de contaminación por metales, ésta idealmente no debería extenderse a más de 15 m por debajo de la superficie, donde se podrían dificultar las técnicas de excavación para la implementación de las BRP (ITRC, 2011). Por otra parte, parece que la relación coste-eficacia de las BRP para acuíferos profundos (de más de 30 m) hace que la técnica no resulte rentable (Cortina et al., 2010). La extensión horizontal de la barrera supone menos limitaciones en cuanto a diseño (pueden elaborarse de cientos de metros si la geología lo permite), existiendo dos diseños predominantemente utilizados: la zanja continua y la compuerta y pantalla (que utiliza las compuertas para redirigir el flujo subterráneo hacia la pantalla reactiva).

La naturaleza de la contaminación y el tipo de sustancias que la generen determinarán las reacciones que predominarán en la BRP. Así, como se comentará posteriormente, el comportamiento y especiación de los diferentes metales cambiará según las condiciones del suelo y el agua. Los distintos materiales que pueden componer la barrera mostrarán diferentes rangos de efectividad según los metales a tratar (entre otros parámetros ya mencionados) y por tanto es posible adecuar el diseño de las BRP a éstos. Existen diferentes ejemplos en la literatura sobre remediación de metales pesados con BRP: barreras compuestas por carbón activo granular para la remoción de Cr (VI) en aguas subterráneas (Han et al., 2000); eliminación de As por barreras permeables compuestas de diferentes zeolitas, comprobando que el tipo de mineralogía de éstas supone un factor influyente clave (Ruggieri et al., 2008); utilización de barreras biológicas basadas en reacciones de reducción del sulfato (con la participación de bacterias sulfato-reductoras) que consiguen co-precipitar sulfuros metálicos diferente naturaleza (Fe, Ni, Zn, Al, Mn, Cu, U, Se, As, V) (Gibert et al., 2002).

Las reacciones originadas en el paso de la pluma de contaminación por la BRP también dependen de la geoquímica del suelo (Cortina et al., 2010), que deberá ser estudiadas previas al diseño de la barrera para adecuar su funcionamiento. El pH del medio será idealmente cercano a la neutralidad, pues pH muy ácidos normalmente favorecen la solubilización de la mayoría de los metales (Cd, Pb, Ni, etc.) y medios muy

alcalinos pueden favorecer la precipitación de algunos metales, previa al paso por la barrera (obstruyéndola). Como ejemplo (Cortina et al., 2010), una BRP de hierro cero-valente (ZVI) para la remediación de As alcanza su máxima eficacia en pH bajos donde premian las reacciones de adsorción. Sin embargo, el proceso de transformación en este tipo de barrera y la reacción  $\text{Fe}^0$ -agua (corrosión) son complejos, y se suele dar un aumento del pH que favorece la adsorción sobre la superficie de las especies hidroxiladas de hierro ( $\text{FeOOH}$ ). Estas reacciones son complejas y se ven influenciadas (e influncian) por otros factores químicos del suelo, como el potencial redox o la concentración de oxígeno disuelto. Concentraciones elevadas de otros aniones y cationes también pueden favorecer la eliminación de As en este tipo de barreras. Por ejemplo, la presencia de sulfuros favorece la precipitación con los sulfuros de hierro o como  $\text{As}_2\text{S}_3$ , mientras que la presencia de carbonatos puede crear precipitados que disminuyan la eficacia de la barrera (Hashim et al., 2011), y silicatos y fosfatos compiten por los sitios de adsorción con el As (Su y Puls, 2003). Sin embargo, otros (Li y Benson, 2005) apuntan el poder de los carbonatos como superficies de adsorción y potenciales co-precipitadores de especies metálicas.

Por tanto y de manera general, la composición del agua subterránea y el pH de ésta y del suelo deberán ser evaluados (y en caso necesario, ser modificado en este último mediante una enmienda edáfica). El pH de la barrera necesita ser seleccionado y diseñado dependiendo del tipo de reacción a favorecer y el metal/metales que se pretendan descontaminar del agua subterránea (Hashim et al., 2011).

### ***Soil flushing y Soil washing (SF y SW)***

Ambas técnicas utilizan una solución con base acuosa para separar los metales pesados de la fase sólida del suelo. Cuando se realiza de manera *in situ* (SF) mediante la inyección directa o la infiltración de la solución surfactante, la técnica resulta más económica ya que no precisa de excavación y transporte (Di Palma et al., 2007). El tratamiento SF se concentra en la remediación a través de la inyección o infiltración de disoluciones que extraen y disuelven los contaminantes de toda la fracción del suelo, mientras que el SW es una técnica *ex situ* en la que el suelo es excavado, separadas las fracciones gruesas de las finas (donde puede haber una mayor contaminación) y posteriormente tratadas.

Según la FRTR (2012), los principales condicionantes que tienen estas técnicas en referencia a la hidrogeología corresponden con la heterogeneidad de los suelos y su permeabilidad, el contenido en MO húmica y la reactividad suelo-agente de lavado.

En lo referente a la composición textural del suelo y su heterogeneidad, existen diferencias entre ambas técnicas. La tecnología *ex situ* del SW permite una necesaria separación de la fase textural más gruesa (cantos y arenas gruesas), que se conserva menos contaminada y para la cual, normalmente, es suficiente con un lavado al agua y su posterior deposición en el mismo lugar de origen. Durante el mismo, la parte del suelo que componen arenas finas, limos, arcillas y sustancias húmicas es tratada *on site* (normalmente), y deja como residuo un lodo de tratamiento a gestionar (Liu et al., 2018). Por el contrario, la remediación por SF es eficiente si se lleva a cabo en texturas de suelo más homogéneas y gruesas (FRTR, 2012), que hacen posible una buena distribución del líquido extractante por todo el material. En los suelos más heterogéneos, la utilización de esta última tecnología se verá limitada, al igual que en aquellos casos que las texturas sean tan finas (abundancia de arcillas) que no permitan la correcta difusión del lavado y cuya CIC sea muy alta (Liu et al., 2018).

Como se ha mencionado anteriormente, las texturas gruesas que conlleven suelos con mayor permeabilidad se verán más favorecidos ante esta técnica que los suelos arcillosos cuya conductividad hidráulica sea tan baja que no permita una tecnología eficiente en el tiempo y que podría dejar zonas de difícil acceso. En este caso, la descontaminación con SF queda limitada a suelos con alta permeabilidad (FRTR, 2012; Hashim et al., 2011), mientras que en el SW la permeabilidad no resulta un parámetro altamente decisivo, por la ventaja que supone la posibilidad de un pretratamiento de separación por texturas y la mezcla durante el contacto con el agente extractante por ultrasonido o agitación mecánica (Liu et al., 2018).

En lo referente a la química del suelo, existen varios condicionantes a mencionar. Uno de los más estudiados es la presencia de MO en el suelo, y en particular, de aquella que se encuentra humificada. La MO humificada constituye el 70-80% de la MO del suelo y es altamente reactiva con los metales pesados (Di Palma et al., 2007), y por ello es importante determinar su contenido antes de la aplicación de una técnica de remediación química, donde puede ser necesario la aplicación de soluciones orgánicas quelantes o un pretratamiento.



El SF y SW son técnicamente simples, aunque el riesgo que suponen las aguas residuales de tratamiento generadas puede dificultar el proceso por la necesidad de instalar pozos o drenajes subterráneos, especialmente en el caso del SF. Estas aguas pueden llegar a contaminar el acuífero, por lo que si el nivel freático es somero es necesario bombear (*Pump and treat*) el agua subterránea para recuperar el residuo de tratamiento para su posterior gestión como tal, también pudiendo ser reutilizada y reciclada (Liu et al., 2018). Sin embargo, a menudo el tratamiento de estos residuos de tratamiento supone un mayor problema que el proceso de remediación en sí mismo (Hashim et al., 2011).

Para la efectividad de la técnica de extracción en fase acuosa, las soluciones de lavado han de ser eficientes en la movilización de metales y por tanto han de poseer composiciones capaces de generar cambios en las condiciones de acidez, capacidad de intercambio iónico, potencial redox o agentes complejantes. Es por ello importante el estudio previo del suelo en sus parámetros químicos tales como el pH, capacidad tampón, potencial redox, contenido en MO (y carbono orgánico total), CIC, condiciones redox, etc. (FRTR, 2012). Sin embargo, las soluciones utilizadas pueden adecuarse y diseñarse para la mayoría de los suelos y contaminaciones, pudiendo ser incluso necesarias varias fases de lavado si un solo líquido extractante no es suficiente para tratar la complejidad de la mezcla (Liu et al., 2018). Basados en el comportamiento de los metales en el suelo bajo las distintas condiciones, estas técnicas pueden ser efectivas en la eliminación de Pb en un suelo arenoso en condiciones ácidas; Cd en suelos con baja CIC y condiciones ligeramente ácidas; o en la extracción de Cr<sup>6+</sup> y As en suelos alcalinos con bajas cantidades de óxidos de Fe y arcillas (Wang et al., 2009).

### ***Pump and treat***

Se trata de un método de descontaminación de aguas subterráneas que puede ser complementario al *Soil flushing*. Es adecuado para el tratamiento de acuíferos con una conductividad hidráulica media-alta, mientras que su efectividad queda limitada en medios poco porosos o acuíferos de poca productividad (Emgrisa, 2017). El agua contaminada o los lixiviados de tratamiento son bombeados hacia la superficie donde los contaminantes disueltos podrán ser tratados mediante procesos químicos, físicos o físico-químicos.

### **Extracción electrocinética *in situ* (EE)**

Se trata de una técnica de electroremediación, que se basa en el movimiento de los iones cargados del suelo al aplicar un gradiente eléctrico. La posterior recuperación de los iones metálicos se dará en ambos electrodos por co-precipitación, bombeo de la disolución o resinas de intercambio iónico (Liu et al., 2018). Al contrario que otras técnicas de arrastre de fluidos, se puede establecer una migración dirigida de los metales pesados hacia los dos electrodos que evitará la dispersión de la contaminación fuera del área afectada (De la Rosa-Pérez et al., 2007).

En general, es una técnica que funciona en la descontaminación de suelos de granulometría fina, limosos y arcillosos, que presentan bajos valores de conductividad hidráulica (Liu et al., 2018), donde se favorecerán más los mecanismos de transporte iónico por corriente eléctrica. También puede ser aplicada en suelos con texturas más arenosas siempre que exista una franja impermeable bajo la zona contaminada que impida el drenaje de los metales adheridos al electrolito y el movimiento preferencial del electrolito por gradiente hidráulico (De la Rosa-Pérez et al., 2007).

Dado que es una técnica que se basa en la migración iónica, son varios los factores químicos que afectan a su desarrollo. Entre ellos, los más importantes son: pH, conductividad eléctrica (CE), contenido en agua, naturaleza del contaminante y potencial del suelo. Todos estos factores afectarán a la velocidad de los iones que se transportan por mecanismos de electromigración (habitualmente con valores de  $3 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$  en suelos), electroósmosis (por movimiento del líquido junto con los iones suspendidos) y electroforesis (cuando se transportan sobre partículas o coloides del suelo). En el caso de los metales, el principal mecanismo de transporte será la electromigración, quedando en segundo plano, mucho más minoritaria, la electroósmosis (De la Rosa-Pérez et al., 2007). La electromigración (Hashim et al., 2011) dependerá de la porosidad del suelo (mejora en suelos arcillosos), tamaño del grano, movilidad iónica y de la concentración del metal (y del resto de los iones del suelo). Los procesos de advección que se dan durante la misma (arrastre de las sustancias contaminantes por el agua) están condicionados por los gradientes hidráulicos, la ósmosis eléctrica y los gradientes de pH y migración de especies iónicas generadas durante el proceso.

Dado que esta técnica se basa en el movimiento de los metales para su extracción, no es de sorprender que el pH juegue un papel crucial en su desarrollo. Durante el proceso

electrocinético en la remediación de suelos suceden cambios locales de pH que pueden afectar al éxito del tratamiento y que, a continuación, serán expuestos (De la Rosa et al., 2007).

La hidrólisis del agua genera paralelamente (Liu et al., 2018), en el ánodo condiciones acidificantes y oxidantes (liberación  $H^+$  y  $O_2$ ) y en el cátodo condiciones alcalinas y reductoras ( $OH^-$  y  $H_2$ ). La migración preferencial del frente ácido-oxidante hacia el cátodo tiende a acidificar el suelo (exceptuando la región más cercana al cátodo), lo cual puede generar mayor movilidad de los metales. La alcalinidad y efecto amortiguador del suelo (contenido en carbonatos, p.ej.) pueden mitigar este efecto (De la Rosa et al., 2007), aunque la técnica puede perder efectividad si llegan a precipitar. Para todo ello, es común la adición continuada de disoluciones ácidas en el ánodo y un bombeo de agua en la zona catódica (Liu et al., 2018), para favorecer el transporte completo también por diferencia de gradiente hidráulico.

El contenido en agua del suelo es un factor importante pues ésta actúa como conductor de la corriente eléctrica y por tanto el movimiento del electrolito estará condicionado por su presencia. Aunque es una técnica efectiva tanto en suelos saturados como no saturados, contenidos bajos de humedad pueden llevar a una deshidratación del suelo por efectos de calentamiento durante el desarrollo del proceso, siendo preferibles humedades mínimas de 15-25% (Liu et al., 2018). También es importante durante la evolución del tratamiento electrocinético, mantener una distribución regular de la humedad en el suelo. Durante el tratamiento, el electrolito migra hacia uno de los electrodos redistribuyendo la humedad hacia las inmediaciones de éste, y disminuyéndola en el otro electrodo. Esta disminución genera poros de presión negativos, variaciones de pH y se afecta por tanto el campo eléctrico, que genera flujos irregulares. Este tipo de efectos se controla con la adición de electrolito a la vez que se va drenando el sistema (De la Rosa et al., 2007).

Puesto que la conductividad eléctrica del suelo está íntimamente ligada con los cambios de pH y la humedad, es necesario controlar los perfiles de voltaje que se generan durante el descenso del pH en el tratamiento con EE. La aplicación de una corriente eléctrica de baja intensidad en suelos con, también, baja-moderada conductividad eléctrica exhiben los mejores resultados en la eliminación de metales pesados (Liu et al., 2018).

El tipo de contaminante y su concentración también afectan a la movilidad del electrolito. Las formas intercambiables de los metales migran con mayor facilidad que las adsorbidas (De la Rosa et al., 2007), así como la técnica tiende a dar mejores resultados en suelos con mayor carga contaminante (menor fase adsorbida existente). Cuando los metales están adsorbidos, son necesarios el uso de aditivos quelantes (EDTA, NTA) para ayudar a su movilización (Hashim et al., 2011). Es por esto que, en muchos casos descritos, se utiliza la combinación de EE y *Soil flushing/washing*, ya que los mismos reactivos favorecen ambas. Por ejemplo, se ha descrito la eliminación de Cd, Cr y Pb por sistemas combinados de este tipo (Giannis y Gidaracos (2005); Li et al., (2016); Lee y Kim (2010). Otras técnicas a las que pueden ser complementarias son las anteriormente mencionadas BRP con hierro zerovalente (Hashim et al., 2011).

A pesar de ser una técnica novedosa y todavía en fase mayoritariamente experimental, su eficiencia junto a otras técnicas está comprobada (Hashim et al., 2011; Liu et al., 2018;; Li et al., 2019). Sin embargo, en su utilización como técnica única, la limitación a escala real se evidencia cuando existe heterogeneidad en la contaminación del suelo, presentando problemas para alcanzar eficiencias superiores al 30% (De la Rosa-Pérez et al., 2007). Por ello, se han propuesto variantes de la técnica como la inversión periódica de la polaridad en los electrodos (unificando las variables en las condiciones del suelo) o la remoción mejorada con la utilización de aditivos (agentes complejantes y ácidos anteriormente mencionados). Sin embargo, se deben estudiar estas alternativas pues pueden elevar los costes y cambiar las condiciones del suelo (De la Rosa-Pérez et al., 2007).

#### **4.1.3 Técnicas biológicas**

##### **Biorremediación y fitorremediación**

La biorremediación consiste en el uso de microorganismos (bacterias, algas, hongos y levaduras) para la eliminación de la contaminación en suelos y aguas subterráneas. Cuando es utilizada para eliminar o transformar metales y metaloides, las principales vías son la biosorción, bioprecipitación, biovolatilización y la modificación de especies químicas (Liu et al., 2018). La eficiencia del proceso reside en una buena elección del consorcio de microorganismos a utilizar, así como de que se favorezcan los procesos anteriormente mencionados, y por tanto un buen contacto entre la fase contaminada y los microorganismos (y la actividad de estos) (FRTR, 2012). También se

puede trabajar en la bioestimulación de las propias poblaciones presentes en la zona no saturada y la zona saturada (Anderson y Lovley, 1997). Dado que la mayoría de los proyectos en los que se emplea biorremediación tienen por objeto la eliminación de contaminantes orgánicos, estos últimos aspectos no han sido muy desarrollados en la práctica con metales pesados, sin embargo, existen puntos comunes en los condicionantes hidrogeológicos que serán desarrollados a continuación (FRTR, 2012):

- ❖ **Contacto entre el contaminante y el microorganismo:** para garantizar un buen contacto entre ellos, los factores físicos como la textura y estructura del suelo y su homogeneidad son importantes. Las texturas más finas (arcillosas) generalmente no son adecuadas para este tipo de técnicas, así como una gran estratificación o heterogeneidad en la textura y/o estructura del suelo. Esto es debido a que se pueden formar flujos preferenciales que impidan el contacto homogéneo entre metal-microorganismos, y a que se limita la aireación de los suelos y con ello los procesos mediados por el oxígeno (ej. crecimiento bacteriano, biotransformación). Las comunidades microbiológicas naturalmente presentes en los suelos y aguas subterráneas también siguen patrones en función de la textura del suelo (que determinará condiciones como pH, conductividad hidráulica, potencial hídrico), habiendo una tendencia a encontrar bacterias gram-negativas en texturas arenosas, y gram-positivas en las capas arcillosas (Anderson y Lovley, 1997).
- ❖ **Conductividad hidráulica:** relacionada también con la estructura, textura y porosidad del suelo anteriormente mencionadas. Condicionará los gradientes hidráulicos que permiten u obstaculizan el contacto entre los metales disueltos y los microorganismos. Los flujos preferenciales, cuando la permeabilidad es muy cambiante, pueden generar degradaciones irregulares de los metales dentro del terreno (Herrero-Peña, 2016) y esto incluso podría llevar a generar zonas de acumulación de contaminantes.
- ❖ **Concentración del contaminante en el suelo:** es uno de los factores limitantes en el desarrollo de la técnica y una de sus principales desventajas. Estos sistemas son sólo aplicables ante contaminaciones bajas-moderadas (Li et al., 2019) debido a la toxicidad que pueden generar en los microorganismos grandes cantidades de metales pesados (u otros tipos de contaminante) en ellas.

- ❖ Química del suelo y el agua: existen varios factores que afectarán tanto al crecimiento y supervivencia del consorcio biótico como a las reacciones que posteriormente llevarán a la inmovilización o degradación de los metales. La temperatura determina las tasas metabólicas microbianas y con ello el crecimiento celular y los mecanismos de eliminación de metales (Herrero-Peña, 2016). El pH y el potencial redox son los dos parámetros geoquímicos que controlan las reacciones de adsorción y precipitación biológica. Lee y Saunders (2003) estudiaron el efecto de ambos factores en la inmovilización de metales pesados (Cd, Zn, As y Pb principalmente) durante la biorremediación con bacterias reductoras de sulfato. Durante el proceso se dio un aumento del pH y una reducción del potencial redox que demostró favorecer la inmovilización de la mayoría de los cationes metálicos por adsorción y co-precipitación. Sin embargo, apuntaron el efecto las lluvias intermitentes que pueden llegar a generar aumentos de Eh y disminución del pH, y que pueden afectar a especies metálicas más sensibles como el  $\text{As}^{3+}$  que se desorbe bajo condiciones de ligera oxidación formando complejos de  $\text{AsS}$ . Mulligan et al. (2001) también resaltaron la importancia de unas condiciones reductoras (ambientes anóxicos) y el efecto alcalinizante de las reacciones de reducción del sulfato. Para que estas reacciones se puedan dar también es importante la presencia de otros iones que favorezcan el equilibrio, tales como el  $\text{SO}_4^{2-}$  y donadores de electrones.

Dentro de la fitorremediación ya se conocen los mecanismos de actuación para la eliminación de metales pesados del suelo y agua: fitoextracción, fitoestabilización, fitovolatilización y fitodegradación (transformación metabólica de los contaminantes, Li et al., 2019). El aspecto más importante para el éxito de esta técnica es la especie o especies vegetales que van a ser utilizadas. Las especies elegidas deben poseer las siguientes características: rápida capacidad de crecimiento, gran biomasa, enraizamiento extenso, compatibilidad con las condiciones climáticas, tolerancia a grandes concentraciones de metales pesados y una gran capacidad de acumulación de éstos (plantas hiperacumuladoras) (Li et al., 2019). A pesar de la importancia de estos aspectos, no se desarrollarán en el presente trabajo pues son objeto de estudio, en este caso, los condicionantes edáficos e hidrológicos.

En primer lugar, la técnica está limitada a contaminación a baja profundidad (Mulligan et al., 2001), pues será en la parte radicular de la planta donde se darán la

mayoría de los mecanismos de eliminación y ésta tiene que estar en completo contacto con la pluma contaminante. A pesar de esto existen géneros y especies como los chopos (*Populus*) cuyas raíces son capaces de penetrar en el suelo hasta el nivel freático si este no es muy profundo (Tsao, 2003).

El crecimiento radicular y de la planta está sujeto a ciertas condiciones climáticas (precipitación y temperatura principalmente), edáficas y geográficas (altitud, pendiente, etc.) (Wuana y Okieimen, 2011; Liu et al., 2018). Dentro de las edáficas son importantes los factores físicos como la textura del suelo y las propiedades edáficas (pH, poder amortiguador, contenido en arcillas y oxi-hidróxidos de Fe y Mn, MO, fertilidad, CIC) (Tsao, 2003). Para valorar los condicionantes implicados en el éxito de la técnica, es importante referirse a los factores que determinan la biodisponibilidad de los elementos metálicos para ser ad/absorbidos por la planta (Pinto et al., 2014).

Esta técnica es apropiada para tratar suelos con texturas finas y altos contenidos en MO (Liu et al., 2018), lo que puede ser atribuido a la mayor capacidad de estos para contener agua. Como se ha comentado de forma general y también aplicable a esta técnica, valores bajos de pH y ambientes oxidantes favorecen la movilización de los metales (mayor solubilidad y CIC) y aumentan su biodisponibilidad para la planta y aceleran el proceso de fitorremediación. El contenido en MO es importante tanto para la retención de humedad en el suelo como para proveer a la planta y la rizosfera de los nutrientes necesarios, jugando también un importante papel en la adsorción de metales pesados. La humedad del suelo estimula, por un lado, el mejor y más rápido crecimiento de la planta y, por otro, la movilización de los metales disueltos en el suelo y hacia la planta (Pinto et al., 2014). En el entorno de la rizosfera, la actividad biológica es determinante, pues puede contribuir a la excreción de sustancias quelantes y otros nutrientes que pueden afectar a la movilidad de los metales (como sulfatos, fosfatos, etc.) (Pinto et al., 2014).

Cuando las condiciones químicas del suelo no propician la biodisponibilidad de los cationes metálicos, es posible la aplicación de enmiendas y agentes complejantes (Wuana y Oikeimen, 2011).

Tanto la biorremediación como la fitorremediación son técnicas que por sí solas poseen limitaciones (Wuana y Okieimen, 2011; Liu et al., 2018; Li et al., 2019), por lo que, generalmente, se suelen llevar a cabo como complementarias a otras técnicas

primarias de remediación físicas o químicas. Su principal limitación reside en la capacidad de tratar áreas cuya afección no cause toxicidad a las plantas o los microorganismos, lo que normalmente relega la utilización de estas técnicas a tratar niveles de contaminación bajos/moderados. Para ambas técnicas uno de los aspectos fundamentales es la biodisponibilidad o el contacto entre la parte biológica y el contaminante, para lo cual factores como la textura del suelo, la humedad (agua) y las propiedades químicas del mismo juegan papeles determinantes.

#### **4.2 Efectos de las técnicas de remediación de suelos contaminados por metales pesados en el sistema hidrogeológico**

La influencia del medio hidrogeológico en la remediación de suelos y aguas subterráneas contaminadas por metales pesados ha sido bien estudiada en la mayoría de las técnicas. Sin embargo, los efectos físicos y químicos a corto, medio y largo plazo que se pueden dar en la hidrogeología de la zona afectada tras un proceso de remediación no siempre tienen el mismo peso y evaluación en un proyecto. De hecho, la bibliografía existente en esta materia es escasa, sobre todo cuando se trata de los efectos físicos en la hidrología. El presente apartado trata de desarrollar la influencia de las técnicas de remediación mencionadas con anterioridad en el sistema hidrogeológico.

##### **Cubierta superficial**

La implementación de una CS de baja permeabilidad tiene por objetivo la reducción de la infiltración y la consecuente recarga acuífera. Esto se podrá traducir en una depresión del nivel freático, causando cambios en el movimiento de los flujos de agua subterránea. Una menor altura en la superficie freática podrá favorecer el escurrimiento subsuperficial hacia esa zona y con ello los flujos horizontales subterráneos, haciendo que la medida pierda eficacia (TJDEP, 2014).

También pueden existir flujos horizontales subterráneos de advección y difusión de manera natural que habrán de ser debidamente estudiados antes de la implementación de esta técnica (USEPA, 2001). Sin embargo, a menudo este tipo de evaluaciones y la monitorización posterior no llegan a llevarse a cabo en este tipo de técnicas (Liu et al., 2001), probablemente por la priorización de uno de los principales objetivos de la técnica, la reducción del riesgo a la exposición del suelo contaminado, dejando en segundo plano los posibles efectos a largo plazo bajo la capa impermeable y alrededores. Cuando existen flujos naturales de agua subterránea las capas impermeables pierden efectividad en la reducción de la contaminación, e incluso pueden llegar a aumentar el transporte de ciertos



metales (generando cambios en el potencial redox del ambiente y favoreciendo la transformación y transporte de algunas formas móviles). Por ejemplo, la transformación a Mn (II) y Fe (II), que, a su vez, pueden co-transportar metales altamente ligados a ellos como son el Zn, Ni, Cd o Cu (Liu et al., 2001).

Otro de los efectos más comunes en las CS es la compactación del lecho. Tal efecto a menudo ocurre en las primeras semanas tras la implementación de la cubierta y es capaz de generar pequeños flujos en el agua contenida en los poros del suelo. En estudios relativos a este efecto de movilización por compresión, Liu et al., (2001) observaron que la cantidad de agua transportada podía viajar hasta 30 cm, pudiendo entrar en contacto con zonas de suelo no contaminado.

### **Encapsulamiento y barreras hidráulicas**

La puesta en marcha de barreras físicas verticales (encapsulamiento) genera igualmente cambios en la hidrología de la zona. Las barreras verticales de baja permeabilidad, pueden modificar los flujos naturales horizontales de las aguas subterráneas que, ante la presencia de bordes impermeables, asciendan hacia la superficie, aumentando el riesgo de sifonamiento e inundación (TJDEP, 2014). Esto puede resultar en efectos contrarios a los de la remediación, pues aguas subterráneas no contaminadas podrían ascender a la superficie y entrar en contacto con el lecho contaminado, o mermar la integridad de la cubierta superficial si la hubiese. Además, durante la construcción, ha de tenerse especial cuidado pues al excavar las zanjas donde se instalen las barreras verticales, se pueden generar contactos entre las diferentes capas de suelo aumentando el riesgo de contaminaciones cruzadas (Evanko et al., 1997). De igual forma esto podría ocurrir cuando se disponen aislamientos por barreras hidráulicas, en las que los pozos profundos han de ser bien diseñados para impedir la contaminación entre acuíferos.

Ambas técnicas pueden ser utilizadas de forma complementaria para mejorar su eficacia. En la combinación de una barrera vertical con pozos de extracción para el control hidráulico, la primera ayudaba a ensanchar el flujo de la pluma contaminante, mejorando la captación en los pozos y resultando en una mejor contención de la contaminación (Anderson y Mesa, 2004).

Es mencionable, aunque no muy estudiado en la literatura sobre barreras de baja permeabilidad, el posible efecto “barrera” o “túnel” que puede suponer este tipo de medidas físicas si se proyectan perpendicularmente a las líneas de flujo del acuífero (que

es como normalmente ocurre). Éste podrá repercutir en una elevación de la cota hidráulica aguas arriba de la barrera impermeable y un descenso de la cota aguas abajo (Ferrer Granell, 2010). Esto, dependiendo de la profundidad del nivel freático puede llevar a inundaciones estacionales aguas arriba de la zona encapsulada que, si no está convenientemente cubierta en superficie, haga entrar en contacto aguas limpias con el suelo contaminado.

### **Solidificación/estabilización**

Cuando el tratamiento del suelo por S/E se efectúa adicionando materiales como cemento, bitúmenes, asfalto, etc. el resultado final de la mezcla queda como un sólido compactado sin funcionalidad edáfica. En cambio, existe un resultado diferente cuando se utiliza cal o fosfatos solubles para su estabilización, ayudando en la estabilización de los metales y sin inertizar el suelo (Liu et al., 2018). En la solidificación el suelo queda deshidratado, compactado e inerte, sin posibilidad de servir como matriz para los flujos subterráneos (FRTR, 2012) y perdiendo así la funcionalidad hidrogeológica.

Durante la estabilización con diferentes materiales, a menudo se da un aumento del pH del suelo y la solución edáfica de este. La estabilidad de este aumento de pH debe ser evaluada en el tiempo, pues por agentes externos (p.ej. precipitaciones continuadas) el pH podría bajar de nuevo, derivando en la removilización de los metales y poniendo en riesgo las aguas subterráneas y suelos colindantes. Los agentes estabilizantes también son potencialmente contaminantes (p.ej. EDTA), sin embargo, existen alternativas ecológicas para la inmovilización de los metales que, además, pueden contribuir a mejorar la calidad del suelo, como enmiendas calcáreas o conchas de distintos moluscos (Li et al., 2019).

Además, en la S/E lo más común es que el suelo sea excavado pues el volumen que genera este tipo de técnicas puede llegar a doblar el inicial, siendo imposible su incorporación al área original. Por tanto, los efectos en el sistema serán diferentes si el suelo excavado es repuesto y dependiendo del tipo de material de reposición. Si el suelo es repuesto en el área tratada porque así lo permite el hueco disponible (o si se ha realizado la técnica *in situ*) debieran de ser convenientes estudios de compactación e implicaciones en las unidades acuíferas a las que sirva de techo impermeable. No obstante, la excavación es un proceso con grandes implicaciones a nivel hidrogeológico, por lo que se hará una

especial mención a continuación, y servirá de referencia para aquellas técnicas *ex situ* que impliquen una excavación del suelo.

### **Excavación**

La excavación de terrenos es común a las técnicas de remediación de suelos *ex situ*, y es la generadora de gran parte de alteraciones en la hidrogeología de la zona tratada.

La remoción del suelo genera impactos significativos en su estructura global, destruyendo los horizontes superficiales (según profundidad de la excavación) y con ello su funcionalidad biológica, ecológica e hidrológica. Estos efectos se manifiestan desde el inicio de la excavación hasta pasada la reposición del suelo que, a pesar de haber reducido su contaminación, debe reiniciar una actividad ecológica perdida. La revegetación en este caso puede ayudar tanto a nivel ecológico como estructural del suelo, ayudando a estabilizar el terreno y aumentar la porosidad total y efectiva del mismo por enraizamiento (con el consecuente aumento de su permeabilidad) (Wuana y Okieimen, 2010).

Las alteraciones en la hidrogeología derivadas de la excavación de suelos también generan implicaciones en el medio largo plazo, además de las propias durante la obra. Entre los riesgos más comunes en las obras de excavación durante el proceso podemos encontrar (Ferrer Granell, 2010): inestabilidad de taludes que, si quiere conseguirse la estabilidad en suelos húmedos, deberán ser más tendidos; sifonamiento, en el que para impedir infiltraciones ascendentes y fluidificaciones del terreno deberá tomarse en cuenta un factor de seguridad en función del gradiente hidráulico y crítico; levantamientos por subpresiones cuando las excavaciones se ejecutan sobre el techo impermeable de un acuífero confinado, en cuyo caso será necesario un bombeo de este último; entre otros.

Además, diferentes efectos hidrogeológicos se pueden derivar de los procesos de excavación: depresión del nivel freático (que generará un gradiente hidráulico con flujos hacia esa zona) (Ferrer Granell, 2010); si esto ocurre por bombeos durante la excavación y el área afectada es considerable, es posible que se de reducción del rendimiento de pozos próximos a la zona de tratamiento; los bombeos cerca de zonas costeras pueden provocar mayor riesgo de intrusión salina y en cualquier caso, acelerar la migración de la pluma de contaminación (para lo cual pueden generarse barreras hidráulicas positivas por pozos de reinyección). Es importante, por tanto, para minimizar los efectos en el acuífero y los flujos naturales, el estudio de los parámetros hidrogeológicos (transmisividad,

conductividad hidráulica, gradiente hidráulico) para prever las oscilaciones que se darán natural y artificialmente tras la puesta en marcha de la excavación.

### **Vitrificación**

Durante este tipo de solidificación térmica se produce una compactación y hundimiento del suelo remediado que, si se decide que el sólido vítreo permanezca en el emplazamiento original, tendrá que ser recubierto con suelo limpio (Dorronsoro, 2020).

Como en el caso anterior se produce una pérdida total del suelo y su función hidrogeológica. Teniendo en cuenta los largos procesos que requiere la formación del suelo, la técnica de vitrificación no es una opción prioritaria a ninguna otra técnica cuando se trata de inmovilizar la contaminación en suelos (Wuana y Okieimen, 2010).

Los efectos hidrogeológicos de esta técnica aumentan cuando la capacidad de vitrificación es escasa, debida a permeabilidades por encima de  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  que requieran tratamientos de bombeo o barreras verticales subterráneas (USEPA, 1992). Además, los posibles lixiviados que se generen durante el proceso térmico han de ser controlados y monitoreados para impedir contaminación de los suelos y aguas subterráneas cercanos.

### **Barreras reactivas permeables**

Los efectos a nivel hidrológico que pueden tener las BRP son menores que en el caso de las barreras de contención físicas. Esto es debido a que la permeabilidad de las BRP ha de ser suficiente para asegurar el paso de la pluma contaminante y así poder completar su efecto en la eliminación de contaminantes. Cuando la conductividad hidráulica de la barrera ( $K_b$ ) es menor que la del acuífero ( $K_a$ ), la anchura de la zona de captación de la BRP es proporcional a  $K_b$ ; mientras que si ocurre al contrario ( $K_b > K_a$ ), esta anchura se mantendrá constante pues el flujo será preferente hacia la BRP (Nobre et al., 2004). Existen BRP de distintas configuraciones que pueden tener cierta relevancia a nivel hidrodinámico, como son las barreras de compuerta y pantalla, en las que se genera un embudo que direcciona el flujo hasta la parte reactiva de la barrera (Cortina et al., 2010). En este sentido los sistemas de este tipo de barreras se pueden disponer con una sola pantalla reactiva de mayor longitud, o varias de ellas de una menor longitud cada una. Cuando este último caso se da, un mayor número de pantallas incrementa la velocidad de flujo en el paso por las mismas, efecto poco deseable para una

descontaminación pues el tiempo de residencia podría no ser suficiente para la reacción entre la barrera y los contaminantes (Nobre et al., 2004).

Existen también posibles efectos a nivel químico en los suelos y las aguas subterráneas en este tipo de técnica. Los tratamientos de BRP que se basen en modificaciones del estado químico o físico del metal (cambio del estado de oxidación, formación de precipitados, etc.) serán llevados a cabo bajo condiciones de oxido-reducción determinadas. Dado que cualquier cambio en las condiciones redox con el paso del tiempo podría removilizar las sustancias, este tipo de remediación debería asegurar la estabilidad futura de la estructura, y de no ser así, tras el tratamiento debería retirarse para minimizar los cambios en el entorno. Sin embargo, si la tecnología es capaz de mantener esta estabilidad en cuanto a potencial redox y puede ser mantenida tras la remediación, debería asegurarse una monitorización durante y post-tratamiento (ITRC, 2011). En tratamientos con BRP biológicas son aún objeto de investigación las interacciones entre los procesos abióticos y bióticos. Los efectos sinérgicos y antagónicos entre la actividad de los microorganismos (cinética microbiana y tasas de eliminación de contaminante) y la barrera (reducción de la permeabilidad por taponamiento) son controvertidos a corto y largo plazo (Cortina et al., 2010).

### ***Soil flushing y Soil washing (SF y SW)***

Los principales riesgos que suponen las técnicas de lavado químico del suelo consisten en la posibilidad de dispersión de la contaminación. Es por esto por lo que la técnica de SF viene a menudo combinada con un bombeo de agua para proteger acuíferos poco profundos, mejorar su eficiencia o eliminar los líquidos de lavado (Li et al., 2019). Este tipo de bombeos pueden generar depresiones en la superficie piezométrica de la zona no saturada y generar flujos subterráneos que arrastren los contaminantes. Se debe estudiar la estrategia de bombeo según los objetivos de ésta, y valorar las posibles depresiones del nivel freático, estacionales o por bombeo que puedan generar flujos no controlados durante el proceso (Sturges et al., 1992). Los bombeos y las infiltraciones para paliar cambios bruscos del nivel freático deben estar en consonancia, asegurando, según la permeabilidad de la zona tratada, una recarga suficiente de manera natural o artificial (Sturges et al., 1992).

La utilización de surfactantes en los agentes de lavado puede llevar a su interacción con el suelo, adsorbiéndose y reduciendo la porosidad efectiva del suelo

(FRTR, 2012). Esto, aparte de una contaminación, puede generar una ralentización de los flujos de agua en el subsuelo y un impedimento, tanto de la infiltración natural de agua como, durante el proceso, una disminución de la eficacia en el tratamiento por una insuficiente permeabilidad en el medio (junto con una menor movilidad de los metales). Los surfactantes y otros agentes de lavado comunes como el EDTA son además peligrosos para el medio ambiente, por su persistencia y su toxicidad. Es por ello que esta tecnología debería ser utilizada sólo en los casos en los que la recuperación de estos fluidos de lavado pueda ser posible, tratada y recirculada (con importantes implicaciones en el abaratamiento de la técnica) o gestionada (FRTR, 2012). Debido a esta serie de limitaciones, es también común que esta técnica sea utilizada en el tratamiento directo de aguas subterráneas, evitando posibles migraciones del contaminante por inyección de agua al suelo o problemas de permeabilidad (Dorronsoro, 2020).

Con la aplicación del SW los riesgos químicos de contaminación del suelo colindante se atenúan, puesto que la excavación y el tratamiento *on/off site* de los materiales más finos ayudan a un mejor control de todo el proceso, incluidos los residuos generados. Sin embargo, será la excavación del suelo contaminado el principal factor que afectará a la hidrogeología de la zona, con los posibles efectos anteriormente mencionados.

### **Extracción electrocinética**

Al tratarse de una técnica aún en desarrollo, los efectos a escala real en la geología y la hidrología no han sido debidamente estudiados. Dado que es un sistema que en la actualidad trabaja complementario a otros como los lavados químicos y bombeos, las implicaciones hidrogeológicas serán similares a las de las técnicas de SF/W y los pozos de bombeo (Li et al., 2019). El aumento de temperatura asociado a esta técnica, sobre todo en la zona cercana a los electrodos puede favorecer la evaporación el agua y su dispersión por los poros del suelo (Kim et al., 2011). La disminución generalizada del suelo también es una causa de este tipo de tratamiento, por la migración del frente ácido hacia la zona catódica, lo cual puede repercutir, para evitar una futura movilización futura de metales (De la Rosa et al., 2007).

### **Biorremediación y fitorremediación**

Se puede presumir que las técnicas biológicas de remediación serán unas de las que menos efectos conlleven para el sistema hidrogeológico, ya que en general son técnicas menos invasivas, más simples y en las que predominan sus variantes *in situ*.

La biorremediación a menudo se utiliza junto a técnicas como el SF, para acelerar la solubilización de los metales y obtener una mejor extracción biológica (Liu et al., 2018). Por ello, algunos de los efectos en el suelo y el agua subterránea vienen derivados del uso de reactivos propios de estas técnicas, como el riesgo de contaminación o una reducción de la porosidad del suelo por ocupación de surfactantes. La adición de consorcios bióticos a través de bombeos se da en aquellos casos en los que la contaminación aparece muy profunda, o cuando se trata el agua subterránea (Liu et al., 2018). También es común la aireación del subsuelo mediante el suministro de agua subterránea aireada. Esto, dependiendo de la cantidad de caudal suministrado puede generar elevaciones del nivel piezométrico locales, y a nivel químico un aumento de las reacciones de oxidación (Anderson y Lovley, 1997).

En cuanto a la fitorremediación, la proyección de una cubierta vegetal suele reportar beneficios en el sistema edáfico (Liu et al., 2018). La protección frente a la erosión climática, control de la infiltración de la precipitación (intercepción por las hojas, traslocación en la planta, reducción de la velocidad infiltrada), mejora de la estabilidad del suelo, aumento de la porosidad del suelo (por enraizamiento y presencia de macroinvertebrados), contribución al balance hídrico (aumentando la evapotranspiración potencial), aumento de la MO, etc. (Wuana y Okieimen, 2011). Por otro lado, en la utilización de plantas para la eliminación de metales pesados del suelo también pueden ocurrir efectos contrarios a los perseguidos, como el retorno al suelo de los contaminantes presentes en tejidos envejecidos en épocas otoñales o la generación de lixiviados contaminantes en la zona radicular derivados de mecanismos de fitoestabilización (Wuana y Okieimen, 2011).

En algunas ocasiones se ha explorado la utilización de agentes quelantes para aumentar el movimiento de los metales hacia la raíz de la planta y para una mayor disponibilidad para esta (Wuana y Okieimen, 2011). Sin embargo, la aplicación de aditivos en el sistema edáfico ha de ser bien controlado pues el aumento de su disponibilidad puede llevar a que percolen hasta el agua subterránea y contaminarla (Pinto et al., 2014; Liu et al., 2018).

Como se ha venido estudiando, los condicionantes y los posibles efectos generados en el suelo y las aguas subterráneas suponen importantes factores a estudiar a la hora de llevar a cabo un proceso de remediación. Se han resumido en la siguiente tabla (Tabla III) los aspectos hidrogeológicos más importantes de cada técnica de remediación estudiada:



**Tabla III:** Aspectos hidrogeológicos en la remediación de suelos y aguas subterráneas contaminados por metales pesados (Buel et al., 1987; Lominac et al., 1989; Sturges et al., 1992; Anderson y Lovley, 1997; Evanko et al., 1997; Han et al., 2000; Mulligan et al., 2001; USEPA, 1992, 2001; Liu et al., 2001; Su y Puls, 2003; Anderson y Mesa, 2004; Nobre et al., 2004; Anderson y Mesa, 2004; De la Rosa-Pérez et al., 2007; Di Palma et al., 2007; Mbhele, 2007; Cortina et al., 2010; Ferrer Granell, 2010 Hashim et al., 2011; ITRC, 2011; Wuana y Okieimen, 2011; FRTR, 2012; NJDEP, 2014; Pinto et al., 2014; Pérez, 2016; Liu et al., 2018; Li et al., 2019; Dorronsoro, 2020).

TÉCNICA	ASPECTOS HIDROGEOLÓGICOS			
	CONDICIONANTES		EFECTOS	
	SUELO	HIDROLOGÍA	SUELO	HIDROLOGÍA
<b>CUBIERTA SUPERFICIAL</b>	Nivel de contaminación, área, topografía	Profundidad NF <sup>1</sup> (y fluctuaciones estacionales), ascenso capilar, flujos horizontales	Compactación, movilización horizontal de MM <sup>2</sup>	Menor infiltración, depresión NF, alteración flujos subterráneos
<b>ENCAPSULAMIENTO</b>	Nivel de contaminación, área, textura, permeabilidad, pH, Eh	Profundidad NF (y fluctuaciones estacionales), pH, Eh	Retirada de terreno, adición de barreras	Alteración flujos subterráneos (ascenso, efecto "túnel")
<b>SOLIDIFICACIÓN</b>	Nivel y tipo contaminación, área, porosidad, permeabilidad	Profundidad NF	Retirada de suelo, pérdida de funcionalidad, relleno de suelo	Modificación de flujos subterráneos
<b>ESTABILIZACIÓN</b>	Textura, humedad, pH, Eh	Profundidad NF	Aumento de pH, precipitación sustancias	Aumento del pH en ZNS
<b>VITRIFICACIÓN</b>	Nivel de contaminación, área, COVs <sup>3</sup> , MO, permeabilidad, humedad, composición	Profundidad NF, conductividad hidráulica	Pérdida de suelo	Modificación de flujos subterráneos, riesgo de lixiviados
<b>BARRERAS REACTIVAS PERMEABLES</b>	Topografía, tipo contaminación, textura, permeabilidad, pH, Eh	Profundidad NF y contaminación, composición, pH, Eh, O <sub>2</sub> disuelto	Cambios condiciones redox, cambios permeabilidad	Redirección del flujo subterráneo
<b>SOIL FLUSHING</b>	Permeabilidad, textura y homogeneidad, MO, pH, Eh, CIC, efecto tampón	Profundidad NF	Reducción porosidad, cambios porosidad, riesgo movilidad de MM, nuevos contaminantes	Riesgo contaminación, depresión NF, variación flujos subterráneos
<b>SOIL WASHING</b>	MO, pH, Eh, CIC, efecto tampón	Profundidad NF	Pérdida de suelo, reducción porosidad, cambios en permeabilidad	Derivadas de excavación (depresión NF, variación flujos subterráneos)
<b>EXTRACCIÓN ELECTROKÍNÉTICA</b>	Textura, CE, pH, Eh, humedad, nivel y tipo de contaminación	Gradiente hidráulico	Riesgo movilidad de contaminación, deshidratación	Aumento evaporación, redistribución humedad en el suelo
<b>BIORREMEDIACIÓN</b>	Nivel contaminación, textura y estructura, permeabilidad, T, pH, Eh, composición	T, pH, Eh, composición	Cambio condiciones redox, posible contaminación aditivos, posible reducción porosidad	Posibles elevaciones NF, cambio en condiciones redox
<b>FITORREMEDIACIÓN</b>	Nivel de contaminación, profundidad, textura y estructura, pH, CIC, óxidos, MO	Profundidad NF, pH, composición	Mejora calidad edáfica (fertilidad), aumento porosidad, estabilidad física, MO	Aumento evapotranspiración, cambios en infiltración, riesgo de lixiviados

<sup>1</sup> Nivel freático; <sup>2</sup> Metales; <sup>3</sup> Compuestos Orgánicos Volátiles

## 5. CONCLUSIONES

El estudio y análisis de los condicionantes hidrogeológicos de las técnicas de remediación de suelos contaminados por metales pesados, y los efectos que estas tienen en el medio hidrogeológico, han permitido establecer las siguientes conclusiones:

- El tipo y nivel de contaminación, así como la extensión de área afectada, son aspectos fundamentales a la hora de decidir la viabilidad de una técnica. Mientras que, en términos de factores hidrogeológicos, aquellos más influyentes y comunes a la mayoría de las técnicas de remediación son: la profundidad de la zona saturada, la textura (y por consiguiente la permeabilidad) y las condiciones químicas del suelo.
- La profundidad del nivel freático limitará por un lado la viabilidad técnica (contención física, BRP, lavado químico, etc.), y por el otro, el riesgo de propagación de la contaminación hacia las aguas subterráneas.
- Texturas del suelo gruesas y suelos muy permeables tenderán, por lo general, a ser los más adecuados en la mayoría de los procesos de remediación (SF, S/E, biorremediación, etc.), siendo la EE una alternativa para tratar los suelos con menor permeabilidad.
- Los aspectos químicos más relevantes que determinarán la movilidad de las especies metálicas son el pH, las condiciones redox y la presencia de componentes reactivos (MO, oxi-hidróxidos, arcillas, sulfatos, etc.). Para la mayoría de los metales, pH ácidos y condiciones oxidantes ayudan a su solubilización y movilización en el sistema hidrogeológico. En este sentido, los mecanismos de inmovilización a favorecer serán la adsorción y la co-precipitación, siendo fundamental en estos procesos el flujo y tiempo de residencia del agua (BRP, biorremediación, etc.).
- El estudio de los efectos hidrogeológicos en materia de remediación de suelos debe aún ser más desarrollado. Entre los aspectos más estudiados, la pérdida de suelo, la alteración de los flujos subterráneos y el cambio de las condiciones químicas son los más habituales.
- En la remediación *ex situ* (SW, solidificación), la excavación como parte del proceso supone el mayor impacto en el sistema, por la eliminación del suelo y modificación de los flujos subterráneos de agua y del nivel freático. Por ello, es

importante una reintroducción de nuevo material y preferentemente el establecimiento de una cubierta vegetal que ayude en su estabilización y recuperación de la funcionalidad.

- Es común a todas las técnicas de contención física (CS, encapsulamiento, vitrificación) la pérdida de la funcionalidad del suelo, tanto por la persistencia de la contaminación, como por la impermeabilización de la matriz edáfica, resultando inapropiadas si se quiere minimizar el impacto en el sistema hidrogeológico.
- Las técnicas de lavado y estabilización química tienen efectos en condiciones químicas como el pH, además de suponer un potencial contaminante los aditivos utilizados o dispersión de la contaminación. La disminución de la permeabilidad o la modificación de los flujos subterráneos son algunos de los efectos físicos asociados a estas tecnologías y sus complementarias (ej. *Pump and Treat*)
- La bio/fitorremediación puede cambiar las condiciones redox del suelo y alterar la dinámica de infiltración de agua en superficie, aunque a su vez también puede reportar beneficios a la calidad del suelo, especialmente la fitorremediación.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

Agua.org.MX – Centro de información del Agua. Agua en el Planeta. Accesible en: <https://agua.org.mx/en-el-planeta/> (Consultado 5 de Mayo de 2021)

Álvarez, M. D. (2010). El Suelo, Regulador Físicoquímico de Elementos Traza Para Las Plantas. En J. L. González Rebollar & A. Chueca Sancho (Eds.). *Características generales y uso en programas de desarrollo de tierras áridas y semiáridas: Homenaje al Dr. Julio López Gorgé* (pp. 129-142). Granada: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

Anderson, R. T., & Lovley, D. R. (1997). Ecology and biogeochemistry of in situ groundwater bioremediation. *Advances in microbial ecology*, 289-350.

BOE. Ley 10/2001 del Plan Hidrológico Nacional. BOE, 6 de julio de 2001, pp. 24228-24250.

BOE. Ley 22/2011, de residuos y suelos contaminados. BOE, 28 de julio de 2011.

BOE. Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. BOE, 18 de enero de 2005, páginas 1833 a 1843.

Boletín Oficial del Estado. Ley 10/1998, del 21 de abril, de Residuos. BOE, 22 de abril de 1998, pp. 13372 a 13384.

- Buelt, J. L., Timmerman, C. L., Oma, K. H., FitzPatrick, V. F., & Carter, J. G. (1987). *In situ vitrification of transuranic wastes: An updated systems evaluation and applications assessment* (No. PNL-4800-Suppl. 1). Pacific Northwest Lab., Richland, WA (USA).
- Bureau of Reclamation (2020). *Water facts – Worldwide wáter supply*. Central California Area Office. Accesible en: <https://www.usbr.gov/mp/arwec/water-facts-ww-water-sup.html> (Consultado el 12 de mayo de 2021)
- Comisión Europea, 2008. Protección de las aguas subterráneas en Europa. Recuperado de: <http://ec.europa.eu>
- Comunidad de Madrid. Orden 2770/2006, de 11 de agosto, de la Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio, por la que se procede al establecimiento de niveles genéricos de referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos contaminados de la Comunidad de Madrid. Conserjería de Presidencia de la Comunidad de Madrid.
- Cortina, J. L., Fiúza, A. M. A., Silva, A., & Litter, M. I. (2010). Tecnologías de tratamiento in-situ de aguas subterráneas. *Tecnologías económicas para el abatimiento de arsénico en aguas. Buenos Aires: Editorial Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo*, 111-43.
- DE LA ROSA-PÉREZ, D. A., TEUTLI-LEÓN, M., Margarita, M., & RAMÍREZ-ISLAS, M. E. (2007). Electrorremediación de suelos contaminados, una revisión técnica para su aplicación en campo. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 23(3), 129-138.
- Di Palma, L., Ferrantelli, P., Merli, C., Petrucci, E., & Pitzolu, I. (2007). Influence of soil organic matter on copper extraction from contaminated soil. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 16(3), 323-335.
- Dorronsoro, C. (2020). *Descontaminación de suelos. Técnicas de anulación del suelo*. Accesible en: <http://edafologia.ugr.es/> (Consultado el 15 de junio de 2021)
- Emgrisa (2017). Técnicas de remediación: bombeo y tratamiento (Pump&Treat). Suelos contaminados. Accesible en: <https://www.emgrisa.es/publicaciones/tecnicas-de-remediacion-bombeo-y-tratamiento-pumptreat/> (Consultado el 2 de junio de 2021)
- Evanko, C. R., & Dzombak, D. A. (1997). Remediation of metals-contaminated soils and groundwater. Pittsburgh, PA: Ground-water remediation technologies analysis center.
- FRTR, 2012. Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide, Version 4.0. Federal Remediation Technologies Roundtable, Washington, DC.
- Fundación Chile – FCH. (2019). Manual de tecnologías de remediación de sitios contaminados. FCH – Gobierno de Chile. Accesible en: [https://fch.cl/wp-content/uploads/2019/10/manual-de-tecnologias-de-remediacion-desitios-contaminados\\_baja-1.pdf](https://fch.cl/wp-content/uploads/2019/10/manual-de-tecnologias-de-remediacion-desitios-contaminados_baja-1.pdf) (Consultada el 18 de mayo de 2021)
- Giannis, A., Gidarakos, E., 2005. Washing enhanced electrokinetic remediation for removal cadmium from real contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials* 123, 165e175.

- Gibert, O., de Pablo, J., Cortina, J.L., Ayora, C., 2002. Treatment of acid mine drainage by sulphate-reducing bacteria using permeable reactive barriers: a review from laboratory to full-scale experiments. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 1, 327e333.
- Gunawardana, B., Singhal, N., and Johnson, A. 2011. Effects of amendments on copper, cadmium, and lead phytoextraction by *lolium perenne* from multiple-metal contaminated solution. *Int J Phytoremediat* 13: 215– 232.
- Han, I., Schlautman, M.A., Batchelor, B., 2000. Removal of hexavalent chromium from groundwater by granular activated carbon. *Water Environmental Research* 72, 29e39
- Harbottle, M. J., Al-Tabbaa, A., & Evans, C. W. (2005). The technical sustainability of in-situ stabilisation/solidification.
- Hashim, M. A., Mukhopadhyay, S., Sahu, J. N., & Sengupta, B. (2011). Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater. *Journal of environmental management*, 92(10), 2355-2388.
- He, Y., Gong, Y., Su, Y., Zhang, Y., & Zhou, X. (2019). Bioremediation of Cr (VI) contaminated groundwater by *Geobacter sulfurreducens*: Environmental factors and electron transfer flow studies. *Chemosphere*, 221, 793-801.
- Huertos, E. G., & Baena, A. J. R. (2008). Contaminación de suelos por metales pesados. *Macla: revista de la Sociedad Española de Mineralogía*, (10), 48-60.
- Instituto Geográfico Nacional (IGN). Explotación de acuíferos. Accesible en: [https://www.ign.es/espmap/mapas\\_agua\\_bach/pdf/Hidro\\_Mapas\\_10texto.pdf](https://www.ign.es/espmap/mapas_agua_bach/pdf/Hidro_Mapas_10texto.pdf) (Consultado el 15 de abril de 2021)
- ITRC. (2011). Permeable Reactive Barrier: Technology Update, PRB-5.
- Jurate Kumpiene; Anders Lagerkvist; Christian Maurice (2008). *Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – A review.* , 28(1), 215–225.
- Kim, W. S., Park, G. Y., Kim, D. H., Jung, H. B., Ko, S. H., & Baek, K. (2012). In situ field scale electrokinetic remediation of multi-metals contaminated paddy soil: Influence of electrode configuration. *Electrochimica Acta*, 86, 89-95.
- Lee, K.-Y., Kim, K.-W., 2010. Heavy metal removal from shooting range soil by hybrid electrokinetics with bacteria and enhancing agents. *Environmental Science & Technology* 44, 9482e9487.
- Li, C., Zhou, K., Qin, W., Tian, C., Qi, M., Yan, X., & Han, W. (2019). A review on heavy metals contamination in soil: effects, sources, and remediation techniques. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 28(4), 380-394.
- Li, D., Sun, D. L., Hu, S. Y., Hu, J., and Yuan, X. Z. 2016. Conceptual design and experiments of electrochemistry-flushing technology for the remediation of historically Cr(VI)-contaminated soil. *Chemosphere*. 144, 1823–1830.
- Li, L., Benson, C.H., Lawson, E.M (2005). Impact of mineral fouling on hydraulic behavior of permeable reactive barriers. *Ground Water* 43, 582e596.

- Litoclean. Remediación. Accesible en: <https://www.litoclean.es/descontaminacion-de-suelos>  
(Consultado el 2 de junio de 2021)
- Liu, C., Jay, J. A., Ika, R., Shine, J. P., & Ford, T. E. (2001). Capping efficiency for metal-contaminated marine sediment under conditions of submarine groundwater discharge. *Environmental science & technology*, 35(11), 2334-2340.
- Liu, L., Li, W., Song, W., & Guo, M. (2018). Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability. *Science of the Total Environment*, 633, 206-219.
- Lominac, J. K., Edwards, R. C., & Timmerman, C. L. (1989). *Pilot-scale in situ vitrification at Arnold Engineering Development Center, Arnold AFB, TN* (No. PNL-SA--17337). Pacific Northwest Lab..
- López Gutierrez, J., GARCÍA MENENDEZ, O., Grima Olmedo, J., Ballesteros Navarro, B., & Pérez Gago, M. (2001). Técnicas de Biorrecuperación in situ en acuíferos contaminados por metales pesados. *Investigación, gestión y recuperación de acuíferos contaminados*, 233-243.
- Mbhele, P. P. (2007). *Remediation of soil and water contaminated by heavy metals and hydrocarbons using silica encapsulation* (Doctoral dissertation, University of the Witwatersrand).
- Molina, L., Pulido Bosch, A., Vallejos, A., Calaforra, J. M., Navarrete, F., & Martín Rosales, W. (2002). Problemática hidrológica del Campo de Dalías (Almería).
- Mulligan, C. N., Yong, R. N., & Gibbs, B. F. (2001). Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering geology*, 60(1-4), 193-207.
- NJDEP, 2014. Technical Guidance on the Capping of Sites Undergoing Remediation. New Jersey Department of Environmental Protection, Trenton, NJ
- Nobre, M. D. M. M., Nobre, R. C. M., & Galvão, A. S. S. (2004). A Permeable Reactive Barrier to Control Mercury Contamination in Groundwater. In *Fourth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey-CA, Battelle Institute, USA*.
- Nouri, J., Mahvi, A. H., Jahed, G. R., & Babaei, A. A. (2008). Regional distribution pattern of groundwater heavy metals resulting from agricultural activities. *Environmental Geology*, 55(6), 1337-1343.
- Peña, M. J. H. (2016). *Comparativa de métodos de descontaminación de suelos afectados por hidrocarburos. Aplicación a la obra del AVE de Málaga* (Doctoral dissertation, Universidad Politécnica de Madrid).
- Peña, M. J. H. (2016). *Comparativa de métodos de descontaminación de suelos afectados por hidrocarburos. Aplicación a la obra del AVE de Málaga* (Doctoral dissertation, Universidad Politécnica de Madrid).
- Pérez Clemente, M. (2016) *Estabilización/Solidificación de metales peligrosos en matrices geopoliméricas que contienen zeolitas*. Universidad de Sevilla.
- Pérez Clemente, M., Fernandez, C., & Luna, Y. (2016). Estabilización/Solidificación de metales peligrosos en matrices geopoliméricas que contienen zeolitas.

- PwC. (2018). La gestión del agua en España. Análisis y retos del ciclo urbano del agua. Accesible en: [www.pwc.es](http://www.pwc.es) (Consultado el 28 de abril de 2021)
- Ruggieri, F., Marín, V., Gimeno, D., Fernandez-Turiel, J.L., García-Valles, M., Gutierrez, L., 2008. Application of zeolitic volcanic rocks for arsenic removal from water. *Engineering Geology* 101, 245e250.
- Spence, R.D.; Shi, C. 2005. *Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes*. CRC Press
- Su, C., Puls, R.W., 2003. In situ remediation of arsenic in simulated groundwater using zerovalent iron: laboratory column tests on combined effects of phosphate and silicate. *Environmental Science & Technology* 37, 2582e2587.
- Tsao, David T. (2003). .Phytoremediation of Heavy Metals from Soils. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology Phytoremediation Volume 78.* , 10.1007/3-540-45991-X(Chapter 4), 97–123.
- U.S. EPA. Assessment and Remediation of Contaminated Sediments (ARCS) Program: Guidance for in-situ Subaqueous Capping of Contaminated Sediments. Assessment and Remediation of Contaminated Sediments Program
- Unión Europea. Directiva (UE) 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. *Diario Oficial de la Unión Europea DO L 327 de 22 de diciembre de 2000, pp. 1/73.*
- USEPA (1992), *Vitrification Technologies for Treatment of Hazardous and Radioactive Waste*. U.S Environmental Protection Agency, Washington DC. Accesible en: <https://nepis.epa.gov>
- USEPA (2001), *A Citizen's Guide to Vitrification*. U.S Environmental Protection Agency, Washington DC. Accesible en: <https://nepis.epa.gov>
- Wang, L. K., Chen, J. P., Hung, Y. T., & Shammas, N. K. (Eds.). (2009). *Heavy metals in the environment*. CRC press.
- Wuana, R. A., & Okieimen, F. E. (2011). Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *International Scholarly Research Notices*, 2011.