

Capítulo 7

Tecnologías de tratamiento *in-situ* de aguas subterráneas

JOSÉ LUIS CORTINA, ANTÓNIO M.A. FIÚZA, AURORA SILVA Y MARTA I. LITTER

7.1. INTRODUCCIÓN: TECNOLOGÍAS *IN-SITU* PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS SUBTERRÁNEAS

Las tecnologías convencionales para el tratamiento de aguas subterráneas contaminadas como el bombeo y posterior tratamiento tienen grandes inconvenientes debido a su elevado costo, especialmente cuando se trata de tratamientos prolongados, y resulta difícil disminuir la concentración de los contaminantes hasta los niveles máximos permitidos [1-23].

En consecuencia, se están desarrollando nuevas tecnologías *in-situ* como la biorremediación, barreras reactivas permeables, dispersión por aire, oxidación química, extracción multifásica, atenuación natural supervisada, etc. De entre todos estos métodos, uno de los que más interés ha despertado son las barreras reactivas permeables [4-8]. También están en desarrollo métodos como el tratamiento químico *in-situ* y la electrocinética. El tratamiento químico *in-situ* consiste en la inyección en el subsuelo de un oxidante (normalmente permanganato de potasio u oxígeno) que, en el caso del arsénico promueve la oxidación de As(III) a As(V) que coprecipita con los óxidos de hierro. La electrocinética se fundamenta en la aplicación de corrientes eléctricas de baja densidad entre electrodos colocados en el suelo, de modo que el arsénico se moviliza en forma iónica en dirección al ánodo. También se han ensayado combinaciones múltiples de estas tecnologías.

7.2. BARRERAS REACTIVAS PERMEABLES

Las barreras reactivas permeables (BRP) son un tipo de tratamiento *in-situ* semipasivo que utiliza un medio que promueve reacciones químicas o bioquímicas o procesos de sorción para transformar o inmovilizar los contaminantes. La tecnología consiste en interponer un medio reactivo semipermeable en el camino del flujo de una pluma de contaminantes, tal como muestra la Figura 7.1. Las aguas subterráneas se mueven a través de la barrera de tratamiento por el flujo natural, o cuando es necesario bombear, los pozos pueden estar instalados de manera que el agua contaminada pase a través de la barrera reactiva [9-12].

Normalmente se usan técnicas de excavación para reemplazar el material del acuífero con materiales reactivos, y la barrera se construye perpendicularmente al sentido del desagüe del acuífero. Las BRP se construyen como paredes con alta conductividad

hidráulica, de manera de interceptar el acuífero; en las mismas se inserta, mezclado con un medio inerte, un reactivo capaz de retener el contaminante. La permeabilidad de la barrera es superior al del acuífero; generalmente, está constituida por un material inerte y un reactivo sólido capaz de reaccionar con el contaminante y transformarlo en una forma ambientalmente inocua. De acuerdo a la experiencia descrita en este campo y a las necesidades del problema, se define el material a utilizar en una barrera reactiva según una serie de criterios [6,13,14]:

- a) ser lo suficientemente reactivo para reducir la concentración del agente contaminante del acuífero.
- b) ser permeable para acoplarse a las velocidades de flujo del agua subterránea (1 m/día).
- c) mantener la permeabilidad y la reactividad durante un cierto período de tiempo (en la escala de años).
- d) no tener costos económicos demasiado elevados.

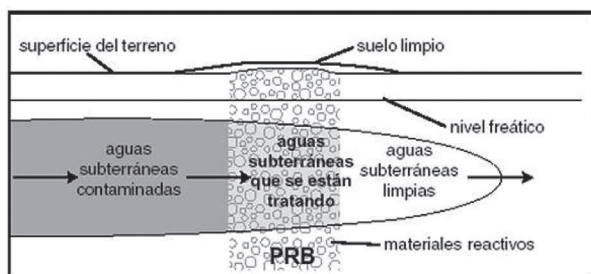


Figura 7.1. Esquema conceptual de la estructura y funcionamiento de una barrera permeable reactiva.

El objetivo en el diseño de un sistema de barrera es la completa captura de la pluma de contaminante migratoria con una cantidad mínima de material reactivo. Para ello existen dos configuraciones básicas de diseño: la BRP de **zanja continua** (Figura 7.2) y el sistema de **compuerta y pantalla** (Figura 7.3). La selección de la configuración apropiada depende del tamaño de la pluma, accesibilidad, y características del flujo subterráneo. Ambas configuraciones han sido utilizadas en barreras de 300 metros de ancho, pero requieren excavaciones, por lo cual su aplicación está limitada a profundidades entre los 15 y los 20 m.

El sistema de **compuerta y pantalla** utiliza barreras impermeables clásicas, dispuestas como un embudo, para dirigir la pluma hacia la "compuerta" constituida por la barrera reactiva permeable. Este sistema altera más el patrón de escurrimiento del agua subterránea que el sistema de barrera continua. En cualquiera de los dos sistemas, la permeabilidad de la zona reactiva debe ser igual o superior a la permeabilidad del acuífero para evitar desvíos del agua subterránea alrededor de la barrera reactiva.

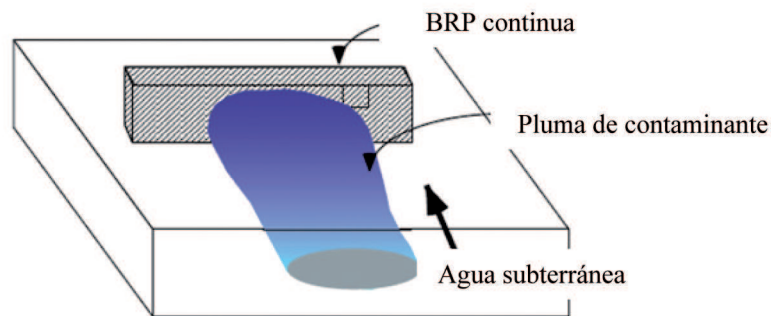


Figura 7.2. Barrera reactiva permeable de zanja continua.

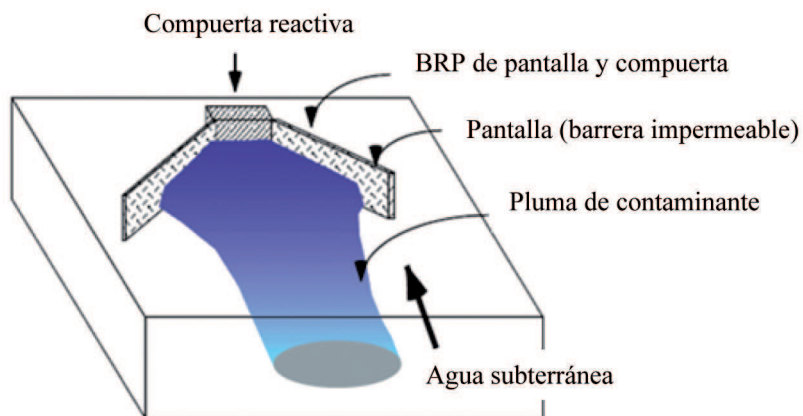


Figura 7.3. Barrera reactiva permeable de pantalla y compuerta.

Las barreras reactivas permeables son particularmente atractivas para la descontaminación de aguas subterráneas porque conservan la energía y el agua y tienen el potencial de ser más económicas que los métodos convencionales de limpieza debido a los bajos costos de operación y mantenimiento. Una ventaja adicional es que el medio reactivo puede ser utilizado *in-situ*, eliminando así la necesidad de grandes equipos de operación y equipamientos de superficie.

Los principales procesos que gobiernan la inmovilización y transformación de contaminantes en barreras reactivas incluyen sorción y precipitación, reacción química y/o reacciones biogénicas [15].

Es importante, a la hora de evaluar la idoneidad de cada medio de reacción, tener en cuenta su capacidad para transformar los contaminantes a velocidad suficientemente elevada, mantener una permeabilidad y reactividad adecuadas durante largos períodos de tiempo, y liberar únicamente compuestos benignos como subproductos.

La inmovilización de un contaminante en la barrera puede ocurrir mediante sorción sobre el medio reactivo o precipitación desde la fase acuosa. El mecanismo más habitual para compuestos orgánicos, no polares, es la sorción debida al carácter hidrofílico del agua [16]. Por otro lado, los metales tienden a ser adsorbidos mediante atracción electrostática o reacción de complejación superficial. El éxito de los materiales sorbentes en barreras reactivas dependerá principalmente de la fuerza del complejo sorbido y en la capacidad del material de sorber un contaminante particular. Estos materiales tienen la ventaja de no introducir sustancias químicas al agua subterránea, pero su desventaja es que la eficacia del material depende de la geoquímica del agua subterránea (por ejemplo, pH y aniones

y cationes mayoritarios).

Además, los metales pueden ser inmovilizados aumentando el pH o añadiendo iones en exceso para formar una fase mineral muy insoluble. Así, el proceso de precipitación de metales es una combinación de un proceso de transformación seguido de un proceso de inmovilización [17,18].

Tanto la sorción como la precipitación son procesos generalmente reversibles, por lo que pueden requerir la eliminación de los materiales reactivos y productos acumulados, dependiendo de la estabilidad de los compuestos inmovilizados y la geoquímica del agua subterránea.

En consecuencia, se pueden definir cuatro tipos de barrera atendiendo a los procesos físicos, químicos y biológicos que se ven involucrados:

Barrera tipo 1. Precipitación y control de la acidez: calcita y mezclas de calcita con gravas silíceas o materiales similares que proporcionan una porosidad adecuada.

Barrera tipo 2. Reducción química con control de acidez y precipitación de sulfuros: calcita, hierro metálico.

Barrera tipo 3. Reducción biológica del sulfato con control de acidez y precipitación de sulfuros: una fuente de materia orgánica (lodos de depuradora, compostaje, madera), una fuente de bacterias (lodos de zonas anaerobias de riberas locales y arroyos) y un agente neutralizador de la acidez que puede ser la caliza [11,13].

Barrera tipo 4. Reducción química y biológica del sulfato con control de acidez y precipitación de sulfuros: la composición de esta barrera es igual a la anterior, pero se añade hierro metálico para aumentar la capacidad de reducción del sulfato [19,20].

En todo proyecto de remediación con barreras permeables reactivas es necesario realizar una caracterización de los procesos fisicoquímicos implicados en la regulación de la acidez de las aguas, así como en la eliminación de especies metálicas y no metálicas, y las características hidrodinámicas de estos materiales en procesos en columnas simulando su utilización en barreras permeables reactivas [20]. La descripción del comportamiento de los materiales barrera a escala de laboratorio es de vital importancia para el diseño de la barrera, así como para la predicción del comportamiento de ésta con el tiempo. Para esto se deben usar potentes códigos de cálculo que describan procesos de transporte reactivo. En el caso particular del agua subterránea, es imprescindible incorporar en la predicción, reacciones químicas entre los solutos y el medio subterráneo por el que fluyen [3,21].

La transformación del contaminante en un compuesto menos dañino mediante reacciones irreversibles, por el contrario, no necesariamente requiere la eliminación del medio reactivo, a no ser que la reactividad disminuya o se obstruya. Un ejemplo de este tipo de transformación en una barrera reactiva es una reacción redox irreversible en la que el contaminante es reducido u oxidado; el medio puede proporcionar directamente electrones para la reducción o estimular microorganismos indirectamente para mediar en la transferencia de electrones aportando un aceptor de electrones (por ejemplo, oxígeno) o un donador de electrones (por ejemplo, una fuente de carbono). Para ser efectiva, la transferencia de electrones desde el medio reactivo hasta el contaminante debe estar termodinámicamente favorecida y ser cinéticamente fácil [22].

Los microorganismos median frecuentemente en reacciones redox en las que los contaminantes están en formas reducidas (por ejemplo, hidrocarburos del petróleo) u oxidados (por ejemplo, disolventes clorados o nitratos), aprovechando a menudo la degradación de los contaminantes como nicho metabólico para obtener energía y materiales para la síntesis celular [23].

Se han desarrollado cuatro tipos de barreras: con un sorbente, con hierro elemental,

con escorias y barreras compuestas constituidas por una sección de material orgánico seguido de una segunda sección de hierro elemental, como veremos en la sección 7.3.2.

En el diseño de una barrera reactiva, se deben considerar varios factores tales como la velocidad de reacción para una determinada concentración de contaminante por masa de medio reactivo o área superficial, y la geoquímica e hidrogeología del sistema. Estos factores afectan el tiempo de residencia del agua contaminada en la barrera necesario para alcanzar los objetivos de concentración de contaminante. La capacidad de manipular algunos de estos factores de una manera esencialmente pasiva mantendría la relación costo-efectividad, a la vez que proporciona una mayor flexibilidad en el diseño y mayor confianza para alcanzar los objetivos de eliminación de contaminantes [9].

Los principales grupos de contaminantes que se han estudiado para su eliminación mediante barreras reactivas permeables son los compuestos alifáticos halogenados (tricloroetileno, tetracloroetileno, tetracloruro de carbono), metales pesados y metaloides (cromo hexavalente, plomo, molibdeno, arsénico, cadmio) y los radionucleídos [4,16,23,24].

7.3. REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN AGUAS SUBTERRÁNEAS MEDIANTE BARRERAS GEOQUÍMICAS REACTIVAS

7.3.1. Generalidades

En determinadas situaciones de las condiciones de los suelos y si las fuentes emisoras del arsénico no fueran muy difusas, sería posible eliminar el arsénico mediante la utilización de BRP. Como ya se ha dicho reiteradas veces, en función de las condiciones rédox de las aguas, el arsénico se encuentra en forma aniónica, como arsenito o como arseniato. Se pueden utilizar barreras reactivas con materiales que operaran a través de dos mecanismos [14,25,26]:

a) Adsorción y/o coprecipitación de las especies aniónicas del arsénico. En este caso, se pueden utilizar mezclas de óxidos metálicos de bajo costo, como los óxidos de hierro. Dentro del material barrera, estos óxidos metálicos son el componente minoritario (10%), y se mezclan con sílice (50%) y calcita (entre 30-50%).

b) Materiales que posibiliten la reducción y formación de una fase sólida como As(0) o algún sulfuro de arsénico dependiendo de la presencia de fuentes de azufre en la barrera. En este caso, el material barrera utiliza como elemento activo hierro metálico como componente minoritario (10%), siendo el resto de la mezcla de composición similar a la descrita en el apartado anterior. Este segundo caso, sería una barrera rédox reactiva que aprovecha las propiedades rédox del sistema As(III)/As(V), tal como ha sido previamente evaluado con metales en estados de oxidación altos como Cr(VI), Mo(VI), U(VI), Se(VI) o compuestos orgánicos en formas oxidadas [27-33]. Se han evaluado con elevado éxito materiales que contienen siderita (FeCO_3), pirita (FeS_2), y Fe(0) en forma de filamentos o gránulos (Fe(s)). En general, las reacciones responsables del proceso se han planteado como la reducción del As(III)/As(V) a la forma metálica o en forma de sulfuro, todo ello combinado con la oxidación del Fe(II) a fases de oxihidróxidos que podrían realizar mecanismos de coprecipitación y/o adsorción del As. Estos mecanismos no están aún totalmente esclarecidos.

7.3.2. Tipos de BRP para el tratamiento de As en agua subterránea

Se han usado varios materiales. Los que han tenido mayor aplicación son: a) hierro elemental; b) escorias de hornos de siderurgias; c) materiales sorbentes tales como mezclas

de hidróxidos de hierro y alúmina activada; d) barreras multifuncionales, múltiples o compuestas, constituidas por una primera barrera de compostaje u otro material orgánico que promueva la reducción microbiana de sulfatos, seguida de una segunda constituida por hierro elemental u otro material sorbente.

7.3.2.1. Barreras reactivas de hierro (Fe(0))

La mayoría de estas barreras utiliza hierro metálico (Fe(0)) como medio reactivo para convertir los contaminantes en especies no tóxicas o poco móviles. Químicamente, las barreras de hierro utilizan procesos de oxidación-reducción en las que generalmente se reduce el contaminante y se oxida el medio reactivo. Los metales de valencia cero como el hierro, el estaño y el zinc, agentes reductores moderadamente fuertes, han sido postulados como medios reactivos [34]. De ellos, el hierro es el que más ha sido estudiado, probándose su eficacia en la eliminación de numerosos contaminantes.

Tal como se menciona en el Capítulo 1, la tecnología en base a hierro cerovalente (ZVI), considerada como probada por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) para la eliminación de trazas de contaminantes orgánicos, ha sido postulada como potencialmente adecuada para la eliminación de As y especies metálicas. Se ha comprobado su eficacia también como reductor de numerosos contaminantes orgánicos y inorgánicos. Entre los orgánicos se encuentran alifáticos clorados, nitroaromáticos, algunos pesticidas, colorantes azoicos; entre los inorgánicos, especies metálicas en estados de valencia alta como cromo(VI), uranio(VI), tecnecio(VII), mercurio (II), molibdeno(VI), y aniones inorgánicos no metálicos como nitrato, nitrito, seleniato, selenito, arsenito y arseniato, entre otros [23,29,30,35].

El Fe(0) es eficiente en la remoción de As(III) y As(V) siendo el mecanismo principal la precipitación en la superficie y la adsorción. Otra ventaja del hierro elemental es el hecho de ser barato y no tóxico [12,36-38]. Estos estudios han mostrado que el Fe(s) puede ser utilizado potencialmente en tecnología de barreras reactivas para eliminar As vía complejación superficial o precipitación. La reacción involucrada es la siguiente: cuando el hierro es oxidado, se produce en la superficie FeOOH, que tiene la capacidad de adsorber metales y metaloides como el arsénico [39]. El Fe(0) es un reductor muy eficaz, y puede remover tanto As inorgánico como orgánico. El Fe elemental es especialmente eficiente en la remoción de As a pH bajos y en aguas con concentraciones elevadas de sulfuros. A pesar de que la capacidad de reducción del Fe elemental disminuye significativamente a pH neutro, las especies hidroxiladas formadas en la superficie del Fe(0) son sitios efectivos de adsorción de As(III) y As(V) a pH neutros y básicos. La adsorción de As por el Fe(0) sufre grandes interferencias de los siguientes aniones, ordenados por orden decreciente de influencia: fosfatos, silicatos, cromatos y molibdatos, seguidos de carbonatos y nitratos y, finalmente, boratos y sulfatos.

En el proceso de transformación, el hierro sufre diferentes reacciones de oxidación que ya se han mencionado esquemáticamente en el Capítulo 5 de este libro [40]:



En ausencia de oxidantes fuertes, hay dos hemirreacciones de reducción que, junto

con la oxidación del hierro, dan lugar a la corrosión espontánea en agua; en condiciones aeróbicas, el oxidante preferencial es el oxígeno:



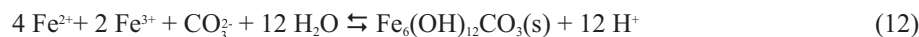
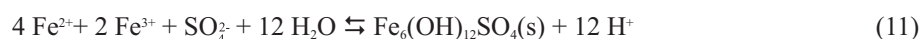
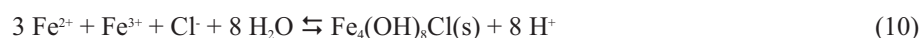
mientras que en condiciones anaeróbicas el agua actúa como oxidante:



Oxidación de Fe(II):



Los aniones comunes de estas soluciones pueden influenciar la efectividad de las barreras de Fe(0) en la eliminación de As y de los procesos de coprecipitación-sorción competitiva a través de la formación de las siguientes fases [37]:



Tanto la reacción mediada por oxígeno como la mediada por agua dan como resultado un aumento del pH, aunque el efecto es más pronunciado en condiciones aeróbicas porque la corrosión se produce con mayor rapidez.

De lo anteriormente descrito, se deduce que hay tres reductores principales en un sistema hierro-agua; el hierro metálico, y el hierro ferroso y el hidrógeno resultantes de la corrosión. El grado de participación de cada uno de ellos en el proceso depende del compuesto que se vaya a reducir. La corrosión de las partículas o agregados de Fe(0) produce iones Fe^{2+} , Fe^{3+} y OH^- , lo cual promueve la precipitación de hidróxido de hierro (II) ($\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$) y una variedad de oxihidróxidos de Fe(II/III) y $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$. Estas reacciones de precipitación pueden favorecer tanto la coprecipitación de especies de As con minerales de hierro como la sorción de especies de As sobre las superficies de las partículas de hierro que han sufrido corrosión, contribuyendo a la eliminación de As de la solución [37, 41, 42]. Este mecanismo se ha postulado hasta la fecha como un proceso complejo que no es completamente conocido en términos de las reacciones implicadas, especialmente con la superficie de sólidos precipitados, de muchos de los cuales no se conoce su composición, y que varía dependiendo de las condiciones rédox y de composición de la fase acuosa. El conocimiento de los mecanismos implicados permitirá un mejor diseño de los procesos de remediación de As. Hasta la fecha, la mayor parte de los estudios se han realizado a nivel de laboratorio [4,43-45], habiéndose reportado muy pocas experiencias a nivel de escala de barrera permeable reactiva para aguas subterráneas.

Cuando el agua reacciona con el Fe(0), además del aumento de pH, el potencial redox disminuye y la concentración de oxígeno disuelto (OD) disminuye. El aumento de pH favorece la precipitación de carbonatos de calcio y de hierro, así como de hidróxidos metálicos insolubles. La disminución del potencial causa la reducción de los metales y metaloides. Finalmente, el aumento de la presión parcial de oxígeno soporta la actividad de microorganismos quimiotróficos que utilizan el hidrógeno como fuente de energía, especialmente las bacterias reductoras de sulfatos y de hierro. El anión As(V) en agua se une al hierro provocando su oxidación a ion ferroso por mecanismos aeróbicos o anaeróbicos.

La cinética es rápida: McRae [46] observó la remoción de As(V) de concentraciones de 1.000 a menos de $3 \mu\text{g L}^{-1}$ en alrededor de 2 horas. La cinética también es muy rápida con mezclas de As(III) y As(V). Estudios mineralógicos muestran que el As(V) se reduce y coprecipita con el Fe que queda en forma de goethita sobre la superficie de las partículas de hierro elemental.

El proceso de transformación es una reacción superficial que requiere un contacto estrecho entre el medio reactivo y el contaminante. Por ello, el proceso global debe entenderse como una serie de procesos físicos y químicos como los siguientes:

- 1) Transporte de masa del contaminante disuelto desde la solución hasta la superficie del metal.
- 2) Sorción del contaminante sobre la superficie del metal.
- 3) Transferencia de electrones de la superficie del metal al contaminante.
- 4) Desorción del contaminante de la superficie del metal.

Cualquiera de estos procesos puede ser limitante de la velocidad de reducción del contaminante; esto dependerá de cada contaminante concreto.

La tasa de reducción depende del área superficial del hierro y, en muchos casos, se observa una relación lineal entre ambos parámetros [47,48], aunque en algunos estudios la tasa de reducción parece estabilizarse para áreas superficiales altas [49,50].

Bang y col. reportaron que la remoción de As es drásticamente afectada por la concentración de OD y por el pH pues altas concentraciones de OD y bajos pH aumentan la corrosión de hierro [51]. Encontraron además que, en condiciones óxicas, la remoción de As(V) es considerablemente más rápida que la remoción de As(III). A pH 6 se removió más del 99,8% del As(V) mientras que la remoción de As(III) fue de sólo 82,6% después de 9 horas de contacto. Cuando se eliminó el OD (por purga con nitrógeno) la remoción total de As fue de menos del 10%.

7.3.2.2. Barreras con escorias de hornos de siderurgias

Baker [52] utilizó como medio reactivo escorias constituidas por una mezcla de óxidos de hierro, óxidos de calcio y piedra caliza. El objetivo inicial era estudiar la adsorción y coprecipitación de fósforo existente en el agua subterránea. Cuando se ensayó este medio para evaluar su capacidad de remoción de As, se demostró la capacidad de remoción no sólo de As(V), sino también de mezclas de As(III) y As(V), desde concentraciones de $1.000 \mu\text{g L}^{-1}$ hasta concentraciones inferiores a $3 \mu\text{g L}^{-1}$.

McRae [46] ensayó como materiales de remoción para BRP mezclas de escorias de la producción de acero (escorias de horno de oxígeno, BOFS – *Basic Oxygen Furnace Slag*), que promueven la oxidación de As(III) a As(V), con alúmina activada, que adsorbe al As en sus dos estados de oxidación. La mezcla ensayada tenía 10% de escoria y 20% de alúmina activada en una mezcla de caliza y arena de sílice. En contraste, la utilización de escoria sin otros componentes presentó resultados poco satisfactorios y no fue una

opción viable.

Esta alternativa fue luego implementada a escala real. La barrera de “Dupont Site”, construida al este de Chicago en 2002, utiliza *BOFS* para la remediación de agua subterránea contaminada con As. La escoria es rica en hierro y oxihidróxidos de calcio. El sistema está constituido por 2 barreras permeables separadas 5 m. El medio reactivo oxida el As(III) a As(V) que después se adsorbe sobre la superficie de la escoria. El pH aumenta durante el proceso y llegó a alcanzar el valor de 12.

7.3.2.3. Barreras con mezclas de hidróxidos de hierro y alúmina activada

Como se mencionó en el Capítulo 1, el hidróxido de hierro granular (*GFH – Granular Ferric Hydroxide*) y el óxido de hierro granular (*GFO – Granular Ferric Oxide*) son excelentes absorbentes de arsénico. Los GFH se preparan a partir de una solución de cloruro férrico y precipitación con hidróxido de sodio; el material se lava, centrifuga y granula bajo presión [53]. La sílice acuosa reduce la capacidad de remoción de As(V) por el GFH.

La Tabla 7.1 ejemplifica algunos otros adsorbentes basados en hierro (*Iron Based Sorbents*, IBS) disponibles en el mercado. La adsorción es de naturaleza química y, por lo tanto, irreversible. Son materiales que pueden ser utilizados en columnas de lecho fijo, idénticos a las columnas de alúmina activada (AA), y que son también susceptibles de utilización en BRP.

Tabla 7.1. Algunos adsorbentes para arsénico basados en hierro disponibles en el mercado.

Nombre del producto	Compañía	Tipo de Material
Adsorpas	Universidad Técnica de Berlín	Hidróxido de hierro granular α -FeOOH
ARM 300	BASF	Óxidos de hierro (hematita, α -Fe ₂ O ₃)
G2	ADI International	Hierro modificado; diatomitos recubiertos con hidróxido de hierro
SMI III	SMI	Hierro / azufre
GEH	U.S. filter / General Filter Products	Hidróxido de hierro granular; Fe(OH) ₃ y FeOOH (akaganeíta, β -FeOOH)
Bayoxide E33	Bayer AG	Óxido de hierro; 90% goethita (α -FeOOH)

La afinidad para el arsénico de estos adsorbentes en condiciones naturales de pH es mucho más elevada que la de AA. Este hecho permite que los IBS traten un volumen total de lechos mucho más elevado sin necesidad de ajuste de pH. Sin embargo, tal como con el AA, el mejor comportamiento de los IBS se obtiene a pH bajo. En columnas, las condiciones operatorias recomendadas indican un tiempo de residencia de 5 minutos y una carga hidráulica de 0,2 (m³/min)/m². Los fosfatos compiten con el As(V) por los sitios de adsorción, y cada incremento de 0,5 mg L⁻¹ por arriba del umbral de 0,2 mg L⁻¹ reduce la capacidad de adsorción en alrededor de 30%.

Ipsen [54] refiere que los adsorbentes que mostraron mejor comportamiento para su uso en BRP fueron los basados en akaganeíta/ferrihidrita (β -FeOOH/Fe₂O₃.5H₂O). El producto comercial GEH tenía una capacidad de carga de 36 g de As kg⁻¹ mostrando un comportamiento mejor que los otros materiales ensayados. Los minerales del tipo de la

goethita (α -FeOOH), mejorados por la incorporación de titanio, evidenciaron capacidades de carga manifiestamente inferiores.

Jang [55] mostró que el óxido de hierro hidroso amorfo incorporado en diatomitos naturales (silicatos de aluminio) era más eficiente que el hierro elemental para la remoción de As. No han sido construidas todavía barreras basadas en AA o en IBS.

Silva y col. [56] estudiaron como materiales absorbentes de arsénico para su eventual aplicación en BRP oxihidróxidos de hierro simples (HFO) y cargados con carbón activado (HFO/AC) y adsorbentes ARM 300. Este último material presentó la mayor capacidad de carga, $49 \pm 20 \text{ g kg}^{-1}$, seguido por el HFO, $38 \pm 2 \text{ g kg}^{-1}$ y finalmente por el HFO/AC – solamente $5,5 \pm 0,5 \text{ g kg}^{-1}$.

7.3.2.4. Barreras compuestas

El cuarto tipo de concepción para BRP es la barrera compuesta o barrera funcional múltiple. En este diseño se coloca una primera barrera, localizada aguas arriba de la fuente de contaminación de As, en la que el material reactivo es materia orgánica, generalmente compostaje o trozos de madera, en la cual se promueve la reducción biológica de los sulfatos, con la subsiguiente precipitación de sulfuros metálicos. Aguas abajo de este lugar se construye una segunda barrera convencional, p. ej. con Fe(0). En el proceso, los sulfuros liberados por la materia orgánica inician la disolución reductiva del As cargado en los óxidos e hidróxidos de Fe y Mn, lo cual provoca un aumento de las concentraciones de As durante un corto período de elución del As y reduce el tiempo de remediación. Por otro lado, la precipitación de los sulfuros de As reduce las emisiones de As y aumenta el tiempo de vida de la barrera aguas abajo. La precipitación ocurre como As_2S_3 o por coprecipitación con sulfuros de hierro. Si la concentración en sulfatos del agua subterránea fuera muy baja, podría ser aumentada por disolución de yeso [13,57,58].

7.4. APLICACIONES DE BRP

7.4.1. Aplicación de Montana

En junio de 2005 fue instalada una barrera experimental cerca de la ciudad de Helena, en Montana (EE.UU.), con una longitud de 9,1 m, un espesor de 7,6 m y un ancho variable entre 1,8 y 2,4 m. La barrera quedó localizada cerca de una antigua fundición de plomo y su destino era el tratamiento de agua subterránea con concentraciones moderadas de As(III) y As(V). La barrera fue construida en 3 días, utilizando equipamiento de excavación modificado para permitir la construcción de trincheras profundas que fueron rellenadas con una pulpa de un biopolímero. El medio reactivo fue totalmente construido en hierro elemental granulado. Las concentraciones de As aguas arriba de la barrera eran superiores a 25 g L^{-1} . De las 80 muestras recogidas aguas abajo de la barrera, 11 excedían $0,50 \text{ mg As L}^{-1}$, 62 tenían concentraciones inferiores a $0,05 \text{ mg As L}^{-1}$, y 24 eran inferiores al límite aceptable de $0,010 \text{ mg As L}^{-1}$. Después de 2 años de operación, las concentraciones aguas abajo de la barrera fueron significativamente inferiores.

7.4.2. Aplicación al tratamiento de aguas subterráneas contaminadas por el drenaje de aguas ácidas de minas de pirita

Uno de los mayores problemas con los que se encuentra el sector de la minería es la disposición y tratamiento de los residuos sólidos y efluentes líquidos generados en las

etapas de procesamiento. En muchos casos las instalaciones están abandonadas. El ejemplo más paradigmático es la minería dedicada al procesamiento de sulfuros donde la adecuada gestión de las aguas ácidas generadas en los efluentes de procesos es fundamental para reducir el impacto ambiental de la actividad. Generalmente, las mezclas de residuos sólidos y líquidos se acumulan en embalses hasta su tratamiento o disposición controlada y, durante estos períodos, los residuos de sulfuros pueden ser oxidados por el OD en el agua de acuerdo a la siguiente reacción [59]:



Por lo tanto, las aguas de estas balsas presentan cantidades variables de iones metálicos (Fe, Zn, Pb, Cu) y no metálicos (As(V), As(III)), una elevada acidez (pH entre 1 y 2) y un contenido alto en sulfatos que hacen que sean denominadas aguas ácidas.

Entre los constituyentes de las aguas ácidas de minas, el arsénico ha sido reconocido como uno de los contaminantes con mayor impacto en los ecosistemas acuáticos debido a su persistencia, toxicidad y bioacumulación, así como los efectos toxicológicos asociados [36,38,43-60]. A falta de regulaciones específicas, se ha usado la misma regulación de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ de límite para As en agua potable para los procesos de remediación con barreras permeables reactivas.

Si bien en el caso de aguas de escorrentía su canalización, aislamiento y tratamiento es relativamente asequible, en el caso de las aguas subterráneas, las tecnologías de remediación mediante bombeo y extracción con tratamiento *ex-situ* y devolución del agua tratada al acuífero se hacen difícilmente aplicables debido a su elevado costo y, también en muchos casos, por la imposibilidad de alcanzar los estándares de calidad requeridos en el agua subterránea [61]. Por ello se ha propuesto la utilización de BRP, reemplazando el material del acuífero por materiales reactivos [62, 63]. Las aguas subterráneas se mueven a través de la barrera de tratamiento por el flujo natural, o cuando es necesario bombear, los pozos pueden estar instalados de manera que el agua contaminante pase a través de la barrera reactiva [26,41].

7.4.2.1. Caso de las colas de minas de Aznalcóllar

El 25 de abril de 1998 se produjo la ruptura de la represa de colas de minas en Aznalcóllar, España [21], y el río Guadiamar recibió una descarga de 6 hm^3 de barros y aguas ácidas. Este evento causó una gran catástrofe ecológica, y la vida en el río desapareció completamente, alcanzando las aguas ácidas los límites del Parque Nacional de Doñana, uno de los humedales más importantes de Europa. Además, en los acuíferos próximos a la represa, se detectaron niveles de especies metálicas, arsénico, sulfatos y acidez. La opción más adecuada para la remediación fue la utilización de una BRP, basada en experiencias previas ante una situación similar en la mina de Nickel Rim (Dudbury, Canadá), donde se habían detectado sulfatos (2.000-5.000 mg L^{-1}), hierro (250-1.300 mg L^{-1}) y pH ligeramente ácido (5-6) [27]. La colocación de una barrera en base a calcita, materia orgánica y gravas posibilitó la reducción de sulfatos a valores entre 200 y 3600 mg L^{-1} y de hierro a valores entre 1 y 40 mg L^{-1} , manteniendo un control de la acidez del agua cercanos a 7. Teniendo en cuenta estos resultados, las PBR eran una alternativa viable, eficaz y económica [64].

Teniendo en cuenta los análisis de las aguas subterráneas de los pozos cercanos a la balsa de Aznalcóllar, se evaluaron a escala de laboratorio dos tipologías de aguas modelo a estudiar (Agua I y Agua II), cuya composición se muestra en la Tabla 7.2; como puede observarse, las aguas pueden definirse como sulfato-cálcicas con un pH muy ácido.

Tabla 7.2. Composición de las aguas subterráneas de los pozos cercanos al embalse de Aznalcóllar utilizadas en los experimentos con columnas de evaluación de mezclas reactivas de calcáreo, materia orgánica y hierro.

Composición	Agua I	Agua II
Ca(II)(mg L ⁻¹)	360	360
Fe(II)(mg L ⁻¹)	10	10
Zn(II)(mg L ⁻¹)	20	20
Cd(II)(mg L ⁻¹)	-	2
Cu(II)(mg L ⁻¹)	-	20
Al(III)(mg L ⁻¹)	10	10
As(V) (mg L ⁻¹)	2	2
SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	960	960
HCO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	24	24
pH	3.0	3.0

Atendiendo a la situación del aluvial del río Guadiamar, teniendo en cuenta la composición de las aguas subterráneas así como la composición de los lodos dispersados, fue necesario actuar en los siguientes aspectos: a) regular la acidez del agua; b) reducir el contenido de sulfatos; c) reducir los niveles de metales pesados, especialmente de zinc; d) tener presente la posible movilización del As y el efecto de la barrera para su reducción. En este caso, la eliminación del As no era un factor tan prioritario ya que sus concentraciones estaban próximas a los límites fijados por la OMS [65].

Los materiales utilizados en los ensayos escala de laboratorio se describen en la Tabla 7.3. La calcita utilizada, de origen natural, se escogió de un tamaño de partícula de 2 mm. El estudio evaluó los tipos de compostaje, uno obtenido a partir de materia orgánica de residuos sólidos y lodos de depuradora y otro a partir de residuos vegetales de la zona próxima a Aznalcóllar. El hierro metálico utilizado en forma de virutas se había utilizado industrialmente en barreras reactivas de descontaminación de compuestos organoclorados; también se usaron virutas de procesos de mecanización de piezas metálicas de acero de fundición. Por último, la fuente de bacterias sulfato-reductoras se obtuvo de la zona anaerobia de sedimentos de río.

Tabla 7.3. materiales utilizados como relleno de las columnas en ensayos de laboratorio con agua contaminada del aluvial del Guadiamar (Sevilla, España).

Material	Composición	Tamaño
Calcita	CaCO ₃ (s)	2 mm
Compostaje	1) Residuos vegetales 2) Residuos sólidos urbanos y lodos de depuradora	--
Sedimento de río	Fuente de bacterias sulfato-reductoras	
Virutas de hierro	Fe(s) (90%)	mallá 8-80

La Figura 7.4 muestra la evolución de pH y As para las dos tipologías de mezcla

reactiva (columna 1 (con Fe(s) ZVI) y 2 (sin Fe(s) ZVI)), respectivamente. Con respecto al pH, ambos materiales reactivos elevan el pH desde 3 hasta valores alrededor de la neutralidad debido a la capacidad de neutralización de la calcita. Durante los dos primeros meses de operación, el pH en la columna 2 fue mayor que en la columna 1, posiblemente debido a la corrosión del Fe(s) que reacciona bajo condiciones anaeróbicas consumiendo acidez y produciendo H₂ [66] de acuerdo con la reacción descrita por la ecuación (8). El pH en la columna 2 descendió gradualmente y, después de dos meses, alcanzó valores similares a los obtenidos por la columna 1 en ausencia de Fe(s). Este descenso de pH puede ser atribuido a la precipitación de oxihidróxidos, que posiblemente forman un filme en la superficie de las partículas de Fe(s), sobre los sitios de reacción, y reduciendo en consecuencia la reactividad del Fe(s) [66,67]. Después del pasivado del Fe(s), el pH queda controlado por la disolución de la calcita en ambas columnas.

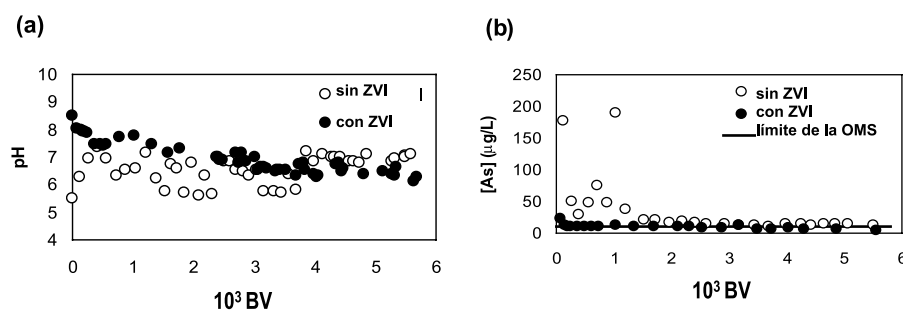


Figura 7.4. Evolución de a) pH y b) concentración de As ($\mu\text{g L}^{-1}$) para la mezcla reactiva de la columna 1 y de la columna 2 con y sin Fe(s) respectivamente, en función del volumen de agua tratada en unidades de volumen de columna (1.000 BV)

La eficiencia de las mezclas reactivas con materia orgánica en la eliminación de As fue muy elevada en ambas columnas desde el inicio de los experimentos, como muestra la Figura 7.4 (b). El material reactivo de la columna 2 que contenía Fe(s) permitió obtener niveles de As por debajo del límite fijado por la OMS en aguas de consumo ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) a lo largo de todo el experimento (es decir, eficiencia de eliminación del 99,5%). Para la mezcla reactiva de la columna 1, se observó una tendencia errática inicial con concentraciones de As variables (de hasta $190 \mu\text{g L}^{-1}$) durante los dos primeros meses del experimento. Después, las concentraciones de As se mantuvieron entre 10 y $20 \mu\text{g L}^{-1}$, muy cerca de los niveles de la OMS para aguas de consumo. La eficiencia de ambos materiales reactivos en la eliminación de metales (Zn, Cu, Cd, Al y Fe) (que no se muestran en este texto) fue muy elevada (mayor a 99%). Sin embargo, a pesar la elevada eliminación de especies metálicas y As, no se detectó un consumo neto de sulfato, sugiriendo que la eliminación de As y de iones metálicos se debe a otros procesos no asociados a la precipitación como sulfuros metálicos.

Desde el inicio de los experimentos, se pudo observar la precipitación de sólidos de color marrón y gris claro (oxihidróxidos de hierro y aluminio) en el interior de las dos columnas en las que se habían colocado ambas mezclas reactivas. El examen de estos precipitados por microscopía de barrido electrónico (MEB) mostró la presencia de una capa que revestía la superficie del material reactivo presente en ambas columnas (Figura 7.5). Esta capa estaba formada por Al, Fe y O con menores cantidades de Zn, Cu y As. Estos metales están distribuidos homogéneamente a través de la capa de precipitado de acuerdo con el mapeo realizado con microsonda de rayos X (EDS). No se identificaron

formas cristalinas reconocibles por difracción de rayos X (DRX) debido a la pequeña cantidad presente y a su baja cristalinidad. De forma ocasional, se encontraron framboides de sulfuro de hierro a la salida de la columna 2, sugiriendo que se podía alcanzar la actividad sulfato-reductora de forma local en presencia del Fe(s). También se pudieron encontrar en esta columna cristales octaédricos de Cu(s) metálico, corroborando las fuertes condiciones reductoras que se pueden alcanzar localmente en presencia de Fe(s).

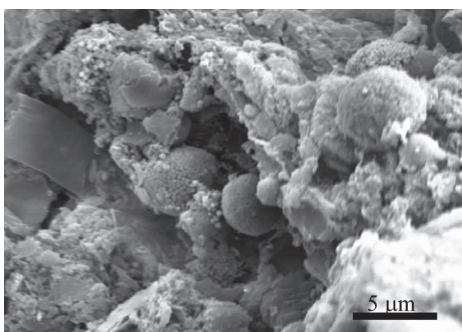


Figura 7.5. Agregados de esferulitas de Fe, Al y O con cantidades menores de Zn, Cu y As observados en muestras de la columna 2. Se observaron también agregados de forma esférica de Fe, S y Zn en menores cantidades junto con la capa de esferulitas.

Estos estudios han reportado que los productos de oxidación del Fe(s) son las fases óptimas para adsorber especies de As. Los mecanismos por los que las especies de As(V) y As(III) se fijan a la superficie del Fe(s) se están tratando de identificar con la ayuda de espectroscopía de absorción de rayos X. Las primeras propuestas indican la formación de complejos bidentados de esfera interna con los productos de corrosión del Fe(0) y con óxidos de hierro sintéticos (goethita, lepidocrocita, maghemita, magnetita, y hematita).

Se puede concluir que la materia orgánica utilizada en base a compostaje municipal se comportó como una fuente de carbón pobre para favorecer los procesos de reducción de sulfato. Sin embargo, las mezclas de materia orgánica/calcita/Fe(s) se mostraron muy eficientes para eliminar especies metálicas y de As. En el caso del As, las concentraciones medidas estuvieron siempre por debajo del valor fijado por la OMS de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Ambas mezclas reactivas están en fase de validación en una barrera de 120 m de longitud, 1,4 m de amplitud y una profundidad media de 6 m en el acuífero del Guadamar desde el año 1999 [21].

7.5. LIMITACIONES DE LAS BARRERAS REACTIVAS DE HIERRO: UTILIZACIÓN DE ZONAS REACTIVAS

Las barreras reactivas permeables están tratando actualmente una cantidad creciente de contaminantes en aguas subterráneas, principalmente de naturaleza orgánica. De hecho, numerosos lugares están siendo descontaminados con esta tecnología. Sin embargo, a pesar del éxito de estas barreras, existen aún limitaciones significativas que surgen de las características físicas y geoquímicas de cada lugar concreto [68]. Este tipo de problemas son típicos en aplicaciones de contaminantes inorgánicos (Cr(VI), As(V)), lo que supone que para estos casos la tecnología de barreras de hierro no está considerada como probada para la EPA.

La limitación más importante es la falta de información sobre la efectividad a largo

plazo del proceso a gran escala. Incluso aunque algunos estudios a escala real parecen prometedores y sugieren duraciones para varios medios en el rango de décadas, se deben tomar precauciones a la hora de predecir tasas de eliminación en estudios a escala real a partir de datos de laboratorio de corta duración. Los índices de eliminación en aplicaciones a escala real pueden estar influidos por procesos de largo tiempo como el envejecimiento del material reactivo o la disminución de la permeabilidad debida a la precipitación, el crecimiento microbiológico, o acumulación de gas, que no pueden ser predichos en experimentos de laboratorio a corto plazo [71,65].

Además de las limitaciones físicas impuestas por la geología del lugar y las técnicas de excavación comerciales, existen numerosos temas sin resolver concernientes al proceso de eliminación. Idealmente, los contaminantes son permanentemente inmovilizados o transformados en sustancias no peligrosas. Para las barreras de hierro, una cuestión sin resolver es el papel del hierro ferroso, precipitados superficiales e impurezas en el proceso de reducción. En teoría, estos compuestos podrían servir no sólo como reductores, sino también como catalizadores. El hierro ferroso ligado a la superficie o complejo puede ser la especie más directamente responsable de la reducción de un contaminante. Además, la fuerza del hierro ferroso como reductor podría ser afectada significativamente por los ligandos presentes en el sistema, incluyendo materia orgánica y óxidos metálicos que forman complejos con el hierro ferroso [42,67,68].

El reto tecnológico es reducir o eliminar los problemas de posible obstrucción de los poros o que sean una barrera física para los lugares activos. Estrategias alternativas para eliminar los óxidos incluyen tecnologías de ultrasonido y control de pH. Además, puede haber procesos microbianos que ayuden a aliviar la reducción del volumen de poro debido a la formación y atrapamiento de hidrógeno gaseoso producido por corrosión anaeróbica del hierro [69]. Como ya se dijo anteriormente, la eliminación de metales mediante hierro es una combinación de un proceso de transformación y uno de inmovilización, en el que el metal se reduce a una forma menos soluble. El principal reto del método es el riesgo potencial de removilización debida a disolución de los compuestos formados [70].

Así, se han identificado tres factores importantes que determinan la utilidad de un material de hierro metálico para descontaminación *in-situ* [69,70]. Uno de ellos es el contenido en hierro, ya que debe al menos ser suficiente como para reaccionar estequiométricamente con el contaminante. Para muchos acuíferos contaminados, la concentración global es pequeña, del orden de ppm o ppb; sin embargo, a causa del lento flujo del agua subterránea y la división de contaminantes dentro y fuera de la fase sólida, una pluma típica puede necesitar entre 100 y 200 años en atravesar un determinado punto [71].

También existe incertidumbre respecto a la fase limitante del proceso de eliminación. En sentido general, las velocidades de transformación en una barrera reactiva pueden estar controladas por el transporte a la superficie o por la reacción en la superficie. Las interacciones entre los procesos abióticos y bióticos representan un reto de investigación particularmente difícil debido a la complejidad de la sinergia potencial o efectos antagonistas. Por un lado, en estudios a corto plazo, los microorganismos parecen acelerar la cinética y mejorar la distribución de productos finales; sin embargo, el efecto de los microorganismos sobre la permeabilidad y reactividad a largo plazo es menos conocido.

Además, también se debe tener en cuenta que, aparte de las limitaciones propias de la barrera y el medio, también son importantes los costos involucrados. Aún cuando el costo total de una barrera reactiva de hierro resulta menor que los de sistemas de bombeo y tratamiento, los costos iniciales de instalación de la barrera son mucho más elevados y, si se tiene en cuenta que aún se desconocen muchos datos sobre el comportamiento a largo plazo, resulta difícil superar las reticencias que el uso de esta tecnología despierta para su aplicación comercial.

El segundo factor es cuán eficientemente es utilizado el reductor. La excavación es la parte más costosa económicamente en una descontaminación *in-situ*. La capacidad para reducir una mayor cantidad de moles de contaminante con el mismo número de moles de hierro significa que es probable que sea necesario un menor volumen de material de barrera para una aplicación específica y, por lo tanto, puede ser reducido el volumen total que debe ser excavado [72]. El tercer factor a considerar es el índice de corrosión del hierro, ya que las reacciones de corrosión del hierro por el oxígeno y el agua están favorecidas termodinámicamente. Es importante que estas reacciones sean lo suficientemente lentas en la escala de tiempo del proceso de descontaminación.

Basándose en las tecnologías de los emplazamientos actuales, resulta dudoso que las barreras puedan tener buena relación costo-efectividad en el tratamiento de la contaminación en acuíferos profundos (a profundidades mayores de 30 metros), o en localizaciones de difícil acceso desde el punto de vista geológico. La inyección de material reactivo (por ejemplo, hierro coloidal) mediante fractura hidráulica, mezcla en profundidad o inyección a presión puede ser una alternativa que supera las limitaciones de profundidad asociadas a las tecnologías comerciales de excavación. Así, una de las propuestas de remediación sería la utilización de hierro coloidal o nanopartículas de hierro como sustitutos de la utilización de las partículas de hierro, habitualmente en la escala milimétrica (3-6 mm). El cambio conceptual de esta aplicación es la que se describe en la Figura 7.6 [73]. Cuando la opción de tratamiento es la descrita anteriormente, el objetivo es introducir las partículas coloidales o nanométricas en las áreas del acuífero que puedan captar la pluma de contaminación. Este tipo de aplicaciones ha sido reconocida en la bibliografía como zonas reactivas [74]. Ello supone, tal como describe la Figura 7.6, que no es necesario realizar la zanja en la que se introduce el material reactivo, sino que éste es introducido utilizando pozos de inyección desde la superficie.

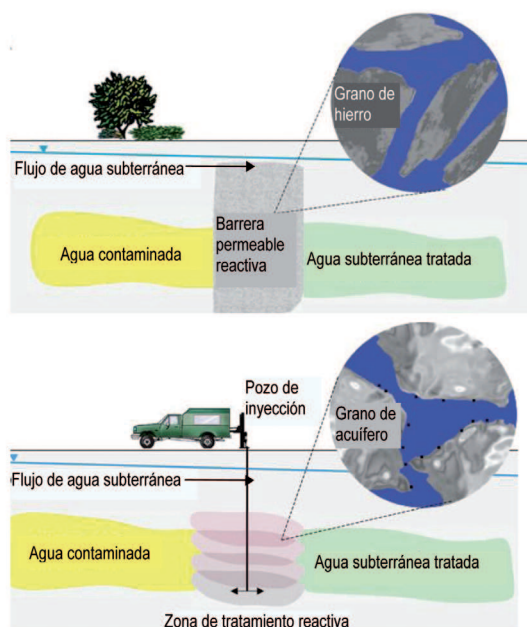


Figura 7.6. Representación esquemática del cambio que supone el paso de la utilización de barreras reactivas con agregados de hierro metálico en la parte superior (tamaño de partícula en la escala de 3-6 mm) frente a la utilización de nanopartículas o coloides de hierro [74].

7.6. USO DE NANOPARTÍCULAS DE HIERRO

7.6.1. Aumento de la reactividad por disminución de tamaño

Como se ha dicho anteriormente, el hierro tiene una gran efectividad en la eliminación de gran cantidad de contaminantes orgánicos e inorgánicos. Sin embargo, la reactividad está limitada por las características del medio, del contaminante y del material. Conseguir una reactividad elevada es importante para su aplicación en barreras reactivas, pues la mayor parte del costo de esta tecnología se presenta en la fase de excavación e instalación de la barrera; por ello, cuanto mayor sea su volumen más crecerá el costo. Así pues, si se consigue aumentar la reactividad del material a utilizar, disminuirá la cantidad necesaria de éste, y por tanto el volumen final de la barrera.

Una manera de mejorar la reactividad consiste en aumentar el área superficial específica del material, ya que así se aumenta la relación área/volumen; es decir, con la misma masa total de material reactivo se consigue una mayor masa disponible para reaccionar. La cantidad de área superficial disponible está entre las más significativas variables experimentales que afectan a la velocidad de reducción de contaminantes. Para conseguir mayor área superficial específica se han desarrollado diferentes técnicas para la obtención de nanopartículas de hierro y de otros metales [75,76].

Además, los métodos de obtención de las nanopartículas son poco costosos, y unidos a la gran reactividad de las partículas, pueden ser competitivos frente a las partículas de hierro comercial. También se debe tener en cuenta que el material que se utiliza habitualmente en barreras reactivas no es hierro puro, sino un producto comercial, que consiste en desechos de metal, mayoritariamente hierro fundido y acero de baja aleación, y se encuentra recubierto por una gruesa capa de óxido, por lo que su reactividad es menor en comparación con la del hierro puro [77].

Debido a su reducido tamaño de partícula y elevada reactividad, las nanopartículas metálicas pueden ser útiles en una gran variedad de aplicaciones medioambientales como el tratamiento del suelo y de sedimentos y la descontaminación de agua subterránea [77,78].

En comparación con las partículas convencionales de mayor tamaño, las partículas metálicas coloidales y subcoloidales ofrecen varias ventajas potenciales. Entre éstas, se incluye, además de una elevada área superficial específica con la consecuente elevada reactividad superficial, la flexibilidad de utilización [66,78].

Cálculos teóricos indican que, para partículas coloidales de menos de 1 μm , la gravedad tiene un efecto muy pequeño en el transporte y deposición de partículas coloidales en medio poroso, y el movimiento browniano (movimiento térmico) tiende a dominar. En solución acuosa, las nanopartículas de hierro podrían permanecer suspendidas bajo muy suave agitación. Por lo tanto, puede ser factible inyectar partículas metálicas subcoloidales en suelos contaminados, sedimentos y acuíferos para la descontaminación *in-situ*, ofreciendo una alternativa con buena relación costo-efectividad a las tecnologías convencionales como bombeo y tratamiento, dispersión de aire o incluso las propias barreras reactivas, permitiendo además su aplicación en acuíferos que no pueden ser tratados mediante los demás métodos por su gran profundidad [79].

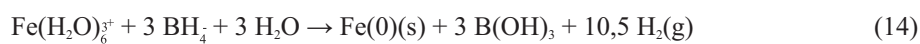
El rendimiento global de un sistema de nanopartículas podría ser potencialmente miles de veces mejor que el que utiliza hierro comercial. Esto es especialmente importante para la inyección de partículas de hierro en aguas subterráneas, pues para evitar que haya obstrucciones es beneficioso inyectar únicamente una pequeña cantidad de partículas metálicas muy reactivas. Así pues, en cuanto a su aplicación en eliminación de contaminantes, las nanopartículas tienen dos aplicaciones principales: 1) inyección

directa al medio contaminado o 2) soportarlas en alguna clase de material para su uso como barreras reactivas.

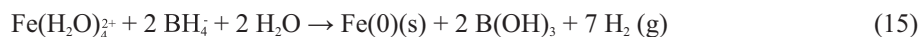
7.6.2. Preparación de nanopartículas de hierro

Existen diversas formas de preparación de nanopartículas, que se pueden dividir en dos grupos principales: métodos físicos y métodos químicos. En el primer grupo, las nanopartículas se forman a partir de átomos en el proceso de vaporización del metal y subsiguiente condensación en varios soportes, o se obtienen a través del tratamiento de partículas de mayor tamaño en dispersiones coloidales, por medio de molinos coloidales, ultrasonido, etc. En el segundo grupo, el método principal es la reducción de iones metálicos en solución en condiciones que favorecen la posterior formación de pequeños agregados metálicos. Las principales desventajas de la síntesis química en fase acuosa son la amplia distribución de tamaños de las partículas metálicas y su relativa baja estabilidad [76,80].

Un método sencillo de síntesis de nanopartículas es en solución, en el cual se parte de sales de hierro (por ejemplo, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, o $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), que son reducidas mediante un reductor como hidracina, borohidruro de sodio o hidrógeno, o bien algún otro medio especial de reducción [81]. El agente reductor utilizado más habitualmente es el borohidruro de sodio, que tiene un poder reductor adecuado para bastantes metales en condiciones normales. Para compuestos de Fe(III):



Para compuestos de Fe(II):



El borohidruro de sodio debe encontrarse en bastante exceso respecto del hierro férrico o ferroso para conseguir un rápido y uniforme crecimiento de los cristales de hierro. La síntesis a menores concentraciones también es satisfactoria [76]. Aunque es un proceso físicamente sencillo, la reducción mediante borohidruro de sales metálicas acuosas es una reacción compleja, que es sensible a un variado número de parámetros, entre los que se encuentran el pH (que influye en el tamaño de las partículas), y la concentración de la solución de borohidruro y su velocidad de adición (que alteran la composición de los productos de reacción).

En estudios realizados, se ha comprobado que las partículas obtenidas eran generalmente de tamaño menor que $0,2 \mu\text{m}$ (mayoritariamente entre 1 y 100 nm) [81] con un área superficial específica de aproximadamente $35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [82] o cerca de los $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [43], mientras que el hierro comercial sólo llega a los $0,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [83]. En la Figura 7.7 se muestran las imágenes de microscopía de barrido electrónico de partículas de Fe(s) obtenidas por reducción con borohidruro de sodio [82]. Las partículas obtenidas tenían tamaños entre 20 y 120 nm, con un valor medio de 77 nm para las obtenidas de sales de Fe(III) y de 87 nm para las obtenidas de sales de Fe(II). Deben tomarse precauciones durante el proceso de síntesis de las nanopartículas para evitar la oxidación del hierro debido a la presencia de oxígeno, agua y sales formadas en el proceso de reducción [84].

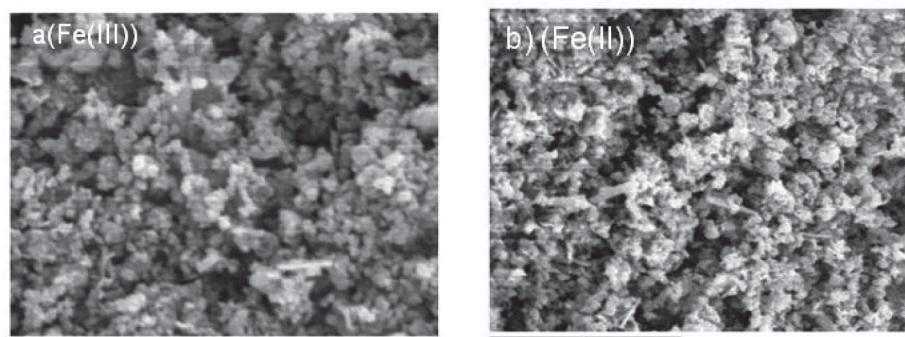


Figura 7.7. Imágenes de microscopía de barrido electrónico de muestras de Fe(s) coloidal producido por precipitación con borohidruro de sodio a partir de a) sulfato de Fe(III) y b) sulfato de Fe(II) [85].

La eficiencia de eliminación de As con nanopartículas de Fe(s) y Zn(s) ha sido estudiada en ensayos de laboratorio [85]. En la Figura 7.8 se puede observar que la capacidad de reducción es dependiente del pH, especialmente para el caso del Fe(s). Mientras que las partículas de Zn(s) muestran una elevada capacidad de eliminación de As en un amplio intervalo de pH naturales de aguas subterráneas y superficiales (entre 6 y 10), en el caso del Fe(s) la eliminación de As es menor a medida que se van alcanzando valores de pH en el rango básico.

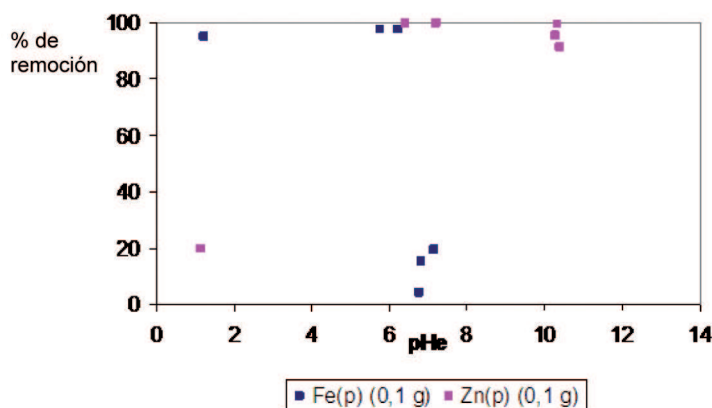


Figura 7.8. Variación de los porcentajes de eliminación de As con nanopartículas de Fe(s) y Zn(s) en función del pH [85].

El principal obstáculo en la preparación de nanopartículas es su tendencia a agregarse para formar partículas de mayor tamaño, reduciendo así su elevada energía superficial. Para evitar esto, se pueden preparar en presencia de un tensioactivo que forme una microemulsión que mantenga separadas las partículas entre sí. Las microemulsiones forman micelas reversibles, y son de especial interés porque se pueden introducir una variedad de reactivos en los dominios acuosos de tamaño nanométrico para producir reacciones confinadas en las micelas reversibles, alcanzándose materiales de tamaño y forma controlados [85]. En estos sistemas, la fase acuosa es dispersada en forma de

microgotas, en cuyo núcleo tiene lugar el proceso de agregación, y las partículas en fase de crecimiento se encuentran rodeadas por las moléculas de tensioactivo [86,87]. De esta forma, se consigue controlar la formación de partículas y sus dimensiones de manera sencilla y sin elevados costos [88]. Otra manera en que también se pueden conseguir partículas de menor tamaño es mediante el uso de ultrasonido en el proceso de formación de las nanopartículas, ya que tiende a separarlas.

7.6.3. Estabilidad de las nanopartículas metálicas

Una de las preguntas más frecuentemente formuladas sobre la tecnología de nanopartículas es su rendimiento a largo plazo y su reactividad. Debido a su reducido tamaño y elevada área superficial, las nanopartículas reaccionan muy rápidamente con una gran variedad de oxidantes en aguas subterráneas, incluyendo oxígeno disuelto, materia orgánica natural y agua. Se especula que las nanopartículas pueden tener un tiempo de vida limitado en el ambiente subterráneo [81,88]. En experimentos llevados a cabo con nanopartículas de hierro, se observa oxidación superficial significativa tras reducidos periodos de tiempo, cambiando su color de oscuro a un marrón claro. Algunos experimentos han mostrado que la reactividad disminuye sustancialmente tras una exposición al aire durante unos días.

Sin embargo, se ha observado un cambio de color mucho más reducido en las nanopartículas bimetálicas de hierro y paladio. Estas partículas han mostrado bastante estabilidad bajo condiciones ambientales y se espera, por lo tanto, que puedan permanecer reactivas durante extensos periodos de tiempo en el ambiente subterráneo [89].

Estudios realizados sobre el contenido en agua de las partículas de hierro sugieren que es posible que haya un límite de vida para las nanopartículas. Debido a la corrosión del medio, el tiempo de vida estimado para nanopartículas metálicas de valencia cero será más limitado que el de partículas de hierro de menor área superficial. Las nanopartículas de hierro contienen considerablemente mayor cantidad de agua, ligada tanto física como químicamente, que las partículas de mayor tamaño de hierro comercial. Mientras que las nanopartículas no pierden su poder reductor durante un periodo de un año o más, una exposición al aire a más largo plazo puede finalmente deshidratarlas para formar óxidos superficiales menos porosos y menos reactivos [90]. Aunque es generalmente reconocido que las nanopartículas de hierro son poderosas en la eliminación de contaminantes, la química coloidal de estas partículas es tal que tienden a aglomerarse y adherirse a la superficie del suelo. Es por ello que se trabaja en la inmovilización de estas partículas para evitar la aglomeración.

También es necesario estudiar la reactividad relativa y eficiencia atómica de diferentes clases de formas de hierro medidas durante prolongados periodos de tiempo, ya que son relevantes en la eliminación de contaminantes de plumas que avanzan lentamente. Se ha comprobado que las nanopartículas soportadas en resinas poliméricas hacen un uso más efectivo a corto plazo, pero aún queda por determinar qué formas de hierro son más efectivas durante periodos de tiempo de décadas o cientos de años, para lo que son necesarios estudios acelerados de corrosión y reactividad [91].

Debería prestarse mayor atención a los fundamentos de la química de las nanopartículas en el ambiente, como por ejemplo, la transformación del contaminante en la interfaz nanopartícula-agua. Es necesario llevar a cabo más estudios a escala real para investigar los mecanismos de transporte y reacción para poder determinar el potencial y las limitaciones de la tecnología. A través de una mayor comprensión de la geoquímica de las nanopartículas tanto en demostraciones básicas como reales en ambientes bien

caracterizados, las perspectivas de explotación exitosa de la tecnología de nanopartículas para aplicaciones ambientales parecen muy positivas [92].

7.7. INMOVILIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS SOBRE SOPORTES POLIMÉRICOS

Las nanopartículas son inestables y, si poseen suficiente movilidad pueden coagular, se agregan y se sinterizan fácilmente. Cuando las partículas metálicas son depositadas sobre un soporte, se encuentran a suficiente distancia unas de otras y, si puede obstaculizarse la migración superficial, las nanopartículas pueden ser mantenidas sin decantar. Cuanto mayor es la interacción metal-soporte, más efectiva será la estabilización de las nanopartículas; sin embargo, se debe evitar una interacción demasiado fuerte que cause reacción química [92-94].

La elevada área superficial respecto al volumen de las nanopartículas ofrece cinéticas de sorción o reacción favorables. Sin embargo, la aplicación de nanopartículas en columnas de lecho fijo, barreras reactivas *in-situ* y en aplicaciones de flujo similares no es posible debido a las elevadas pérdidas de presión. Además, estas nanopartículas no son duraderas y tienen poca fuerza mecánica. Aprovechar estas nanopartículas y sus agregados apropiadamente en lechos poliméricos ofrece nuevas oportunidades que permiten una rápida implementación en el área de separación y control medioambiental. Mientras que las nanopartículas mantienen sus propiedades intrínsecas de sorción/desorción, redox, ácido-base o magnéticas, el robusto soporte polimérico ofrece excelentes propiedades mecánicas, de durabilidad e hidráulicas en los sistemas de flujo [94]. Idealmente, sería deseable desarrollar una nueva clase de materiales que combinen las excelentes características hidráulicas de los lechos de polímeros esféricos con las favorables propiedades de sorción, redox y magnéticas de las nanopartículas inorgánicas [95-96].

Conceptualmente, las nanopartículas inorgánicas soportadas en una matriz polimérica consisten en sustratos poliméricos que son utilizados para retener los ingredientes activos que son, sin embargo, permeables a los solutos disueltos de la fase acuosa. Las resinas poliméricas de intercambio catiónico son de los sorbentes menos costosos, duraderos y más ampliamente disponibles del mundo. El uso de este material como sustrato hará probablemente a esta tecnología competitiva en relación a su costo respecto a otras existentes [96]. Como soporte, se utilizan generalmente resinas de intercambio catiónico, formadas por partículas esféricas que contienen un grupo funcional como puede ser el sulfónico, aunque también existen otras posibilidades como el carboxílico.

El proceso de preparación de las nanopartículas se lleva a cabo al mismo tiempo que el de inmovilización; en este proceso, el grupo sulfónico, por ejemplo, al entrar en contacto con una sal de hierro en solución acuosa, tiene tendencia a perder el protón y a unirse al catión de hierro. A continuación, se añade a la fase acuosa solución de borohidruro de sodio, que reacciona con el hierro, reduciéndolo a hierro metálico (Figura 7.9).

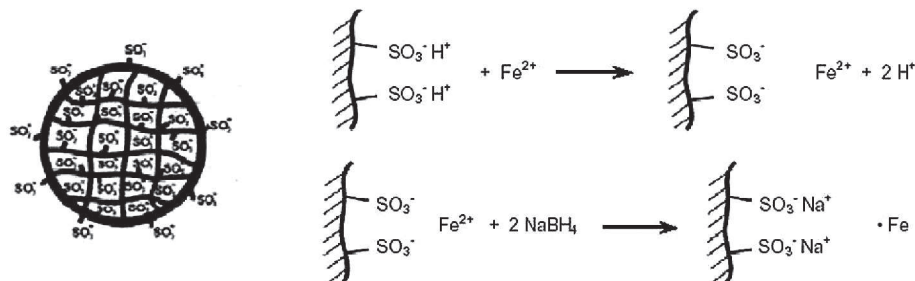


Figura 7.9. Proceso de inmovilización de nanopartículas de hierro en resinas sulfónicas de intercambio iónico [90].

Se observa un importante incremento en la constante aparente de corrosión cuando el número de moles de hierro utilizados es más de unas diez veces el número de moles de contaminante. Este hecho sugiere que únicamente un 8-10% del hierro en el material parece estar ubicado en sitios superficiales activos. Cuando el contenido de hierro es menor que esta cantidad, estos sitios superficiales se encuentran saturados, y la transferencia de masa del analito al hierro obstruido se convierte en la etapa limitante de la reacción, por lo que el proceso de reducción transcurre a una velocidad mucho más reducida [97]. En estudios realizados, se ha demostrado que la tasa de eliminación de contaminantes mediante nanopartículas soportadas en resinas poliméricas es mayor que las de partículas o polvos de hierro comercial. Las mayores tasas de reacción y el mayor número de moles de contaminante reducido a nivel global sugieren que las nanopartículas de hierro soportadas en resinas poliméricas pueden ser un material apropiado para descontaminación *in-situ*.

Las nanopartículas de hierro, con área superficial mayor que el hierro comercial utilizado habitualmente, tienen una significativamente mayor eficiencia atómica para la eliminación reductiva de contaminantes. La combinación de elevados índices de reacción y mayor eficiencia atómica sugiere que las nanopartículas soportadas en resinas poliméricas permitirán volúmenes significativamente menores de excavación cuando se utilizan en la descontaminación de aguas subterráneas contaminadas [98].

Sin embargo, es necesario aún llevar a cabo estudios de la influencia del flujo entrante de agua y oxígeno disuelto, que podrían reducir la eficiencia atómica, así como de la conductividad hidráulica, ya que un agrupamiento de las nanopartículas podría afectar negativamente a la permeabilidad e impedir el flujo del agua a través de la barrera [84].

7.7. PROBLEMAS A RESOLVER EN LA TECNOLOGÍA DE BRP DE HIERRO METÁLICO

La implementación de la tecnología de barreras reactivas de hierro metálico debe afrontar aún diversos retos: la producción y acumulación de subproductos de la reacción de eliminación de contaminantes debida a la baja reactividad del hierro respecto de la del contaminante; el descenso de la reactividad del hierro con el paso del tiempo, debido probablemente a la formación de capas pasivantes o a la precipitación de hidróxidos y carbonatos metálicos, y dificultades de ingeniería en la construcción de barreras de metal en acuíferos profundos.

Una manera de superar algunos de estos inconvenientes consiste en incrementar la reactividad del material que forma la barrera, pues así se aumenta la velocidad de reacción

y se puede retardar la obstrucción de la barrera. El área superficial del hierro sólido tiene una influencia directa en el número de sitios superficiales activos presentados a la pluma de contaminante. Reduciendo el tamaño de las partículas de hierro debería incrementarse el área superficial y en consecuencia el índice de reacción. Aumentar el área superficial específica también debería implicar un aumento de la fracción de átomos de hierro que se encuentran en la superficie de la partícula, creando así una mayor capacidad reductiva por gramo. Esto podría permitir el uso de cantidades menores de hierro en el tratamiento de la pluma de contaminación. La capacidad de reducir el volumen de excavación a través del uso de barreras de menor grosor y menores volúmenes de excavación es un factor importante, pues la excavación ocasiona el mayor costo económico en el uso de barreras reactivas permeables.

Como se ha dicho, varios estudios han demostrado que las nanopartículas de hierro soportadas son mejores respecto al hierro comercial habitualmente utilizado para la eliminación de diversos contaminantes en ensayos discontinuos, aunque aún son necesarios estudios en condiciones reales y de larga duración. En relación molar, las nanopartículas de hierro soportadas en resinas poliméricas reducen entre 20 y 30 veces más contaminante que el hierro comercial. Ensayos realizados con una duración de 60 días muestran que el 90% de la reducción ocurre durante las primeras 48 horas, tanto si se trata de nanopartículas soportadas, no soportadas o de tamaño comercial [99]. El soporte en sí mismo dispersa las partículas de hierro, incrementando así el área superficial específica total, y proporciona mayor conductividad hidráulica evitando la aglomeración de las nanopartículas. La reducción mediante el borohidruro produce nanopartículas de hierro metálico similares en cuanto a tamaño y área superficial, independientemente del material de soporte utilizado.

No obstante, un aspecto importante es el volumen añadido necesario para incluir el material de soporte en el medio. Las resinas contienen sólo alrededor de un cuarto de la cantidad total de hierro por gramo de la que hay en el hierro comercial, y la presencia del soporte incrementa la masa global en un factor de 5. Aún así, estudios realizados han demostrado que pesos equivalentes de nanopartículas soportadas en las resinas pueden reducir 20 veces más Cr(VI) que partículas de hierro comercial tomando como base el hierro presente, y esta disparidad aumenta al disminuir la concentración de contaminante.

Sin embargo, es difícil determinar un índice de corrosión de las partículas de hierro, ya que diversos experimentos han demostrado que tanto el material de soporte como el método de preparación causan un importante efecto en la reacción electroquímica de los materiales compuestos [100]. Finalmente, la conductividad hidráulica es un aspecto importante para barreras que se suponen permeables. Los flujos de agua subterránea son altamente sensibles a los cambios en permeabilidad, y una barrera instalada resulta inútil si la conductividad hidráulica de la barrera es suficientemente diferente del ambiente circundante como para redirigir el flujo de contaminante al exterior de la barrera. Se espera que el comportamiento de las nanopartículas soportadas sea similar al de las partículas de hierro comercial, en el que no ha constituido un parámetro importante en las barreras existentes.

7.8. ELECTROKINÉTICA

El término electrocinética (*electrokinetic remediation* – EK) designa, en realidad, una serie de tecnologías distintas. Podemos considerar esencialmente dos grandes variantes.

La primera se basa en la remoción de iones (y/o de compuestos orgánicos polares) utilizando la electromigración, es decir, haciendo que los iones se movilicen bajo la acción directa de un campo eléctrico; este abordaje apareció teóricamente esbozado entre 1958 y 1981, habiendo sido comercializado a partir de 1988. El objetivo de la tecnología es, por lo tanto, promover la electromigración con recirculación externa de los electrolitos, bombeados a partir de los compartimientos, e involucrando los electrodos creados colocando paredes físicas permeables a los iones pero con capacidad para contener el anolito y el catolito. La segunda variante, iniciada por Casagrande en 1947 y posteriormente desarrollada por Honig en 1987 [101], privilegia la electroósmosis y se basa en el movimiento del agua a través de la doble capa eléctrica creada en el medio poroso. Los contaminantes son transportados a través de la capa de agua que se mueve en dirección al cátodo o en dirección a un medio adsorbente colocado en su trayectoria, no existiendo recirculación de electrolitos. Este abordaje fue iniciado en el Instituto Tecnológico de Massachussets en 1989. De estos dos abordajes, la electromigración está desplazando progresivamente al electroosmótico.

Cuando se colocan electrodos sometidos a un determinado potencial en una solución acuosa o en un suelo húmedo, el primer fenómeno que ocurre es la electrólisis del agua. La solución se vuelve ácida en el ánodo debido a la producción de iones hidrógeno y a la liberación de oxígeno, mientras que en el cátodo la solución se vuelve alcalina, produciéndose aniones hidróxido y la liberación de hidrógeno (Figura 7.10). Mientras que en el ánodo el pH puede caer a valores inferiores a 2, en el cátodo puede sobrepasar 12, dependiendo de la intensidad de corriente aplicada. En el cátodo:



En el ánodo:

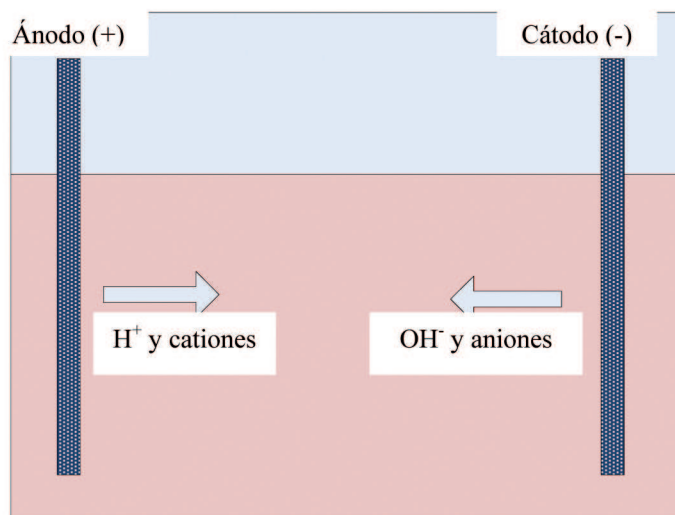


Figura 7.10. Movimiento de los iones en EK.

La mayor parte de los suelos son conductores debido a la presencia de iones disueltos en el agua del suelo, como calcio, sodio, potasio, carbonatos, ácidos grasos, nitratos, fosfatos, sulfatos y cloruros. Una humedad de 5% es suficiente para permitir la movilización de estos iones. Se crea entonces, bajo la acción de la corriente eléctrica, un frente ácido que se mueve del ánodo al cátodo por migración y advección originando la desorción de los contaminantes del suelo. Como el H^+ tiene una movilidad bastante superior a la de los otros iones, transportará una fracción elevada de la corriente total. El proceso origina una acidificación temporaria de la zona del suelo que se encuentra en tratamiento, no siendo posible prever teóricamente el tiempo necesario para que posteriormente se establezca un nuevo equilibrio. La movilidad del catión hidronio es alrededor de dos veces superior a la del ion hidróxido, y significativamente superior a la de los iones metálicos. A pesar de esto, en el suelo, el catión hidronio es rápidamente adsorbido por los sitios de intercambio iónico allí existentes, liberando los iones metálicos al electrolito. Al mismo tiempo, ocurre un movimiento similar de aniones hidróxido, más lento y en sentido contrario (del cátodo al ánodo), readsorbiendo los aniones adsorbidos en las partículas del suelo. El encuentro de los cationes metálicos con el frente de aniones OH^- , que se mueven en sentido contrario, puede originar una zona de precipitación. En la práctica, esta formación se evita haciendo el catolito ligeramente ácido.

Los factores principales a considerar en la concepción de una instalación para remoción de As por electrocinética son las siguientes:

- Creación de compartimientos catódicos y anódicos a través de membranas permeables a los iones (aniónicas o catiónicas), con un diámetro de 100 a 120 mm, que se colocan en el medio contaminado y se unen a un sistema centralizado de gestión de los electrolitos. Cada membrana tiene un electrodo en su interior. Se construyen filas alternadas de ánodos y de cátodos. Los electrolitos son circulados en circuito cerrado entre las membranas de los electrodos y el sistema de gestión de los electrolitos (SGE). A través de los electrolitos, el pH se mantendrá en un valor determinado.

- Se aplica entonces una diferencia de potencial a los electrodos. El agua se electroliza en los electrodos, formándose en el ánodo iones H^+ y $O_2 \uparrow$, mientras que en el cátodo se forma OH^- e $H_2 \uparrow$. Los iones migran a través de los compartimientos del suelo originando una considerable variación temporaria de pH que desorbe los iones contaminantes. No es necesario adicionar ácido al suelo.

- Una vez desorbidos, los iones contaminantes migran a los respectivos electrodos bajo la acción del gradiente de tensión aplicado (electromigración, Figura 7.11). Los aniones migran a los ánodos y los cationes a los cátodos, pasan a través de los envoltorios de los electrodos y entran al sistema de circulación de electrolitos.

- El punto crítico en el control del sistema es la gestión cuidadosa del pH y de otras condiciones del electrolito en los compartimientos de los electrodos.

- Los contaminantes son recuperados a partir de la solución proveniente de la circulación de los electrolitos.

Cuando la conductividad de los electrolitos alcanza aproximadamente $20 S m^{-1}$, los electrolitos son bombeados a una instalación de tratamiento asociada. Dependiendo del tipo de contaminantes, pueden ser tratados por:

- NaOH para precipitar hidróxidos metálicos, que son después removidos por un filtro prensa. La cantidad de lodo producido depende no sólo de la concentración de metales pesados sino también de la concentración de hierro, metales alcalino-térreos e iones alcalinos, carbonatos, bicarbonatos, magnesio, etc. Como regla aproximada, entre 0,05 y 0,1% del volumen del suelo tratado se recoge como residuo.

- Intercambio iónico.
- Otro adsorbente (en el caso del As: alúmina activada, óxidos e hidróxidos de hierro, etc.).

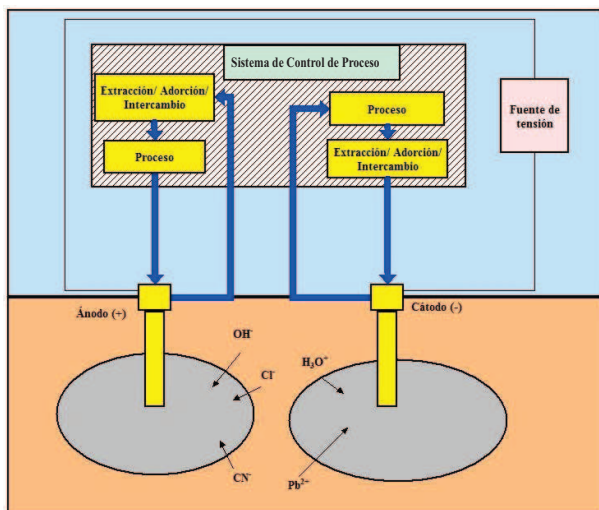


Figura 7.11. Esquema del tratamiento por EK basado en la electromigración.

En medio alcalino, las especies de arsénico son débilmente adsorbidas, a pesar de que el As(V) se adsorbe más fácilmente que el As(III). Las condiciones alcalinas favorecen la electromigración del arsénico, a pesar de que ésta es muy lenta [102]. Para mejorar el proceso, se agrega hipoclorito de sodio en el compartimiento catódico. En los experimentos realizados por Hécho [103], se agregó hipoclorito directamente en el compartimiento catódico, se comenzó a recoger arsénico en el anolito después de 15 días. Después, la remediación aumentó rápidamente: pasados 20 días, 60% del arsénico había sido eliminado, después de que la velocidad de eliminación comenzó a disminuir. La eliminación completa tardó 41 días, y los análisis mostraron que la concentración residual de arsénico en el suelo era inferior a 1 ppm.

Otra alternativa es la adición de agentes complejantes, como el EDTA, que compiten favorablemente con el suelo en la captación de metales. Normalmente, se puede agregar una combinación de tres tipos de reactivos: agentes quelantes, soluciones ácidas y surfactantes catiónicos. Yuan [104] ensayó comparativamente la EK de un mismo suelo en cuatro condiciones operativas diferentes: 1) con el agua subterránea tal cual, y adicionando 2) cloruro de cetilpiridinio, 3) ácido cítrico y 4) EDTA. Los sistemas con aditivos mostraron mejor comportamiento que el agua natural. El mejor comportamiento fue evidenciado por el sistema EK-EDTA con un gradiente de tensión de $3,3 \text{ V m}^{-1}$; al mismo tiempo, se verificó una disminución de la permeabilidad electroosmótica. Se verificó también, en este tipo de tratamiento, que la eficiencia de la remoción depende más de los mecanismos de electromigración que de los mecanismos de electroósmosis. En efecto, el flujo electroosmótico intensivo en el cátodo originó un retardo en la electromigración del As hacia el ánodo. La cantidad de As recogida en el compartimiento anódico fue 2,4 veces superior a la cantidad recogida en el compartimiento catódico.

Leszczynska [105] estudió la remoción por electrocinética del pesticida denominado arseniato de cromo y cobre. Los estudios fueron hechos con caolín contaminado artificialmente, utilizando una fuente de corriente continua. Se comparó

el comportamiento del sistema tal cual y con adición de reactivos, NaOH y NaOCl. Los sistemas con aditivos se comportaron de una forma más eficiente, con remociones de 74,4% (NaOH) y 78,1% (NaOCl).

Una instalación de tratamiento de As por EK fue construida en Loppersum, una pequeña ciudad en el norte de Holanda. El suelo del lugar, de naturaleza arcillosa, estaba contaminado con As en concentraciones de alrededor de los 400-500 mg kg⁻¹ hasta una profundidad máxima de 2 m. La fuente de la contaminación era el compuesto Na₂HAsO₄·7H₂O usado, en la preservación de la madera. Existían dos áreas contaminadas: una de 10 × 10 × 2 y otra de 10 × 5 × 1 m. Inicialmente, se aplicó un gradiente de potencial de 40 V m⁻¹, que en seguida disminuyó a 20 V m⁻¹, con una densidad de corriente de 4 A m⁻² (el área transversal total era de 110 m²). Se crearon 10 sitios de monitoreo. Después de 65 días, alrededor de 75% del área ya tenía una concentración inferior a la fijada como objetivo, 30 mg kg⁻¹. La remediación del área restante se realizó más lentamente. Se decidió entonces detener la remediación y excavar el suelo. Se verificó que existían objetos metálicos que alteraban las trayectorias de la corriente eléctrica, retardando la remediación de los suelos en su vecindad. En resumen, fueron tratados 250 m³ de suelo, con una concentración media de arsénico de 115 mg kg⁻¹ y una concentración máxima de 500 mg kg⁻¹. La concentración media final fue de 10 mg kg⁻¹ y la máxima de 29 mg kg⁻¹. El consumo de energía fue de 150 kWh ton⁻¹. La duración de la operación fue de 80 días de 18 horas, habiendo la EK removido 38 kg de As, mientras que los restantes 14 fueron removidos por excavación.

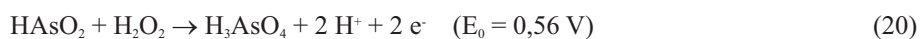
7.9. TRATAMIENTO QUÍMICO *IN-SITU*

Se denomina tratamiento químico *in-situ* al conjunto de tecnologías que tienen en común la introducción por inyección de un reactivo químico en el seno de un acuífero, aguas arriba del lugar contaminado; éste reacciona con el contaminante transformándolo a una forma inocua; eventualmente, se puede bombear un determinado caudal de agua aguas abajo que podría ser recirculada para la inyección. Se deben considerar simultáneamente las siguientes acciones:

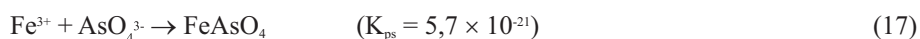
- Aumento de la velocidad de salida del agua subterránea a través de la zona contaminada por el aumento del gradiente hidráulico obtenido por las acciones de inyección (elevación del nivel hidrostático) y de extracción (disminución del nivel hidrostático).

- Reacción química de transformación del contaminante en el seno del acuífero.

En el caso del arsénico, la tecnología más eficiente involucra la introducción alternada en el acuífero de dos soluciones: una de peróxido de hidrógeno y otra de cloruro férrico. El peróxido de hidrógeno oxida el H₂O₂ As(III) a As(V), de acuerdo a la siguiente reacción:



El cloruro férrico estabiliza el As por coprecipitación en forma de arseniato férrico y otros precipitados insolubles. La reacción de precipitación es la siguiente:



Las dos soluciones pueden ser inyectadas secuencialmente. Como la reacción de oxidación por el peróxido tiene una cinética bastante rápida, el FeCl₃ puede ser inyectado poco tiempo después.

Esta tecnología fue utilizada en la remediación de un lugar en Tacoma [106], estado de Washington, EE.UU., donde existían contaminaciones en el agua subterránea originadas

por arsenito de sodio. Las soluciones fueron inyectadas ya sea utilizando el *direct-push injection* (inyección directa) con un espaciado entre los sitios de 4,5 m, o por agujeros de inyecciones para la introducción de volúmenes mayores. El diseño del sistema de inyección es el criterio esencial en el éxito de la tecnología.

Otra alternativa tecnológica disponible es la fijación química *in-situ*, en la que se pretende, a través de la inyección de reactivos apropiados en el subsuelo, favorecer la formación de fases sólidas insolubles que incluyan arsénico presente en el suelo o en el agua subterránea, disminuyendo drásticamente su solubilidad. Por ejemplo, los suelos con compuestos de As relativamente solubles, tal como el caso de los contaminados por aplicación del herbicida trióxido de arsénico, As_2O_3 , pueden ser tratados introduciendo en el subsuelo por inyección de reactivos que formen compuestos de As más insolubles, como $FeSO_4$ y $KMnO_4$, disminuyendo drásticamente la lixiviabilidad del arsénico. Se estudió la aplicación de varias soluciones, habiéndose concluido que el reactivo más eficiente era el sulfato ferroso [107]. Seidel [108] estudió la fijación del arsénico contenido en los residuos mineros (*tailings*) a través de la formación de precipitados de hierro en el interior de una presa de almacenamiento. Los precipitados de hierro se originaron *in-situ* por el tratamiento aeróbico de soluciones de sulfato ferroso que fueron inyectadas en el lugar.

7.10. OTROS ABORDAJES

Otro abordaje ensayado experimentalmente [109] fue la combinación de la electrocinética con una barrera reactiva permeable. Los investigadores ensayaron a nivel de laboratorio la inserción de una barrera reactiva permeable en el interior de una celda electrocinética. Los mejores resultados fueron obtenidos con una barrera construida con $FeOOH$, utilizando un gradiente de tensión de 2 V cm^{-1} . La electromigración predomina sobre el flujo electroosmótico y el As es removido por adsorción y precipitación en los hidróxidos de hierro, habiéndose encontrado una capa de pasivado que involucra los gránulos de los hidróxidos.

REFERENCIAS

1. Spira, Y., Henstock, J., Nathanail, P., Muller, D. Edwards D.: A European approach to increase innovative soil and groundwater remediation technology applications. *Remediation* 16 (2006), págs. 81-96.
2. Harter, T. *Groundwater quality and groundwater pollution*. California: University of California (Division of agriculture and natural resources). Publ. 8084, 2003.
3. Benner, S.G., Blowes, D.W., Gould, W.D., Herbert, R.B.Jr. Ptacek, C.J.: Geochemistry of a permeable reactive barrier for metals and acid mine drainage, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999), págs. 2793-2799.
4. Gu, B., Watson, D.B., Phillips, D.H., Liang, L.: Performance evaluation of a permeable iron reactive barrier used for treatment of radionuclides and other inorganic contaminants. *EOS Trans., Am. Geophys. Union, Fall Meet.* 80, F366, 1999
5. Gavaskar, A.R., Gupta, B.M., Janosy, R.J., O'Sullivan, D.: *Permeable Barriers for Groundwater Remediation - Design, Construction, and Monitoring*, Batelle Press, Ohio, EE.UU., 1998.
6. Bhumbra, D.K., Keefer, R.F.: *Arsenic mobilization and bio-availability in soils. Arsenic in the environment. Part I: Cycling and characterization*, John Wiley, Sons, New York, N.Y., EE.UU., 1994, págs. 51-82.
7. Sacre, J.A.: Treatment walls: a status update. Ground-water Remediation Technologies Analysis Center, TP-97-02. Pittsburgh, 1997 [<http://www.gwratc.org>].
8. Waybrant K.R., Blowes D.W., Ptacek C.J. Selection of reactive mixtures for use in permeable reactive walls for treatment of mine drainage, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998), págs. 1972-1979.

9. Blowes, D.W., Ptacek, C.J.: *System for treating contaminated groundwater*, U.S. Patent #5514279, 1996.
10. Burghardt, D., Simon, E., Knöller, K., Kassahun, A.: Immobilization of uranium and arsenic by injectible iron and hydrogen stimulated autotrophic sulphate reduction, *J. Contam. Hydrol.* 94 (2007), págs. 305-314.
11. Ludwig R.D., Smyth D.J.A., Blowes, D.W., Spink, L.E., Wilkin, R.T. Jewett, D.G., Weisener, C.J.: Treatment of arsenic, heavy metals, and acidity using a mixed ZVI-compost PRB, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009), págs. 1970-1976.
12. Wilkin R.T., Acree S.D., Ross R.R., Beak D.G., Lee T.R.: Performance of a zerovalent iron reactive barrier for the treatment of arsenic in groundwater: Part I. Hydrogeochemical studies. *J. Contam. Hydrol.* 106, (2009), págs. 1-14.
13. Gubert, O., de Pablo, J., Cortina, J.L., Ayora, C.: Chemical characterisation of natural organic substrates for biological mitigation of acid mine drainage, *Wat. Res.* 38 (2004), págs. 4186-4196.
14. Younger, P.L., Banwart, S.A., Hedin, R.S.: *Minewater: Hydrology Pollution and Remediation*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda, 2002.
15. Diels, L., Bastiaens, L., O'Hannessin, S., Cortina, J.L., Alvarez, P.J., Ebert, M., Schad, H.: Permeable reactive barriers: a multidisciplinary approach of a new sustainable groundwater technology, *Contaminated Soils*, 2003, págs. 123-132.
16. Scherer, M.M., Richter, S., Valentine, R.L., Alvarez, P.J.J.: Chemistry and Microbiology of Permeable Reactive Barriers for In Situ Groundwater Clean Up. *Critical Rev. Microbiol.* 26 (2000), págs. 221-264.
17. Chen, X., Wright, J.V., Conca, J.L., Peurrung, L.M.: Effects of pH on heavy metal sorption on mineral apatite. *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997), págs. 624-630.
18. Ma, Q. Y., Traina, S. J., Logan, T.J., Ryan, J. A.: Effects of aqueous Al, Cd, Cu, Fe(II), Ni, and Zn on Pb immobilization by hidroxiapatite, *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994), págs. 1219-1228.
19. Schneider, P., Neitzel, P.L., Osenbrück, K., Noubactep, Ch., Merkel, B., Hurst, S.: In-situ-treatment of radioactive mine water using reactivematerials, *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* 29 (2001), págs. 123-138.
20. Hammack, R.W., Edenborn, H.M., Dvorak, D.H.: Treatment of water from an open-pit copper mine using biogenic sulfide and limestone: a feasibility study, *Wat. Res.* 28 (1994), págs. 2321-2329.
21. Bolzicco, J., Carrera, J., Ayora, C., Ceron, J.C., Fernández, I.: *Comportamiento y evolución de una barrera geoquímica experimental Río Agrio -Aznalcóllar - España*. Barcelona, CSIC, 2001.
22. Morrison, S.J., Mushovic, P.S., Niesen, P.L.: Early breakthrough of molybdenum and uranium in a permeable reactive barrier, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) págs. 2018-24.
23. Alvarez, P.: Chemistry and microbiology of permeable reactive barriers for in situ groundwater clean up, *Critical reviews in microbiology* 26 (2000), págs. 221-264.
24. Gottpagar, J., Grulke, E., Tsang, T., Bhattacharyya, D.: Reductive dehalogenation of trichloroethylene using zero valent iron, *Environ. Progress* 16 (1997), págs. 137-143.
25. Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Benner, S.G., McRae, C.W.T., Bennet, T.A., Puls, R.W.: Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers, *Contaminant Hydrol.* 45 (2000), págs. 123-137.
26. Lackovic, J.A., Nikolaidis, N.P., Dobbs, G.M.: Inorganic Arsenic Removal by Zero Valent Iron, *Environ. Eng. Sci.* 17 (1999), págs. 29-39.
27. Joshi, A., Chaudhuri, M.: Removal of arsenic from groundwater by iron oxide-coated sand. *J. Environ. Eng.* 122 (1996), págs. 769-72.
28. Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Jambor, J.L.: In-Situ Remediation of Cr(VI)-Contaminated Groundwater Using Permeable Reactive Walls: Laboratory Studies, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997), págs. 3348-3357.
29. Deng, B., Hu, S.: Reductive dechlorination of chlorinated solvents on zerovalent iron surfaces. In: J.A. Smith, S.E. Burns (eds), *Physicochemical groundwater remediation*, New York, N.Y., EE.UU., Kluwer Academic, 2001, págs. 139-59.
30. Guillham, R.W., O'Hannessin, S.F., *IAH Conference on Modern Trends in Hydrogeology*, Hamilton, Ontario, Canada, mayo 10-13, 1992, págs. 94-103.
31. Bianchi-Mosquera, G.C., Allen-King, R.M., Mackay, D.M.: Enhanced degradation of dissolved benzene and toluene using a solid oxygen-releasing compound, *Groundwater Monit. Rem.* 14 (1994), págs.120-128.
32. Ptacek, C.J., Blowes, D.W., Robertson, W.D., Baker, M.J.: Adsorption and mineralization

- of phosphate from septic system effluent in aquifer materials. *Wastewater Nutrient Removal Technologies and Onsite Management Districts*, Conference Proceedings, Waterloo, Ontario, Canadá, 6 de junio, 1994.
33. Fryar, A.E., Schwartz, F.W.: Modeling the removal of metals from ground water by a reactive barrier: experimental results, *Water Resour. Res.* 30 (1994), págs. 3455-3469.
 34. Powell, R.M., Puls, W.P., Hightower, S.K., Sabatini, D.A.: Coupled Iron Corrosion and Chromate Reduction: Mechanisms for subsurface Remediation, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995), págs. p. 1913-1922.
 35. Lien H.L., Wilkin R.T. High-level arsenite removal from groundwater by zero-valent iron, *Chemosphere* 59 (2005), págs. 377-386.
 36. Cundya, A.B., Hopkinson, L., Whitby, R.L.D.: Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review, *Sci. Total Environ.* 400 (2008), págs. 42-51.
 37. Su, C., Puls, R.W.: In situ remediation of arsenic in simulated groundwater using zerovalent iron: laboratory column tests on combined effects of phosphate and silicate, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003), págs. 2582-2587.
 38. Zouboulis A.I., Katsoyiannis I.A.: Recent advances in the bioremediation of arsenic-contaminated groundwaters, *Environ. Intern.* 31 (2005), págs. 213-219.
 39. Nikolaidis, N.P., Dobbs, G.M., Lackovic, J.A.: Arsenic removal by zerovalent iron: field, laboratory and modeling studies, *Water Res.* 37 (2003), págs. 1417-1425.
 40. Powell, R.M., Puls, R.W.: Proton Generation by Dissolution of Intrinsic or Augmented Aluminosilicate Minerals for in Situ Contaminant remediation by Zero Valence-State Iron. *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997), págs. 2244-2251.
 41. Burghardt, D., Simon, Y., Knöller, K., Kassahun, A.: Immobilization of uranium and arsenic by injectible iron and hydrogen stimulated autotrophic sulphate reduction, *J. Contam. Hydrol.* 94 (2007), págs. 305-314.
 42. Beak, D.G., Wilkin, R.T.: Performance of a zerovalent iron reactive barrier for the treatment of arsenic in groundwater: Part 2. Geochemical modeling and solid phase studies, *J. Contam. Hydrol.* 106 (2009), págs. 15-28.
 43. Morgada, M.E., Levy, I.K., Salomone, V., Fariás, S.S., López, G., Litter, M.I.: Arsenic (V) removal with nanoparticulate zerovalent iron: effect of UV light and humic acids, *Catal. Today* 143 (2009), págs. 261-268.
 44. Triszcz, J.M., Porta, A., García Einschlag, F.S.: Effect of operating conditions on iron corrosion rates in zero-valent iron systems for arsenic removal. *Chem. Eng. J.* 150 (2009), págs. 431-439.
 45. Su, C., Puls, R.W.: In situ remediation of arsenic in simulated groundwater using zerovalent iron: laboratory column tests on combined effects of phosphate and silicate. *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003), págs. 2582-2587.
 46. McRae, C.W.T.: *Evaluation of reactive materials for in situ treatment of arsenic III, arsenic V and Selenium VI using permeable reactive barriers: laboratory study*, MSc Thesis, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canadá, 1999.
 47. O'Hannesin, S.F., Gillham, R.W.: Long-term performance of an In situ iron wall for remediation VOCs. *Groundwater* 36 (1998), págs. 164-170.
 48. Puls, R.W., Paul, C.J., Powell, R.M.: The application of in situ permeable reactive (zerovalent iron) barrier technology for the remediation of chromate-contaminated groundwater: a field test. *Appl. Geochem.* 14 (1999), págs. 989-1000.
 49. Johnson, T.L., Scherer, M.M., Tratnyek, P.G.: Kinetics of Halogenated Organic Compound Degradation by iron Metal, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996), págs. 2634-2640.
 50. CL:AIRE. Design, installation and performance assessment of a zero valent iron permeable reactive barrier in Monkstown Northern Ireland. *Technology Demonstration Report (TDP3)*, 2001. <http://www.claire.co.uk/>.
 51. Bang, S., Korfiatis, G.P., Meng, X.: Removal of arsenic from water by zero-valent iron, *J. Hazard. Mater.* 121 (2005), págs. 61-67.
 52. Baker, M.J., Blowes, D.W., Ptacek, C.J.: Laboratory development of permeable reactive mixtures for the removal of phosphorous from onsite wastewater disposal systems, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998), págs. 2308-2316.
 53. Driehaus, W., Jekel, M., Hildebrandt, U.: Granular ferric hydroxide - a new adsorbent for the removal of arsenic from natural water, *J. Water SRT- Aqua* 47 (1998), págs. 30 -35.
 54. Ipsen, S-O., Gerth, J., Förstner, U.: Identifying and testing materials for arsenic removal by permeable reactive barriers, *Consoil* (2005), págs. 1815-1817.

55. Jang, M., Min, S.-H., Park, J.K., Tlachac, E.: Hydrous ferric oxide Incorporated diatomite for remediation of arsenic contaminated groundwater, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007), págs. 3322-3328.
56. Silva, A., Freitas, O., Figueiredo, S., Vandervliet, B., Ferreira, A., Fiúza, A.: Arsenic Removal Using Synthetic Adsorbents: Kinetics, Equilibrium and Column Study, *12th EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment*, Estocolmo, Suecia, 2009.
57. Köber, R., Daus, B., Ebert, M., Mattush, J., Welter, E., Dahmke, A.: Compost-based permeable reactive barriers for the source treatment of arsenic contaminations in aquifers: column studies and solid-phase investigations, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005), págs. 7650-7655.
58. Köber, R., Giarolli, F., Dahmke, A.: Development of up and downstream permeable reactive barrier systems for remediation of arsenic and VOC groundwater contaminations, *Sixth International Symposium & Exhibition on Environmental Contamination in Central & Eastern Europe and the Commonwealth on Independent States*, Praga, República Checa, 2003.
59. Blodau, C.: A review of acidity generation and consumption in acidic coal mine lakes and their watersheds, *Sci. Total Environ.* 369 (2006), págs. 307-32.
60. Tyrovola, K., Nikolaidis, N.P.: Arsenic mobility and stabilization in topsoils, *Water Res.* 43 (2009), págs. 1589-1596.
61. Spira, Y., Henstock, J., Nathanail, P., Muller, D., Edwards, D.A.: European approach to increase innovative soil and groundwater remediation technology applications, *Remediation* 16 (2006), págs. 81-96.
62. Sacre, J. A.: Treatment walls: a status update. *Ground-water Remediation Technologies Analysis Center, TP-97-02*, Pittsburgh, 1997; <http://www.gwratc.org>.
63. Waybrant, K.R., Blowes, D.W., Ptacek, C.J.: Selection of reactive mixtures for use in permeable reactive walls for treatment of mine drainage, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998), págs. 1972-1979.
64. USEPA. Permeable reactive barrier technologies for contaminant remediation. *EPA 600/R-98/125*. Washington, DF, EE.UU. U.S. Environmental Protection Agency, 1998.
65. Gavaskar, A., Tatar, L., Condit, W.: Cost and performance report: nanoscale zero-valent iron technologies for source remediation. *Contract report CR-05-007-ENV*, Port Hueneme, California 93043-4370: Naval Facilities Engineering Command, Engineering Service Center, 2005.
66. Herbert, R.B., Benner, S.G., Blowes, D.W.: Solid phase iron sulfur geochemistry of a reactive barrier for treatment of mine drainage, *Appl. Geochem.* 15 (2000), págs. 1331-1343.
67. Roh, Y., Lee, S.Y., Elless, M.P.: Characterization of corrosion products in the permeable reactive barriers, *Environ Geol* 40 (2001), págs. 184-194.
68. Wilkin, R.T., Puls, R.W., Sewell, G.W.: Long-Term Performance of Permeable Reactive Barriers Using Zero-Valent Iron: Geochemical and Microbiological Effects. *Ground Water* 41 (2003), págs. 493-503.
69. Phillips, D.H., Watson, D.B., Roh, Y., Gu, B.: Mineralogical characteristics and transformations during long-term operation of a zerovalent iron reactive barrier, *J. Environ. Qual.* 32 (2003), págs. 2033-45.
70. Lo, I.M.C., Surampalli, R.Y., Lai, K.C.K.: Zero-valent iron reactive materials, for hazardous waste and inorganics removal. Reston, Virginia: American Society of Civil Engineers (ASCE), 2007.
71. United States Environmental Protection Agency (EPA). *Long-term performance of permeable reactive barriers using zero-valent iron: an evaluation at two sites*. Cincinnati, EPA, 2002.
72. Mackenzie, P.D., Sivavec, T.M., Horney, D.P.: *Mineral precipitation and porosity losses in iron treatment zones. 213 th Meeting, American Chemical Society*. San Francisco, CA. Preprint Extended Abstracts, Division of Environmental Chemistry. 37 (1997), págs. 154-157.
73. Kaplan, D.I., Cantrell, K.J., Wietsma, T.W., Potter, M.A.: Retention of zero-valent iron colloids by sand columns: application to chemical barrier formation, *J. Environ. Contr.* 25 (1996), págs. 1086-1094.
74. Diels, L., Vanbroekhoven, K.: Remediation of Metal and Metalloid Contaminated Groundwater, *Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Methods and Techniques for Cleaning-up Contaminated Sites*, Sinaia, Romania, 9-11, octubre 2006, Series: NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security M.D. Annable, M. Teodorescu, P. Hlavinek, L. Diels (eds) 2008, VIII.
75. Ponder, S.: Surface chemistry and electrochemistry of supported zerovalent iron nanoparticles in the remediation of aqueous metal contaminants, *Chem. Mater.* 13 (2003), págs. 479-486.
76. Zhang, W.: Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *J. Nanoparticle Res.* 5 (2003), págs. 323-332.

77. Westall, J.C.: *Reactions at the oxide-solution interface: chemical and electrostatic models. Geochemical Processes at Mineral Surfaces.* Washington American Chemical Society, 1986, 323, págs. 54-78.
78. Tratnyek, P.G., Johnson, R.L.: Nanotechnologies for environmental clean-up, *Nanotoday* 1 (2006), págs. 44-48.
79. Ponder, S.M., Darab, J.G., Mallouk, T.E.: Remediation of Cr (VI) and Pb (II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000), págs. 2564-2569.
80. Chatterjee, R.: The challenge of regulating nanomaterials, *Environ. Sci. Technol. Policy News*, noviembre 14, 2007, http://pubs.acs.org/journals/esthag/index_news.html.
81. Elliott, D.W., Zhang, W.: Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001), págs. 4922-6.
82. Shen, J., Li, Z., Yan, Q., Chen, Y.: Reactions of bivalent metal ions with borohydride in aqueous solution for the preparation of ultrafine amorphous alloy particles, *J. Phys. Chem.* 97 (1993), págs. 8504-8511.
83. Nowack, B, Bucheli, T.D.: Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment, *Environ. Pollut.* 150 (2007), págs. 5-22.
84. García, E., Cortina, J.L., Farrán, A., de Pablo J., Martí V.: Stabilization of zero valent nanoparticles onto macroporous polymeric sorbents for removal of anionic contaminants, *Advances in Ion Exchange for Industry and Research*, M. Cox (ed), SCI., Londres, Reino Unido, 2008, págs. 241-247.
85. Revina, A.A., Egorova, E.M., Karataeva, A.D.: The interaction of the natural pigment quercetin with silver nanoparticles in reverse micelles, *J. Phys. Chem. (Russia)* 10 (1999), págs. 1897-1904.
86. Robinson, B.H., Khan-Lodhi, A.N., Towey, T.: *Microparticle synthesis and characterization in reverse Michelle*, M. Pilen (ed), Elsevier, Amsterdam, Holanda, 1989, págs. 199-219.
87. Colvin V.: The potential environmental impact of engineered nanoparticles. *Nature Biotechnol.*, 21 (2003), págs. 1166-70.
88. Kanel, S.R., Greneche, J.M., Choi, H.: Arsenic(V) removal from groundwater using nanoscale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material, *Environ. Sci. Technol.*, 40 (2006), págs. 2045-50.
89. USEPA. *Nanotechnology white paper.* EPA 100/B-07/001. Washington, DF, EE.UU. 20460: Science Policy Council, U.S. Environmental Protection Agency, 2007.
90. Sengupta, A.K., De Marco, M.J., Greenleaf, J.E.: Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent., *Water Res.* 37 (2003), págs. 164-176.
91. Sengupta, A.K.: Polymer supported inorganic nanoparticles: characterization and environmental applications, *Environ. Sci. Technol.* 54 (2003), págs. 167-180.
92. Yantasee, W., Warner, C.L., Sangvanich, T., Addleman, R.S., Carter, T.G., Wiacek, R.J., Fryxell, G.E., Timchalk, C., Warner, M.G.: Removal of heavy metals from aqueous systems with thiol-functionalised superparamagnetic nanoparticles, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007), págs. 5114-5119.
93. Sengupta, A.K.: Preparation and characterization of magnetically active polymeric particles (MAPPs) for complex environmental separations, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000), págs. 3276-3282.
94. Cumbal, L., Greenleaf, J., Leun, D., SenGupta, A.K.: Polymer supported inorganic nanoparticles: characterization and environmental applications, *React. Funct. Polym.* 54 (2003), págs. 167-80.
95. Sarkar, S., Blaney, L.M., Gupta, A., Ghosh, D., SenGupta, A.K.: Use of ArsenXnp, a hybrid anion exchanger, for arsenic removal in remote villages in the Indian subcontinent, *React. Funct. Polym.* 67 (2007), págs. 1599-611.
96. Sylvester, P., Westerhoff, P., Moller, T., Badruzzaman, M., Boyd, O.: A hybrid sorbent utilising nanoparticles of hydrous iron oxide for arsenic removal from drinking water, *Environ. Eng. Sci.* 24 (2007), págs. 104-12.
97. Royal Society, Royal Academy of Engineering: *Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties.* The Royal Society, Londres, 2004, <http://www.nanotec.org.uk/index.htm>.
98. Rao, T.S., Karthikeyan, J.: Removal of As (V) from water by adsorption onto low-cost and waste materials. *Progress in environmental science and technology*, 1, Science Press, Beijing, China, 2007, págs. 684-91.
99. Environmental KTN. Priority technology area 9: *In-situ land remediation. Environmental knowledge transfer network business case 9*, Oxford, Reino Unido, 2008. [http:// www](http://www).

environmental-ktn.com.

100. Henderson, A.D., Demond, A.H.: Long-term performance of zero-valent iron permeable reactive barriers: a critical review, *Environ. Eng. Sci.*, 24 (2007), págs. 401-423.
101. Lageman, R., Clarke, R.L., Pool, W.: Electro-reclamation, a versatile soil remediation solution, *Eng. Geol.* 77 (2005), págs. 191-201.
102. Virkutyte, J., Silanpää, M., Latostenmaa, P.: Electrokinetic soil remedion - critical overview, *Sci. Total Environ.* 289 (2002), págs. 97-121.
103. Hécho, L.I., Tellier, S., Astruc, M.: Industrial Site Soils Contaminated with Arsenic or Chromium: Evaluation of the Electrokinetic Method, *Environ. Technol.* 19 (1998), págs. 1095-1102.
104. Yuan, C., Chiang, T.-S.: Enhancement of electrokinetic remediation of arsenic spiked soil by chemical reagents, *J. Hazard. Mater.* 152 (2008), págs. 309-315.
105. Leszczynska, D., Ahmad, H.: Toxic Elements in Soil and Groundwater: Short-Time Study on Electrokinetic Removal of Arsenic in the Presence of other Ions, *Int. J. Environ. Res. Public Health* 3(2006), págs. 196-201.
106. Ipsen, E., Slater, J.T., Wolf, F., Magee, B.: In-Situ Chemical Remediation of Arsenic in Groundwater using Ferric Chloride, *Proceedings Consoil 2005*, 1516-1525.
107. Yang, L., Donahoe, R.J., Redwine, J.C.: In situ chemical fixation of arsenic-contaminated soils: an experimental study, *Sci. Total Environ.* 387 (2007), págs. 28-41.
108. Seidel, H., Görsch, K., Amstätter, K., Mattusch, J.: Immobilization of arsenic in a tailings material by ferrous iron treatment, *Water Res.* 39 (2005), págs. 4073-4082.
109. Yuan, C., Chiang, T.-S.: The mechanisms of arsenic removal from soil by electrokinetic process coupled with iron permeable reaction barrier, *Chemosphere* 67 (2007), págs. 1533-1542.