

vt

informe de vigilancia tecnológica

mi+d

vt
6

técnicas de recuperación de suelos contaminados

*Irene Ortiz Bernad
Juana Sanz García
Miriam Dorado Valiño
Susana Villar Fernández*

www.madrinasd.org

**círculo
de innovación** **citme**
en tecnologías
medioambientales y energía
Sistema **madr+i**

CEIM
CONFEDERACIÓN EMPRESARIAL
DE MADRID - CEOE

 **Universidad
de Alcalá**

 **Comunidad de Madrid**
CONSEJERÍA DE EDUCACIÓN
Dirección General de Universidades e Investigación

vt

informe de vigilancia tecnológica

mi+d

técnicas de recuperación de suelos contaminados

*Irene Ortiz Bernad
Juana Sanz García
Miriam Dorado Valiño
Susana Villar Fernández*

www.madrimasd.org

citme
círculo
de innovación en tecnologías
medioambientales y energía
madrid

CEIM
CONFEDERACIÓN EMPRESARIAL
DE MADRID - CEOE

 Universidad
de Alcalá


Comunidad de Madrid
CONSEJERÍA DE EDUCACIÓN
Dirección General de Universidades e Investigación

Colección dirigida por:
José de la Sota Ríus

Colección coordinada por:
Fundación para el conocimiento madri+d



Este informe ha sido elaborado por el equipo de la Universidad de Alcalá del Círculo de Innovación en tecnologías Medioambientales y Energía (CITME). El CITME es una iniciativa gestionada por la Universidad de Alcalá, la Universidad Rey Juan Carlos y el CIEMAT dentro del IV Programa Regional de Ciencia y Tecnología de la Consejería de Educación de la Comunidad de Madrid.

El CITME agradece la colaboración de la Dra. Dña. Irene Ortiz Bernad, investigadora contratada del Programa “Ramón y Cajal” e investigador responsable del proyecto “Estrategia de biorrecuperación para la precipitación e inmovilización de Uranio y otros metales tóxicos en suelos contaminados de la desembocadura de Río Tinto (Huelva, España)” (Ref.: CTM2006-01026/TECNO).

- © De los textos: Los autores
- © De la colección «vtb»: Dirección General de Universidades e Investigación
- © De la presente edición: Universidad de Alcalá Dirección General de Universidades e Investigación

Diseño: base12 diseño y comunicación s.l.

Ilustraciones: Los autores

Impresión: Elecé Industria Gráfica

Depósito Legal: M-5.839-2007

5	CAPÍTULO 1	Introducción
9	CAPÍTULO 2	La contaminación de suelos
		2.1. Metales pesados (PÁG. 12)
		2.2. Lluvias ácidas (PÁG. 14)
		2.3. Salinización (PÁG. 15)
		2.4. Fitosanitarios (PÁG. 17)
		2.5. Explotaciones mineras (PÁG. 18)
		2.6. Contaminantes orgánicos (PÁG. 19)
21	CAPÍTULO 3	La recuperación de suelos contaminados
		3.1. Técnicas de contención (PÁG. 23)
		3.2. Técnicas de confinamiento (PÁG. 26)
		3.3. Técnicas de descontaminación (PÁG. 29)
57	CAPÍTULO 4	Estado actual: actores del sector
		4.1. Proyectos de I+D (PÁG. 59)
		4.2. Publicaciones científicas (PÁG. 63)
		4.3. Patentes (PÁG. 67)
		4.4. Grandes grupos de investigación (PÁG. 68)
71	CAPÍTULO 5	Recursos de información
73	CAPÍTULO 6	Anexos
		Anexo I. Proyectos del Plan Nacional de I+D (PÁG. 74)
		Anexo II. Patentes (PÁG. 78)
		Anexo III. Legislación de interés (PÁG. 81)
		Anexo IV. Infraestructuras: laboratorios de ensayo (PÁG. 82)
85	CAPÍTULO 7	Glosario
89	CAPÍTULO 8	Abreviaturas
91	CAPÍTULO 9	Bibliografía

CAPÍTULO 1

Introducción

El **suelo**, la capa más superficial de la corteza terrestre, constituye uno de los recursos naturales más importantes con el que contamos al ser el substrato que sustenta la vida en el planeta. Desde el punto de vista edáfico, un suelo es un cuerpo natural tridimensional formado por la progresiva alteración física y química de un material original o roca madre a lo largo del tiempo, bajo unas condiciones climáticas y topográficas determinadas y sometido a la actividad de organismos vivos. A lo largo de su evolución o edafogénesis, en el suelo se van diferenciando capas verticales de material generalmente no consolidado llamados horizontes, formados por constituyentes minerales y orgánicos, agua y gases, y caracterizados por propiedades físicas (estructura, textura, porosidad, capacidad de retención de agua, densidad aparente), químicas y físico-químicas (pH, potencial redox, capacidad de intercambio catiónico) que los diferencian entre sí y del material original. El conjunto de horizontes constituye el perfil del suelo y su estudio permite dilucidar los procesos de formación sufridos durante su evolución y llevar a cabo su clasificación dentro de las distintas unidades de suelos.

La importancia del suelo radica en que es un elemento natural dinámico y vivo que constituye la interfaz entre la atmósfera, la litosfera, la biosfera y la hidrosfera, sistemas con los que mantiene un continuo intercambio de materia y energía. Esto lo convierte en una pieza clave del desarrollo de los ciclos biogeoquímicos superficiales y le confiere la capacidad para desarrollar una serie de funciones esenciales en la naturaleza de carácter medioambiental, ecológico, económico, social y cultural:

- El suelo proporciona los nutrientes, el agua y el soporte físico necesarios para el crecimiento vegetal y la producción de biomasa en general, desempeñando un papel fundamental como fuente de alimentación para los seres vivos.
- Es un componente esencial del ciclo hidrológico, actuando como elemento distribuidor de las aguas superficiales y contribuyendo al almacenaje y recarga de las aguas subterráneas.
- El suelo, a través de su poder de amortiguación o desactivación natural de la contaminación, filtra, almacena, degrada, neutraliza e inmoviliza sustancias orgánicas e inorgánicas tóxicas, impidiendo que alcancen las aguas subterráneas y el aire o que entren en la cadena alimenticia.
- Es el hábitat natural biológico de muchos organismos de todo tipo y constituye un elemento de reserva genética.
- Desarrolla un importante papel como fuente de materias primas.
- Sirve de plataforma para el desarrollo de las actividades humanas como soporte de la estructura socioeconómica y forma parte del paisaje y del patrimonio cultural.

El suelo es un elemento frágil del medio ambiente, un recurso natural no renovable puesto que su velocidad de formación y regeneración es muy lenta mientras que los

procesos que contribuyen a su degradación, deterioro y destrucción son mucho más rápidos. Por ello, es de suma importancia concienciar a la opinión pública sobre este aspecto y establecer medidas ambientales y políticas de actuación que garanticen la protección y conservación de los suelos.

Según FAO-PNUMA (1983), la degradación del suelo se puede definir como todo proceso que rebaja la capacidad actual y potencial del suelo para producir, cuantitativa y cualitativamente, bienes y servicios. Aunque se puede producir por causas naturales, la degradación del suelo es fundamentalmente la consecuencia directa de su utilización por el hombre, bien como resultado de actuaciones directas, como actividades agrícolas, forestales, ganaderas, agroquímicas y riego, o por acciones indirectas, como son las actividades industriales, eliminación de residuos, transporte, etc. Estos procesos de degradación se pueden clasificar en función de su naturaleza y del tipo de consecuencias negativas que provocan en las propiedades del suelo: biológicos, como la disminución del contenido en materia orgánica incorporada en el suelo; físicos, como el deterioro de la estructura del suelo por compactación y aumento de la densidad aparente, disminución de la permeabilidad y de la capacidad de retención de agua o pérdida de suelo por erosión; y químicos, como la pérdida de elementos nutrientes, acidificación, salinización, sodificación y aumento de la toxicidad. Estos últimos son los que se engloban dentro del término contaminación.

CAPÍTULO 2

La contaminación de suelos

- 2.1. Metales pesados (PÁG. 12)
- 2.2. Lluvias ácidas (PÁG. 14)
- 2.3. Salinización (PÁG. 15)
- 2.4. Fitosanitarios (PÁG. 17)
- 2.5. Explotaciones mineras (PÁG. 18)
- 2.6. Contaminantes orgánicos (PÁG. 19)

La **contaminación del suelo** consiste en una degradación química que provoca la pérdida parcial o total de la productividad del suelo como consecuencia de la acumulación de sustancias tóxicas en unas concentraciones que superan el poder de amortiguación natural del suelo y que modifican negativamente sus propiedades. Esta acumulación se realiza generalmente como consecuencia de actividades humanas exógenas, aunque también se puede producir de forma natural o endógena cuando los procesos de edafización liberan elementos químicos contenidos en las rocas y los concentran en el suelo alcanzando niveles tóxicos. Un ejemplo de esto último lo tenemos en suelos muy evolucionados formados sobre rocas serpentinizadas con altos contenidos en metales pesados como el Cr, Ni, Cu y Mn, entre otros, que se concentran en los suelos a medida que la intensa edafogénesis produce el lavado de otros constituyentes esenciales como el Ca, Mg e incluso el Si. Conforme se desarrolla esta concentración residual metálica, estos elementos que inicialmente eran constituyentes no asimilables de los minerales primarios pasan a formas más activas, solubles y biodisponibles que influyen negativamente sobre la actividad biológica (Macías, 1993).

Como ya se ha señalado, las propiedades físicas, químicas, fisicoquímicas y biológicas del suelo controlan en gran medida los ciclos biogeoquímicos superficiales, en los que actúa como un reactor complejo que sirve de elemento protector de otros medios más sensibles frente a elementos contaminantes. Así, el suelo ejerce su labor protectora a través de su **poder de amortiguación** o capacidad natural de depuración de la contaminación. Esta atenuación de los elementos nocivos contaminantes se realiza, entre otras, a través de reacciones de complejación, reacciones de adsorción y desorción, reacciones de precipitación y disolución, reacciones de oxidorreducción, reacciones ácido-base y reacciones derivadas de procesos metabólicos. Todas estas reacciones están estrechamente controladas por propiedades del suelo como su textura, estructura, porosidad, capacidad de intercambio catiónico, pH, Eh y la actividad microbiológica. En cualquier caso, hay que tener muy presente que el poder de amortiguación de un suelo no es ilimitado y cuando se rebasa, el suelo deja de ser eficaz como sumidero de la contaminación, llegando incluso a invertirse el proceso y a convertirse en una fuente de contaminación para los organismos del suelo y para el medio circundante.

A la hora de abordar el estudio de la contaminación de un suelo no basta sólo con detectar la presencia de la sustancia o sustancias contaminantes sino que su concentración debe superar la **carga crítica** o máxima cantidad permitida en el suelo sin que se produzcan efectos nocivos que no puedan ser contrarrestados por el poder de amortiguación del suelo. De esto se deduce que distintos suelos van a reaccionar de forma diferente ante la presencia de un mismo contaminante o de una misma cantidad de contaminante. Esta reacción estará condicionada por factores como la **vulnerabilidad** específica de cada suelo, que representa el grado de sensibilidad del suelo frente a la agresión de los agentes contaminantes y que está muy relacionada con el poder de amortiguación del suelo, de forma que cuanto menor sea esta capacidad de

amortiguación del impacto del contaminante mayor será su vulnerabilidad. Así, el grado de vulnerabilidad de cada suelo frente a la contaminación depende de la intensidad de la contaminación y de la velocidad con que se producen los cambios negativos en las propiedades del suelo en respuesta a esa contaminación. Además, el grado de contaminación de un suelo no puede ser estimado exclusivamente a partir de los valores totales de los contaminantes frente a determinados valores guía, sino que es necesario considerar la **biodisponibilidad** del contaminante o su posible asimilación por los organismos del suelo, determinada por la competencia entre el sistema radicular de la planta, la solución del suelo y la fase sólida del suelo (Sposito, 1989); la **movilidad**, que regulará su distribución y transporte en el suelo o a otros medios; y la **persistencia**, que controlará la duración de su efecto pernicioso en el suelo. Todos estos conceptos permiten evaluar los riesgos potenciales de determinadas actividades contaminantes y planificar actuaciones de acuerdo con el tipo de suelo, aunque es necesario recalcar que la propia heterogeneidad del suelo puede dificultar en muchos casos la caracterización de estos parámetros.

Los agentes potencialmente contaminantes del suelo están fundamentalmente asociados a residuos derivados de actividades industriales, mineras, agrícolas y ganaderas. Las principales agentes de contaminación en los suelos son:

2.1. Metales pesados

Tradicionalmente se llama metal pesado a aquel elemento metálico que presenta una densidad superior a 5 g/cm^3 , aunque a efectos prácticos en estudios medioambientales se amplía esta definición a todos aquellos elementos metálicos o metaloides, de mayor o menor densidad, que aparecen comúnmente asociados a problemas de contaminación. Algunos de ellos son esenciales para los organismos en pequeñas cantidades, como el Fe, Mn, Zn, B, Co, As, V, Cu, Ni o Mo, y se vuelven nocivos cuando se presentan en concentraciones elevadas, mientras que otros no desempeñan ninguna función biológica y resultan altamente tóxicos, como el Cd, Hg o el Pb. Estos elementos tienen su origen en el substrato litológico, apareciendo bien como elementos nativos o incorporados normalmente en las estructuras de sulfuros, silicatos, carbonatos, óxidos e hidróxidos. Los aportes dominantes se producen por deposición atmosférica y afectan de forma significativa a los primeros centímetros de suelo. Son fuentes importantes de metales en suelos las cenizas y escorias de los procesos de combustión de carbón fósil o derivados del petróleo (Figura 1), el aporte directo procedente de actividades agrícolas (adición de fertilizantes, pesticidas, lodos de depuradoras, compost, etc) y su acumulación a partir de residuos industriales, urbanos y mineros (metalurgia, fabricación de pinturas, barnices, disolventes, baterías, textiles, curtidos, etc).

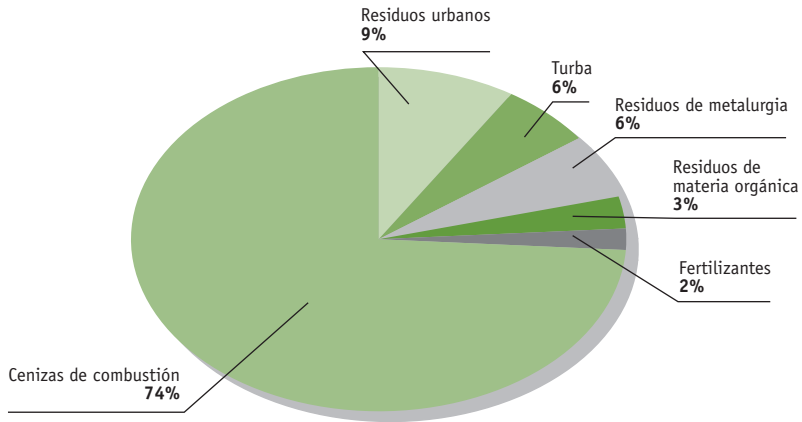


FIGURA 1. Principales fuentes de procedencia de metales pesados en suelos (Mas y Azcúe, 1993).

Al hablar de contaminación por metales hay que tener en cuenta que más importante que el contenido total de un elemento en el suelo es la forma o especie química bajo la que se encuentra, es decir, su especiación (Mulligan *et al.*, 2001a). Así, la forma resultante de dicha especiación va a influir decisivamente en su distribución en el suelo, condicionando su solubilidad, su movilidad en el suelo y las aguas superficiales y subterráneas, su biodisponibilidad y toxicidad y, por tanto, su comportamiento como contaminante potencial.



FOTO 1. *Contaminación de aguas y suelos en el embalse que recoge las filtraciones de la balsa de lodos de las explotaciones mineras de sulfuros en Touro (La Coruña) (Cortesía del Prof. Roque Ortiz Silla).*

La dinámica y disponibilidad de los metales están muy influenciadas por las condiciones físico-químicas del suelo en el que se encuentran, como el pH y el potencial rédox, mientras que los constituyentes orgánicos e inorgánicos del suelo son los que en gran medida condicionan los mecanismos de retención de metales por adsorción, complejación y precipitación fundamentalmente. Además, las plantas y los microorganismos (bacterias y hongos) del suelo también pueden interactuar con los metales mediante mecanismos de extracción, estabilización, biosorción, bioacumulación, biomineralización y biotransformación (Lloyd and Macaskie, 2000). En cualquier caso, es importante resaltar que los metales tóxicos en los suelos no pueden ser destruidos sino sólo neutralizados y que pequeñas variaciones en las condiciones del medio edáfico pueden liberar los metales anteriormente insolubilizados, por lo que es necesario realizar un seguimiento en profundidad de la distribución de estos contaminantes en el suelo, especialmente de los más tóxicos.



FOTO 2. *Aspecto de las aguas ácidas cargadas de sulfatos y con un elevado contenido en metales pesados procedentes del yacimiento de sulfuros de Arinteiro (Touro, La Coruña) (Cortesía del Prof. Roque Ortiz Silla).*

2.2. Lluvias ácidas

Consisten en deposiciones húmedas (agua de lluvia, nieve y niebla) o secas (gases o partículas sólidas) de la atmósfera constituidas principalmente por SO_2 y óxidos de nitrógeno, NO_x , que proceden fundamentalmente de actividades industriales, como las emisiones de centrales térmicas y las producidas por la combustión de hidrocarburos, la desnitrificación de fertilizantes añadidos en exceso a los suelos y otros procesos naturales similares que tienen lugar en zonas de manglares, marjales, arrozales, volcanes, etc. Los óxidos de azufre y nitrógeno así emitidos a la atmósfera reaccionan con el agua y el oxígeno, dando lugar a soluciones diluidas de ácido sulfúrico y nítrico que se van depositando sobre los suelos, plantas, árboles, ríos, lagos, etc. Las consecuencias de estas deposiciones se reflejan en un aumento de la acidez de los suelos y las aguas, un incremento de la movilidad de iones y metales pesados, la solubilización y movilización del Al y la materia orgánica y, en definitiva, el descenso de la capacidad de los suelos para neutralizar ácidos. En este sentido, los suelos presentarán distinta sensibilidad al impacto de las deposiciones ácidas en función de su poder de amortiguación para contrarrestar la acidez, de forma que los suelos más sensibles a las lluvias ácidas serán aquellos desarrollados en zonas frías, donde las bajas temperaturas limiten su alteración, sobre materiales poco alterables, con valores bajos de capacidad de intercambio catiónico y grado de saturación y pobres en formas de Al y Fe activas.

2.3. Salinización

Es el resultado de la acumulación en el suelo de sales más solubles que el yeso (2,6 g/L en agua pura a 25°C, Porta *et al.*, 2003). La salinización se refleja en un incremento en la conductividad eléctrica de la solución del suelo que tiene efectos adversos sobre las propiedades físicas y químicas del suelo y dificulta el crecimiento y la productividad vegetal (Tejada *et al.*, 2006). Los suelos afectados por este proceso se denominan suelos salinos y en ellos el Ca y el Mg son los cationes predominantes en el complejo de cambio. En el caso específico de que sea el Na el catión predominante en el complejo de cambio se habla de suelos sódicos, en los que esta acumulación de Na produce una alcalinización que da lugar a la dispersión de las arcillas y la materia orgánica y a la destrucción de la estructura del suelo. Los principales tipos de sales que se encuentran en suelos salinos son cloruros, sulfatos, carbonatos y bicarbonatos, y nitratos.

Para que se produzca esta acumulación de sales en el suelo es necesario que haya un fuerte aporte de sales y que su eliminación del suelo esté impedida por algún mecanismo, como malas condiciones de drenaje y lavado. En regiones áridas y semiáridas, donde la evapotranspiración es superior a la precipitación, el proceso de salinización se origina de forma natural a partir de la herencia o alteración de la roca original (fundamentalmente rocas sedimentarias) o de las aguas de escorrentía cargadas de sales que se acumulan por evaporación en las zonas más deprimidas. En otras ocasiones, las acumulaciones salinas ocurren por ascensión capilar de las sales en el suelo a partir de mantos freáticos suficientemente superficiales, especialmente en zonas costeras y, en cualquier caso, el viento siempre puede contribuir a la contaminación salina por arrastre de partículas en suspensión. El hombre también contribuye en gran medida a la contaminación de los suelos por sales a través de prácticas agrícolas inadecuadas, como el riego con aguas salinas y el empleo de cantidades muy elevadas de fertilizantes solubles, de la sobreexplotación de acuíferos, que ocasiona un descenso de los mantos freáticos regionales y la intrusión de agua salina, y de actividades industriales y mineras que contaminan directamente los suelos o indirectamente a partir de deposiciones atmosféricas o de las aguas superficiales.



FOTO 3. *Arthrocnemum macrostachyum* en suelos salinos del saladar de La Marina del Carmolí, a orillas del Mar Menor (Murcia). El ascenso capilar de agua freática salina y la desecación del horizonte superficial del suelo en los meses más cálidos facilita la aparición de una costra superficial de sales (Cortesía del Prof. José Álvarez Rogel).

Como ya se ha indicado, el exceso de sales en el suelo tiene efectos perniciosos sobre los cultivos. La concentración de sales eleva la presión osmótica del suelo y, en consecuencia, el agua menos concentrada contenida en los jugos celulares de las plantas tiende a salir hacia la solución del suelo para igualar ambas concentraciones. Como resultado, las plantas sufren estrés hídrico, se secan a pesar de que el suelo contenga agua y terminan muriendo. En otras ocasiones, las plantas realizan una adaptación osmótica que les permite seguir absorbiendo agua pero que requiere un consumo energético que se realiza a costa de un menor crecimiento (Berstein, 1961). Otros (Aceves, 1979) atribuyen la inhibición del crecimiento a que las sales afectan la división celular y producen un engrosamiento de las paredes celulares, impidiendo el crecimiento de forma irreversible aunque se produzca el ajuste osmótico o disminuya la salinidad del suelo. En cualquier caso, el proceso de salinización aumenta la concentración de algunos iones que pueden resultar tóxicos para las plantas o que pueden provocar desequilibrios en el metabolismo de nutrientes. Además, en suelos sódicos la destrucción de la estructura puede favorecer el sellado y encostramiento del suelo y la disminución de la conductividad hidráulica (Porta *et al.*, 2003).



FOTO 4. Acumulación de sales, visibles en forma de manchas blanquecinas, en las inmediaciones de los goteros en cultivos del Campo de Cartagena (Murcia) debido al riego con aguas excesivamente salinas (Cortesía del Prof. José Álvarez Rogel).

2.4. Fitosanitarios

El hombre, con objeto de proteger los cultivos frente al efecto pernicioso de múltiples organismos vivos (insectos, hongos, nemátodos, malas hierbas, etc.) y aumentar la producción viene utilizando desde hace décadas productos fitosanitarios como plaguicidas, herbicidas, fungicidas y fertilizantes. Una vez aplicados, son absorbidos por las plantas o sufren procesos de adsorción, volatilización, lavado y degradación biótica y abiótica en el suelo que conducen a la formación de nuevos productos, en ocasiones más móviles, persistentes y más peligrosos que los compuestos de partida (Porta *et al*, 2003), que son susceptibles de contaminar los suelos, las aguas y pasar a la cadena trófica.

Los fertilizantes son sustancias químicas de origen agrícola (fertilizantes inorgánicos) o ganadero (purines, estiércoles, composts, etc.) que aportan nutrientes, fundamentalmente N y P, para mejorar el desarrollo y crecimiento de las plantas en el suelo. Sin embargo, cuando son aplicados de forma abusiva con objeto de aumentar el rendimiento de las cosechas pierden su efecto beneficioso y se convierten en fuentes de contaminación. El exceso de estos nutrientes no puede ser absorbido por la vegetación y su lixiviado del suelo en forma sobre todo de nitratos, muy solubles, o a través de las aguas de escorrentía en el caso de los fosfatos da lugar a problemas de eutrofización de las aguas superficiales y subterráneas, provocando el crecimiento desmesurado de biomasa, en especial algas, y un aumento de la demanda biológica de oxígeno para descomponer y degradar la materia orgánica procedente de esa biomasa que puede terminar creando condiciones de anaerobiosis que lleven a la destrucción de ese ecosistema. Lógicamente, el aporte de nutrientes realizado por los fertilizantes es deseable en tanto en cuanto conduzca a una mejora de las cosechas y un aumento de la producción, pero para minimizar sus efectos perniciosos en los suelos es necesario tener un extenso conocimiento de las condiciones iniciales del suelo previas al aporte de las propiedades edáficas que permitirán en mayor o menor medida amortiguar esos efectos, fundamentalmente la capacidad de cambio, la conductividad hidráulica, la capacidad de fijación, etc. (Macías, 1993).

2.5. Explotaciones mineras

Las actividades mineras provocan generalmente grandes impactos ambientales, con destrucción de los suelos naturales y creación de nuevos suelos (Antrosoles) que presentan fuertes limitaciones físicas, químicas y biológicas que dificultan la reinstalación de vegetación. Las consecuencias negativas se reflejan fundamentalmente en una destrucción de la estructura del suelo y una modificación de sus características texturales, frecuentemente una disminución de la fracción arcilla a favor de fracciones más gruesas; una acidificación asociada a los procesos de oxidación que favorece la movilización de especies químicas tóxicas limitantes de la actividad biológica; la decapitación de los horizontes superficiales biológicamente activos, que conlleva la ruptura de los ciclos biogeoquímicos y la dificultad de enraizamiento; y una disminución de la capacidad de cambio y de la retención de agua en el suelo como consecuencia de la escasez de materia orgánica y arcilla (Macías, 1996).



FOTO 5. *Panorámica de antrosoles con un elevado grado de contaminación en el coto minero del Cerro de San Cristóbal (Mazarrón, Murcia). Al fondo, zonas agrícolas y urbanizaciones en el litoral (Cortesía del Prof. Roque Ortiz Silla).*



FOTO 6. *Suelos de cultivo contaminados al pie de escombreras de explotaciones mineras de sulfuros metálicos en Mazarrón (Murcia) (Cortesía del Prof. Roque Ortiz Silla).*

2.6. Contaminantes orgánicos

La producción y el uso masivos de compuestos orgánicos los hace estar entre los contaminantes más frecuentes en suelos y aguas. Entre ellos podemos citar los hidrocarburos monoaromáticos, hidrocarburos policíclicos aromáticos, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos policlorados, fenoles, nitroaromáticos, alcoholes, éteres, disolventes clorados, isocianatos, cianuros orgánicos, carbonilos de metales, etc. La distribución y el comportamiento de los compuestos orgánicos contaminantes en suelos están gobernados por diferentes factores que incluyen las características del suelo (pH, contenido en materia orgánica y arcilla, potencial redox, contenido en nutrientes, actividad microbiológica, etc.), las propiedades específicas de cada compuesto (presión de vapor, solubilidad, estabilidad química, biodegradabilidad, características de sorción, etc.) y factores ambientales como la temperatura y la precipitación. Así, estos compuestos pueden sufrir procesos de lavado, biodegradación, volatilización, fotodescomposición e hidrólisis, inmovilización por adsorción y formación de enlaces con partículas de arcilla, óxidos, oxihidróxidos, etc., y transferencia a organismos (Jones *et al.*, 1996).

Los procesos de contaminación de suelos descritos anteriormente tienen efectos locales o regionales. Sin embargo, la comunidad científica está cada vez más sensibilizada ante las consecuencias que determinados procesos generales como el calentamiento global del planeta debido al efecto invernadero pueden tener en los ciclos biogeoquímicos terrestres y el papel que los suelos pueden jugar para mitigar sus efectos perniciosos. Desde el inicio de la revolución industrial, ha habido un drástico incremento en la atmósfera de la concentración de dióxido de carbono (CO₂) y otros gases (metano, óxido de nitrógeno, clorofluorocarburos) como consecuencia de la quema de combustibles fósiles para las actividades industriales y el transporte y la deforestación, que provoca la disminución de la actividad fotosintética. Este enriquecimiento artificial en la atmósfera de los llamados gases invernadero aumenta la absorción de la radiación infrarroja emitida por la superficie terrestre y da lugar a un incremento global de la temperatura. Para limitar la emisión de gases invernadero a la atmósfera se desarrolló el Protocolo de Kyoto de 2005, un convenio internacional en el que se reconoció que las emisiones netas de carbono podían ser reducidas en parte a través de su acumulación en sumideros terrestres. Así, los suelos constituyen uno de los principales sumideros de carbono de la naturaleza y tiene potencial para incrementar el secuestro de CO₂, principal responsable del efecto invernadero. El secuestro de carbono por el suelo implica la eliminación del CO₂ atmosférico por las plantas y el almacenamiento del carbono fijado como materia orgánica del suelo. Esta estrategia persigue incrementar la densidad de carbono orgánico en el suelo, mejorar su distribución en profundidad y estabilizarlo en microagregados edáficos para protegerlo de la actividad microbiana. Aunque la

capacidad para acumular carbono en el suelo depende del contenido original en materia orgánica, del clima, de las características del suelo y su manejo, se puede potenciar al tomar medidas para restaurar los suelos degradados y adoptar prácticas que protejan los suelos cultivados como la ausencia de laboreo o el uso de cubiertas vegetales (Lal, 2004).

CAPÍTULO 3

La recuperación de suelos contaminados

- 3.1. Técnicas de contención (PÁG. 23)
- 3.2. Técnicas de confinamiento (PÁG. 26)
- 3.3. Técnicas de descontaminación (PÁG. 29)

En los últimos años, muchas investigaciones han ido encaminadas a tratar de recuperar los suelos contaminados en vez de destruirlos. La destrucción de los suelos se realiza generalmente trasladándolos a vertederos adecuadamente aislados y controlados porque se intuye que otros tratamientos de recuperación no ofrecen las garantías suficientes para contener la contaminación.

En la actualidad se dispone de un amplio abanico de tecnologías de recuperación de suelos contaminados, algunas de aplicación habitual y otras todavía en fase experimental, diseñadas para aislar o destruir las sustancias contaminantes alterando su estructura química mediante procesos generalmente químicos, térmicos o biológicos. Su aplicación depende de las características del suelo y del contaminante, de la eficacia esperada con cada tratamiento, de su viabilidad económica y del tiempo estimado para su desarrollo (Reddy *et al.*, 1999). Según la forma en la que se apliquen las técnicas de recuperación de suelos se habla de tratamientos *in situ*, que actúan sobre los contaminantes en el lugar en el que se localizan, y tratamientos *ex situ*, que requieren la excavación previa del suelo para su posterior tratamiento, ya sea en el mismo lugar (tratamiento *on-site*) o en instalaciones externas que requieren el transporte del suelo contaminado (tratamiento *off-site*). Los tratamientos *in situ* requieren menos manejo pero por lo general son más lentos y más difíciles de llevar a la práctica dada la dificultad de poner en contacto íntimo a los agentes de descontaminación con toda la masa de suelo contaminada. Los tratamientos *ex situ* suelen ser más costosos pero también más rápidos, consiguiendo normalmente una recuperación más completa de la zona afectada.

En función de los objetivos que se quieren alcanzar a la hora de recuperar un suelo contaminado (Kaifer *et al.*, 2004), se puede distinguir entre:

- **Técnicas de contención**, que aíslan el contaminante en el suelo sin actuar sobre él, generalmente mediante la aplicación de barreras físicas en el suelo.
- **Técnicas de confinamiento**, que reducen la movilidad de los contaminantes en el suelo para evitar su migración actuando directamente sobre las condiciones fisicoquímicas bajo las que se encuentran los contaminantes.
- **Técnicas de descontaminación**, dirigidas a disminuir la concentración de los contaminantes en el suelo.

La Tabla 1 y la Tabla 2 resumen los principales tipos de tratamientos de recuperación de suelos y su aplicación.

3.1. Técnicas de contención

Las técnicas de contención se emplean para prevenir o reducir significativamente la migración de los contaminantes orgánicos e inorgánicos en suelos y aguas subterráneas. No requieren la excavación del suelo y son típicamente de bajo coste, aunque sí necesitan de inspecciones periódicas.

3.1.1. Barreras verticales

Se emplean *in situ* con objeto de reducir los movimientos laterales de los contaminantes, ya sea a través de lixiviados o por disolución en las aguas subterráneas. Incluyen la instalación de muros pantalla (Thomas and Koerner, 1996), que requieren la excavación en el suelo de zanjas profundas de hasta 100 m que son posteriormente rellenadas de material aislante como mezclas de cemento y bentonita u hormigón; la inyección vertical a presión, generalmente hasta 50 m de profundidad, de lechada de cemento o cemento-bentonita a través de sondeos, formando pilotes, y culminada con la inyección adicional de lechada en el suelo existente entre los pilotes para conformar una barrera subterránea continua; y el tablestacado metálico, una sucesión de perfiles de acero con sección en forma de Z o U que se hincan verticalmente en el suelo no más allá de 30 m de profundidad sobre una base impermeable (natural o creada artificialmente) y que a veces se acompaña con la inyección de lechada de cemento-bentonita para sellar el espacio que ocupan. Una forma de mejorar las propiedades de estas barreras verticales es utilizar geomembranas, generalmente constituidas por polietileno de alta densidad (Thomas and Koerner, 1996).

Estas técnicas de contención vertical se aplican de forma óptima en suelos de textura gruesa no muy compactados, aunque en el caso de los muros pantalla la presencia de grandes bloques puede dificultar las labores de excavación.

3.1.2. Barreras horizontales

Son zanjas o sondeos horizontales *in situ* que se rellenan con material sellante cuya aplicación está actualmente en desarrollo, sin demostrarse aún si son efectivas, aunque podrían ser potencialmente útiles para restringir el movimiento vertical de contaminantes metálicos sin necesidad de recurrir a la excavación del terreno (Mulligan *et al.*, 2001a).

TABLA 1. Principales técnicas de recuperación de suelos.

Tipo de Tratamiento		Tratamiento	Aplicación
Descontaminación	Físico-Químico	Extracción	In situ
		Lavado	Ex situ
		Flushing	In situ
		Electrocinética	In situ
		Adición de enmiendas	In situ
		Barreras permeables activas	In situ
		Inyección de aire comprimido	In situ
		Pozos de recirculación	In situ
	Biológico	Oxidación ultravioleta	Ex situ
		Biodegradación asistida	In situ
		Biotransformación de metales	In situ
		Fitorrecuperación	In situ
		Bioventing	In situ
		Landfarming	Ex situ
Térmico	Biopilas	Ex situ	
	Compostaje	Ex situ	
	Lodos biológicos	Ex situ	
	Incineración	Ex situ	
Mixto	Desorción térmica	Ex situ	
	Extracción multifase	In situ	
Contención	Atenuación natural	In situ	
	Barreras verticales	In situ	
	Barreras horizontales	In situ	
	Barreras de suelo seco	In situ	
	Sellado profundo	In situ	
Confinamiento	Barreras hidráulicas	In situ	
	Estabilización físico-química	Ex situ	
	Inyección de solidificantes	In situ	
	Vitrificación	Ex situ-In situ	

3.1.3. Barreras de suelo seco

Esta técnica, ideada para contener la contaminación en ambientes subsuperficiales en los que otras tecnologías no son económicamente viables, se basa en la desecación del suelo para aumentar su capacidad de retención de sustancias contaminantes líquidas, impidiendo así su migración hacia los reservorios de agua subterránea. Implica el uso de un entramado de pozos verticales u horizontales por los que se hace fluir aire seco hasta la zona problema. El aire seco vaporiza el agua del suelo y conduce el vapor de agua hacia pozos de extracción. En la superficie el agua es eliminada y el aire seco se vuelve a inyectar para evaporar el agua residual que pueda haber entrado en la zona desecada. Además, la circulación de aire también puede evaporar los contaminantes

volátiles y conducirlos a la superficie para ser tratados. El estudio de las posibilidades de este tratamiento, utilizado en zonas contaminadas con petróleo, está todavía en desarrollo (Aminian and Ameri, 2000).

3.1.4. Sellado superficial

Su finalidad es evitar la exposición directa del suelo a la contaminación, limitar la infiltración de agua de lluvia en el suelo contaminado y controlar la volatilización de ciertos contaminantes a la atmósfera. La superficie del suelo se puede sellar *in situ* con materiales naturales que reducen la permeabilidad, como la bentonita, sola o combinada con un material geotextil; con aglomerados asfálticos u hormigones y con láminas sintéticas fabricadas con materiales termoplásticos. Para el correcto funcionamiento de esta técnica es necesario que el material de sellado no esté sometido a continuos periodos de humectación y desecación que pueden deteriorarlo y en el caso de que exista riesgo de dispersión lateral de la contaminación a través de la fracción gaseosa del suelo, es recomendable utilizarla en combinación con un sistema de contención lateral y de captación de contaminantes volátiles. Esta técnica presenta el inconveniente de que genera residuos.

3.1.5. Sellado profundo

Consiste en alterar *in situ* la estructura del suelo contaminado para disminuir su permeabilidad y controlar así el avance de la contaminación en profundidad. Normalmente, se inyectan materiales plastificantes en forma de lechadas (cemento-bentonita, silicato sódico o mezclas de bentonita con resinas orgánicas) hasta la profundidad deseada, que en el caso de sellados permanentes no debe sobrepasar los 20 m y en sellados temporales los 30 m. Las inyecciones se realizan a través de perforaciones verticales separadas entre sí y es recomendable no llegar al nivel freático para impedir la migración de los contaminantes. Está indicada en suelos de textura gruesa, con permeabilidad alta.

3.1.6. Barreras hidráulicas

Es una técnica que se basa en extraer el agua subterránea en las inmediaciones de la zona contaminada o aguas arriba para evitar su contaminación y la migración de la contaminación aguas abajo. La extracción del agua subterránea se realiza a través de pozos, drenes o zanjas de drenaje que rebajan el nivel freático y en ocasiones es tratada para descontaminarla, pudiendo ser inyectada de nuevo en el suelo para mitigar los efectos nocivos que la sobreextracción de agua pueda producir en el suelo y el subsuelo (Kaifer *et al.*, 2004).

3.2. Técnicas de confinamiento

Las técnicas de confinamiento, también llamadas de estabilización/solidificación, reducen la movilidad de los contaminantes a través de procesos físicos y químicos, ya sea convirtiéndolos en formas menos solubles y tóxicas (estabilización) o encapsulando el material contaminado en una estructura sólida de gran integridad estructural (solidificación) (Suthersan, 1997). La mayoría de estas técnicas presentan limitaciones para tratar sustancias orgánicas y pesticidas, excepto la solidificación con asfaltos y la vitrificación (FRTR, 1999a).

3.2.1. Estabilización físico-química

Es una técnica *ex situ* que se aplica para reducir la movilidad de los contaminantes, fundamentalmente inorgánicos como los metales pesados, mediante reacciones químicas que reducen su solubilidad en el suelo y su lixiviado. El suelo contaminado se suele pretratar para eliminar la fracción gruesa y luego se mezcla en tanques con agua (Smith *et al.*, 1995) y una serie de aditivos o agentes estabilizantes como cementos y fosfatos o álcalis, que aumentan el pH y favorecen la precipitación e inmovilización de determinados metales pesados. En función del éxito de cada tratamiento, el suelo tratado puede ser devuelto a su localización para ser reutilizado o puede acabar en un vertedero controlado. Esta técnica está indicada para tratar compuestos inorgánicos, incluidos elementos radioactivos, pero tiene limitada su eficacia para sustancias orgánicas y pesticidas (FRTR, 1999a).

3.2.2. Inyección de solidificantes

Es una técnica semejante a la anterior, en la que los agentes estabilizantes, inorgánicos como el cemento u orgánicos como las sustancias bituminosas, el polietileno o las parafinas, son inyectados *in situ* en el suelo contaminado a través de pozos similares a los utilizados en el sellado profundo (Mulligan *et al.*, 2001a) o mezclados con el suelo (Khan *et al.*, 2004), encapsulando físicamente a los contaminantes en una matriz estable impermeable al agua. Se trata de una técnica apropiada para suelos contaminados con sustancias inorgánicas, con limitada eficacia para compuestos orgánicos semivolátiles o pesticidas.

3.2.3. Vitrificación

Es una técnica de estabilización térmica que se basa en el calentamiento del suelo contaminado a alta temperatura para conseguir su fusión y transformación en un

TABLA 2. *Tipos de contaminantes tratados en la recuperación de suelos.*

Tratamiento	Tipo de contaminantes tratados
Extracción	Compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles, combustibles, metales, PCBs, hidrocarburos aromáticos policíclicos, disolventes halogenados y clorados, etc.
Lavado	Compuestos orgánicos semivolátiles, hidrocarburos derivados del petróleo, cianuros y metales
Flushing	Todo tipo de contaminantes, especialmente inorgánicos
Electrocinética	Especialmente metales solubles o complejados
Adición de enmiendas	Fundamentalmente sales y metales
Barreras permeables activas	Contaminantes orgánicos biodegradables, metales, nitratos, sulfatos
Inyección de aire comprimido	Solventes clorados, sustancias volátiles y semivolátiles ligeras como xileno, benceno, tolueno, tetracloruro de carbono, tricloroetano, cloruro de metilo, etc.
Pozos de recirculación	Tricloroetileno, derivados del petróleo, compuestos orgánicos no halogenados, semivolátiles, pesticidas y compuestos inorgánicos
Oxidación ultravioleta	Amplio espectro de contaminantes orgánicos y explosivos (hidrocarburos del petróleo, hidrocarburos clorados, compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles, alcoholes, cetonas, aldehídos, fenoles, éteres, pesticidas, dioxinas, PCBs, TNT, RDX y HMX)
Biodegradación asistida	Amplio espectro de contaminantes orgánicos biodegradables
Biotransformación de metales	Metales
Fitorrecuperación	Metales, pesticidas, solventes, explosivos, hidrocarburos aromáticos policíclicos, crudo
Bioventing	Hidrocarburos del petróleo de peso mediano, explosivos (DDT, DNT)
Landfarming	Fundamentalmente hidrocarburos del petróleo de peso mediano
Biopilas	Derivados del petróleo, compuestos orgánicos volátiles halogenados y no halogenados, compuestos orgánicos semivolátiles y pesticidas
Compostaje	Explosivos (TNT, RDX y HMX), hidrocarburos aromáticos policíclicos, hidrocarburos del petróleo, clorofenoles y pesticidas
Lodos biológicos	Compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles no halogenados, explosivos, hidrocarburos del petróleo, petroquímicos, solventes y pesticidas
Incineración	Explosivos, hidrocarburos clorados, PCBs y dioxinas
Desorción térmica	Compuestos orgánicos volátiles no halogenados, combustibles, algunos compuestos orgánicos semivolátiles, hidrocarburos aromáticos policíclicos, PCBs, pesticidas y metales volátiles
Extracción multifase	Compuestos orgánicos volátiles, en disolución y compuestos orgánicos no acuosos en fase libre
Atenuación natural	Compuestos BTEX (benceno, tolueno, etil benceno y xileno), hidrocarburos clorados, algunos pesticidas y compuestos inorgánicos
Barreras verticales	Contaminantes orgánicos e inorgánicos
Barreras horizontales	Contaminantes orgánicos e inorgánicos
Barreras de suelo seco	Contaminantes orgánicos e inorgánicos
Sellado profundo	Contaminantes orgánicos e inorgánicos
Barreras hidráulicas	Contaminantes orgánicos e inorgánicos
Estabilización físico-química	Fundamentalmente compuestos inorgánicos como metales pesados, limitada eficacia para contaminantes orgánicos y pesticidas
Inyección de solidificantes	Fundamentalmente compuestos inorgánicos, eficacia mucho menor para compuestos orgánicos semivolátiles y pesticidas
Vitrificación	Contaminantes inorgánicos (principalmente Hg, Pb, Cd, As, Ba, Cr y cianuros) y algunos orgánicos

material vítreo estable. Así se reduce la movilidad de los contaminantes inorgánicos (principalmente Hg, Pb, Cd, As, Ba, Cr y cianuros) y la destrucción de los contaminantes orgánicos por reacciones de oxidación y/o pirólisis (FRTR, 1999b). Para que este tratamiento sea eficaz, es necesario que el suelo contenga una cantidad suficiente de sílice para la formación de la masa vítrea y óxidos alcalinos (Na, Li, K) que le confieran estabilidad. Cuando se lleva a cabo *ex situ*, se eliminan los elementos gruesos del suelo a tratar y el calentamiento (1100-1400°C) se realiza normalmente a través de una corriente eléctrica aplicada en hornos similares a los utilizados para la fabricación de vidrio (Wait and Thomas, 2003). Cuando este tratamiento se realiza *in situ*, el calentamiento se consigue a través de electrodos de grafito insertados en el suelo que permiten alcanzar temperaturas más elevadas (1600-2000°C) y que solidifican el material contaminado al enfriarse (Acar and Alshwabkeh, 1993). Más aún, a través de procesos de plasma, se pueden alcanzar temperaturas de hasta 5000°C vía descargas eléctricas (Suthersan, 1997). La vitrificación da lugar a gases tóxicos que deben ser recogidos y tratados antes de ser emitidos a la atmósfera. La textura y humedad del suelo a tratar es determinante en la aplicación de esta técnica, puesto que el elevado contenido en limo y arcilla puede dificultar la liberación del agua del suelo en el proceso de calentamiento, la presencia de macroporosidad puede dificultar su tratamiento *in situ* y requerir una compactación previa del terreno y el exceso de humedad puede disminuir su eficacia. Esta técnica está especialmente indicada para tratar contaminaciones poco profundas (Khan *et al.*, 2004) y a gran escala y se han conseguido resultados excelentes para confinar tanto contaminantes orgánicos como inorgánicos, reduciendo en gran medida su lixiviado del suelo. No obstante, tiene un coste y un consumo energético muy elevado y al modificar completamente el suelo se limita en gran medida su reutilización (Mulligan *et al.*, 2001a).

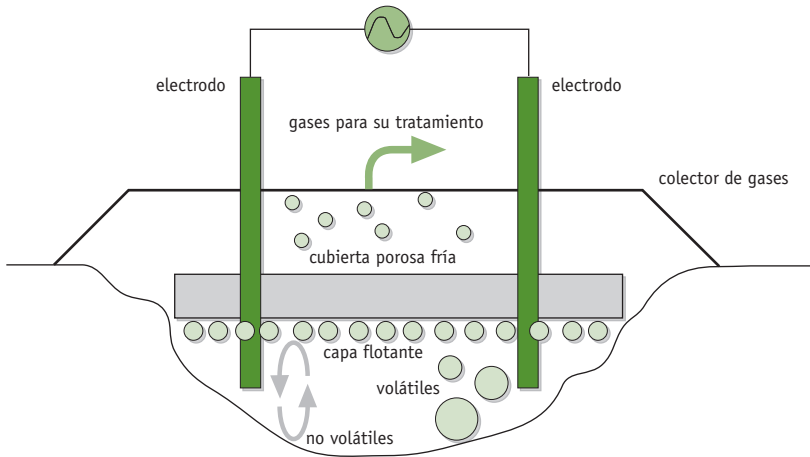


FIGURA 2. Vitrificación *in situ* (adaptado de Khan *et al.*, 2004).

3.3. Técnicas de descontaminación

Los siguientes tratamientos describen distintas técnicas de descontaminación de suelos que combinan asimismo en algunos casos la descontaminación del agua subterránea.

3.3.1. Tratamientos físico-químicos

3.3.1.1. Extracción

Son técnicas típicamente aplicadas *in situ* que tienen como objetivo separar los contaminantes del suelo para su posterior tratamiento depurador. Son tratamientos sencillos que requieren que los suelos sean permeables y que las sustancias contaminantes tengan suficiente movilidad y no estén altamente adsorbidas en el suelo. Según con qué elementos se realice la extracción, se habla de:

Extracción de aire

Se emplea para extraer los contaminantes adsorbidos en las partículas de suelos no saturados mediante su volatilización o evaporación a través de pozos de extracción verticales y/u horizontales que conducen el aire con los contaminantes a la superficie. Allí, pueden ser tratados en plantas especializadas (generalmente adsorbidos a carbono) o ser degradados en la atmósfera de forma natural. La volatilización de los contaminantes también se puede ver favorecida por prácticas como el arado, y el riego puede contribuir a la solubilización y desorción de contaminantes que pueden ser arrastrados a la superficie por evaporación. Esta técnica está indicada para suelos contaminados con sustancias volátiles y semivolátiles como hidrocarburos ligeros derivados del petróleo, algunos disolventes no clorados, hidrocarburos aromáticos policíclicos ligeros y compuestos organoclorados volátiles. Sin embargo, no se recomienda para hidrocarburos pesados derivados del petróleo, PCBs, dioxinas o metales (Grasso, 1993; Fischer *et al.*, 1996; Khan *et al.*, 2004). A veces se puede aumentar el rendimiento de este tratamiento estimulando la extracción de aire con temperatura, generalmente mediante la inyección de aire caliente.

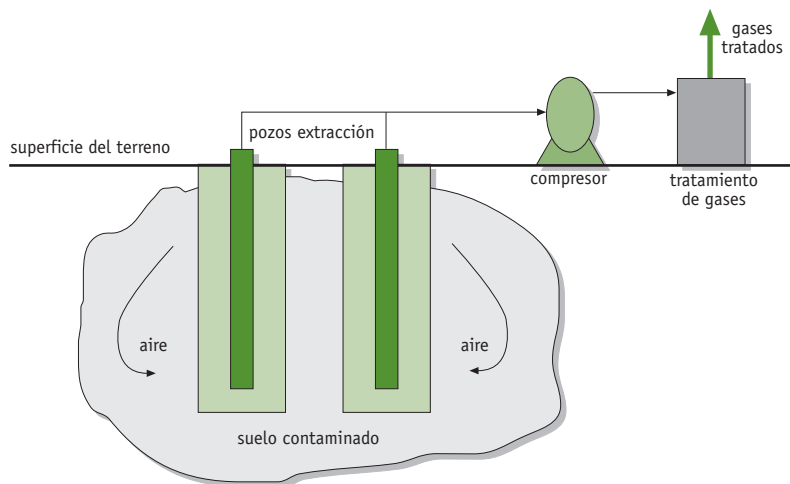


FIGURA 3. *Proceso de extracción de aire.*

Extracción de agua

Es una técnica empleada principalmente para acuíferos contaminados que consiste en extraer el agua contaminada del suelo y del subsuelo, tanto de la zona saturada como de la zona no saturada. Cuando se trata la zona saturada, el agua es bombeada a la superficie para su posterior tratamiento, conocido con el término de Pump&Treat (Bear and Sun, 1998; Illangasekare and Reible, 2001). Cuando se busca actuar sobre la zona no saturada, normalmente se hace una inyección previa de agua, por gravedad o a presión, que arrastre y lave los elementos contaminantes del suelo y que los almacene en la zona saturada para ser posteriormente bombeada a la superficie. Esta inyección de agua se puede ver reforzada con la adición de disolventes o compuestos químicos que puedan favorecer la desorción de los contaminantes del suelo como tensoactivos, para eliminar compuestos orgánicos de baja solubilidad; hidróxido sódico, para disolver la materia orgánica del suelo; solventes solubles en agua como el metanol; sustitución de cationes tóxicos por cationes no tóxicos; agentes complejantes como el EDTA; ácidos y bases, que desorben metales y algunos compuestos orgánicos y sales; y agentes reductores y oxidantes que incrementan la movilidad de los contaminantes. De esta forma, el tipo de suelo, su pH, la capacidad de intercambio catiónico, el tamaño de partícula, la permeabilidad, etc., son parámetros que determinan la eficacia de la desorción (Mulligan *et al.*, 2001a). Normalmente, los sistemas de Pump&Treat se utilizan para aguas subterráneas contaminadas con compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles, combustibles y metales (Pacific Northwest Nacional Laboratory, 1994). Dependiendo del terreno, del tipo de contaminación y de la recuperación que se quiera realizar, la extracción de agua se puede llevar a cabo mediante pozos, a los que se les acopla un sistema de

bombeo para extraer grandes caudales; drenes, que permiten una mayor superficie de contacto con la zona contaminada y que son empleados especialmente en terrenos de baja permeabilidad; y zanjas de drenaje, también utilizadas en terrenos poco permeables, con niveles freáticos poco profundos y extracción de caudales más pequeños. En cualquier caso, una vez tratada, el agua extraída puede ser parcialmente reinfiltrada en el suelo para contrarrestar efectos negativos de la extracción como la elevada bajada del nivel freático, el posible asentamiento del suelo, ecosistemas dañados por pérdida de humedad, etc. Este tratamiento es muy común pero no es el más eficiente puesto que no es aplicable en terrenos fracturados o suelos arcillosos, el agua no se descontamina totalmente para su consumo humano y presenta limitaciones como su elevado coste y tiempo de ejecución (Illangasekare and Reible, 2001).

Extracción de fase libre

Se aplica en suelos contaminados con hidrocarburos en fase libre, situados por encima del nivel freático. Normalmente se extraen mediante pozos verticales a los que fluye el contaminante, a profundidades del nivel freático superiores a 80 m, y que pueden extraer sólo la fase libre, la fase libre y agua simultáneamente, o una mezcla de ambos. Los equipos que extraen únicamente fase libre utilizan generalmente bombas de skimmer, situadas a una profundidad que se corresponda con la interfase agua-fase libre, con un filtro en su interior que facilita el paso selectivo de sustancias orgánicas en función de su densidad. Los skimmers que separan hidrocarburos ligeros funcionan con espesores de la interfase agua-fase libre muy pequeños, mientras que los skimmers utilizados para separar hidrocarburos pesados requieren un espesor mínimo de 3 cm. Los sistemas de bombeo dual extraen el agua y la fase libre separadamente mediante dos bombas diferentes situadas a distintas profundidades del pozo, de forma que la bomba que extrae el agua debe emplazarse por debajo de la interfase agua-fase libre y la bomba que extrae la fase libre por encima. La extracción de fluidos totales, que extrae una mezcla de agua y fase libre en casos de homogeneización del contaminante con el agua o de espesores muy pequeños de la fase libre en suelos poco permeables, utiliza una única instalación de bombeo, bien sumergida o bien bombas de vacío instaladas en superficie. Esta extracción requiere la posterior separación de las dos fases.

Otra técnica que permite recuperar la fase libre en zonas poco profundas o donde la construcción de pozos presenta dificultad consiste en la excavación de una zanja. Generalmente se emplaza a una cota más baja que la de la zona contaminada, a la que fluye la mezcla de agua y fase libre y donde se realiza un bombeo dual de ambas fases por separado o conjunto, que requiere su posterior separación. Esta metodología debe tener en cuenta la presencia de compuestos orgánicos volátiles susceptibles de contaminar la atmósfera, que deberían ser extraídos por aire como paso previo al bombeo.

La fase libre extraída con esta técnica puede ser recuperada como hidrocarburo y reutilizarse en refinerías o como combustible siempre y cuando tenga la calidad suficiente.

Extracción de fases densas

Algunos contaminantes como los disolventes clorados, algunos PCBs, fenantreno, naftaleno y los fenoles son más densos que el agua y se acumulan por debajo del nivel freático, en la zona de contacto con los materiales menos permeables subyacentes. Estas sustancias, poco solubles y difíciles de degradar, pueden generar plumas de contaminación que ocupan grandes volúmenes. Su extracción se realiza a través de pozos, a veces inyectando disolventes en la zona contaminada que favorezcan la circulación de los contaminantes hacia el pozo, y dependiendo del método de extracción pueden ser extraídas en solitario con bombas de skimmer, mezcladas con el agua (con la consiguiente disminución del rendimiento de la extracción), o por bombeo dual de ambas fases por separado. Como aspecto negativo, el bombeo de estos compuestos densos está asociado con elevados consumos energéticos.

Extracción con disolventes y ácidos

Este tratamiento, aplicado *ex situ*, se basa en la extracción de los contaminantes mediante la mezcla en un tanque del suelo con un disolvente orgánico como acetona, hexano, metanol, éter dimetílico y trietilamina. El disolvente orgánico arrastra los contaminantes y se separa del suelo por evaporación, y mediante la adición de nuevos disolventes o destilación los contaminantes se eliminan para que el disolvente orgánico empleado pueda ser reutilizado. A su vez, el suelo tratado se lava para arrastrar cualquier resto que pueda quedar del disolvente.

Con esta técnica se obtienen muy buenos resultados para eliminar compuestos orgánicos como PCBs, COVs, disolventes halogenados, hidrocarburos derivados del petróleo y compuestos organometálicos, aunque se debe tener en cuenta la posible toxicidad del disolvente empleado y los residuos de su posterior tratamiento para ser reutilizado.

De igual forma se utiliza el ácido clorhídrico para extraer metales pesados de suelos contaminados. El suelo, previamente tamizado para eliminar las gravas, se mezcla con el ácido y cuando finaliza el tiempo de extracción, el suelo se lava con agua para eliminar los restos de ácido y metales. La solución extractante se puede reutilizar usando agentes precipitantes de metales como el hidróxido sódico o cal. Después del tratamiento, se debe neutralizar cualquier resto de ácido en el suelo con la adición de cal o fertilizantes (USEPA, 1990a).

3.3.1.2. Lavado

El lavado de suelos es un tratamiento generalmente *ex situ* en el que el suelo excavado es previamente separado físicamente por tamizado, densidad o gravedad para eliminar las partículas de grava más gruesas, con poca capacidad de adsorción, de la fracción fina y seguidamente lavado con extractantes químicos que permitan desorber y solubilizar los contaminantes (van Benschoten *et al.*, 1997). Después del tratamiento químico, el suelo se vuelve a lavar con agua para eliminar los contaminantes y agentes extractantes residuales y se devuelve a su lugar de origen (Peters, 1999). La eficacia de esta técnica depende del grado de adsorción del contaminante, controlado por una serie de propiedades del suelo como el pH, la textura, la capacidad de intercambio catiónico, la mineralogía o el contenido en materia orgánica y otros factores como el tiempo que hace que el suelo está contaminado o la presencia de otros elementos tóxicos (Reed *et al.*, 1996).

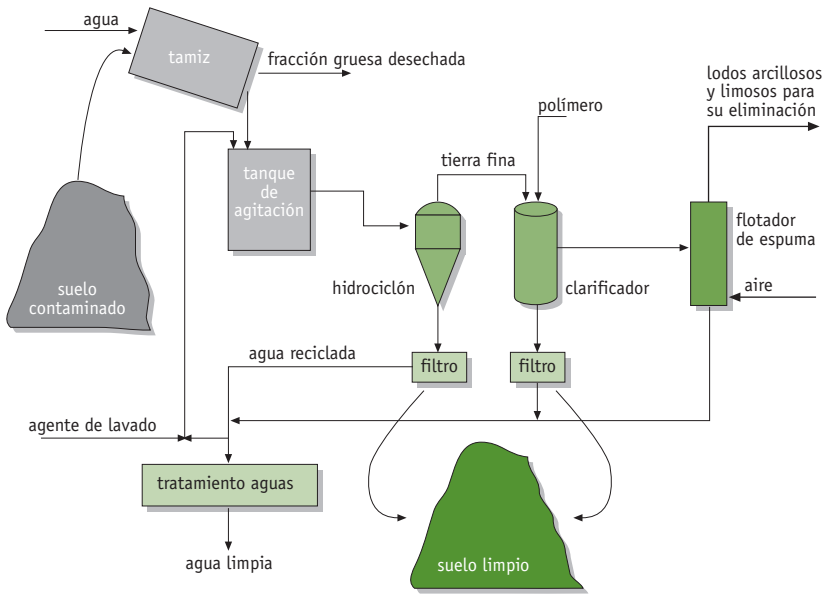


FIGURA 4. *Proceso de lavado de suelos (Adaptado del U.S. Naval Engineering Service Center).*

El lavado de suelos se utiliza fundamentalmente para suelos contaminados con compuestos orgánicos semivolátiles, hidrocarburos derivados del petróleo y sustancias inorgánicas como cianuros y metales pesados, y es menos eficaz para tratar compuestos orgánicos volátiles y pesticidas (Avogadro and Ragaini, 1994).

Las sustancias extractantes utilizadas pueden ser ácidos, bases, agentes quelantes, alcoholes, surfactantes y otros aditivos como sales (Griffiths, 1995). Se ha visto que agentes quelantes como el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), el ácido cítrico y el

ácido nitrilotriacético (NTA), y otros ácidos como el ácido clorhídrico son eficaces a la hora de eliminar Cu, Pb y Zn de suelos contaminados (Elliot and Brown, 1989; Davis and Singh, 1995; Peters, 1999; Moutsatsou *et al.*, 2006). Asimismo, los surfactantes (compuestos con una parte hidrofóbica y una parte hidrofílica de naturaleza catiónica, aniónica y biológica) son eficaces a la hora de separar los compuestos no acuosos de fase líquida del agua (Mulligan *et al.*, 2001a) y compuestos derivados del petróleo (Hayes *et al.*, 1986; Falatko, 1991; Burd and Ward, 1996).

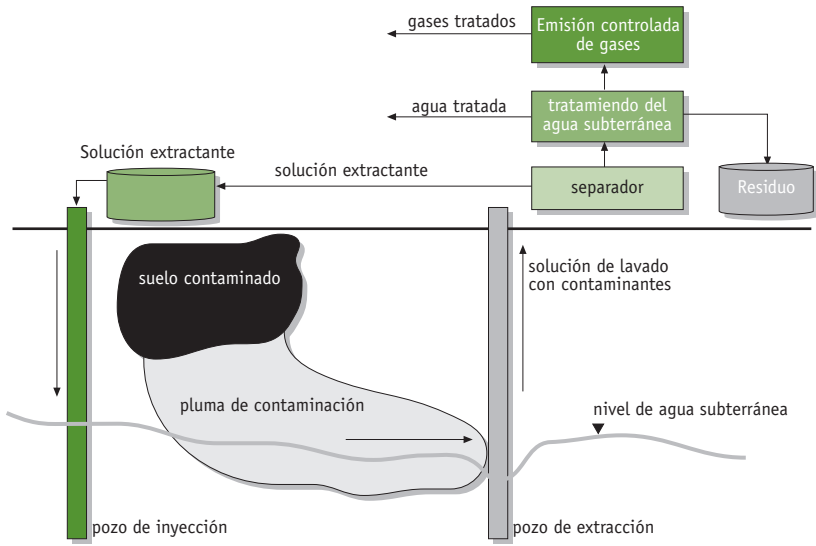


FIGURA 5. *Tratamiento in situ de flushing* (Adaptado de Mulligan *et al.*, 2001b).

3.3.1.3. Flushing

El flushing es un tratamiento *in situ* que consiste en anegar los suelos contaminados con una solución que transporte los contaminantes a una zona determinada y localizada donde puedan ser eliminados. Así, los contaminantes son extraídos del suelo haciéndole pasar agua u otras soluciones acuosas mediante un sistema de inyección o infiltración. El agua subterránea y los fluidos extractantes se capturan y bombean a la superficie utilizando pozos de extracción, donde son tratados y, en ocasiones, reciclados (FRTR, 1999c; Son *et al.*, 2003). El flushing se aplica a todo tipo de contaminantes, especialmente a compuestos inorgánicos incluidos los elementos radioactivos, y se suele combinar con otros tratamientos como la biodegradación y el pump&treat (Boulding, 1996). Asimismo, es difícil de aplicar en suelos de baja permeabilidad o ricos en elementos finos y requiere una vigilancia estrecha para impedir que los contaminantes migren en otra dirección distinta a la deseada (Johnston *et al.*, 2002).

3.3.1.4. Electrocinética

Consiste en aplicar una corriente eléctrica de baja intensidad entre electrodos introducidos *in situ* en el suelo contaminado que permite la movilización de agua, iones y partículas pequeñas cargadas. Los aniones se mueven hacia el electrodo positivo y los cationes hacia el negativo. La oxidación de agua en el ánodo genera protones, H^+ , que se mueven hacia el cátodo creando un frente ácido. Este favorece la desorción de los cationes del suelo y fuerza la puesta en disolución de contaminantes precipitados como carbonatos, hidróxidos, etc. Por otro lado, los iones OH^- generados en el cátodo por la reducción del agua provocan la precipitación de los metales (Pazos *et al.*, 2006). Durante el tratamiento, los contaminantes pueden ser transportados por electromigración (movimiento de iones hacia el electrodo de carga opuesta), electroósmosis (movimiento del agua respecto a la superficie cargada de las partículas del suelo), electrolisis (movimiento de iones como respuesta a una diferencia de potencial) y electroforesis (desplazamiento iónico en suspensión) (Acar and Alshwabkeh, 1993). Esta técnica resulta eficaz para el tratamiento de suelos de baja permeabilidad hidráulica que son difíciles de recuperar por otros medios y está especialmente indicada para metales solubles o complejados en el suelo en forma de óxidos, hidróxidos y carbonatos. Sus ventajas incluyen bajo consumo energético, un control sobre la dirección del flujo del agua y de los contaminantes disueltos y la acumulación de los contaminantes en los electrodos para su posterior eliminación (Page and Page, 2002), utilizando resinas de intercambio iónico o mediante bombeo (Smith *et al.*, 1995) o redisolviéndolos invirtiendo la polaridad durante pequeños intervalos de tiempo (Pazos *et al.*, 2006).

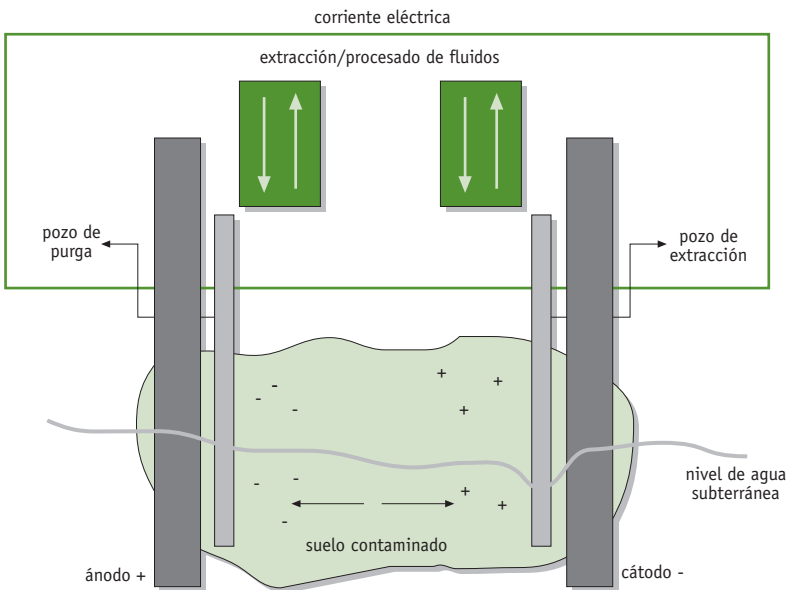


FIGURA 6. Proceso electrocinético de recuperación de suelos (Adaptado de Mulligan *et al.*, 2001a).

3.3.1.5. Adición de enmiendas

Los suelos contaminados por sales o metales pesados pueden también recuperarse *in situ* añadiéndoles sustancias orgánicas e inorgánicas y mezclándolas con los horizontes del suelo para transformar los contaminantes. Entre las estrategias de descontaminación de suelos salinos está la adición de compuestos químicos (o la utilización de agua de riego) que contengan Ca para que sustituya al Na y el empleo de residuos orgánicos (Tejada *et al.*, 2006). Está demostrado que la adición de materia orgánica a suelos salinos puede acelerar el lavado de Na, disminuir el porcentaje de sodio intercambiable y la conductividad eléctrica e incrementar la infiltración de agua, la capacidad de retención de agua, la estabilidad estructural (El-Shakweer *et al.*, 1998), la biomasa del suelo y diversas actividades enzimáticas (Liang *et al.*, 2003b; Tejada and González, 2005). Por otro lado, la adición de carbonatos, zeolitas, fosfatos, minerales de hierro, bentonitas, hidróxido cálcico, compost o levaduras también ha sido empleada a la hora de inmovilizar y reducir la biodisponibilidad de metales tóxicos como el Pb, U, As, Zn, Ni, Sr, Cu y Cd (Seaman *et al.*, 2001; Zhou and Wong, 2001; Aguilar *et al.*, 2004a; Aguilar *et al.*, 2004b; Doi *et al.*, 2004; Hartley *et al.*, 2004; Castaldi *et al.*, 2005; Raicevic *et al.*, 2006; Chen *et al.*, 2006). Los mecanismos de secuestro de metales en suelos por estas enmiendas no se conocen por completo (Hamon *et al.*, 2002; Adriano, 2001). Aunque los experimentos en campo indican la eficacia de estos tratamientos de inmovilización *in situ*, existen dudas sobre si estos mecanismos de recuperación son permanentes o reversibles en el tiempo. Si el tratamiento *in situ* induce su efecto a través de un cambio de pH, dando lugar a una mayor precipitación o adsorción, entonces una reacidificación del suelo podría aumentar de nuevo la biodisponibilidad de los metales y su toxicidad (Hamon *et al.*, 2002). Sin embargo, si las enmiendas promueven el secuestro de metales en formas no lábiles en suelo, atrapados en las estructuras de las arcillas o complejados por enlaces covalentes, entonces la inmovilización de los metales puede ser mucho más duradera (Adriano *et al.*, 2004).

3.3.1.6. Barreras permeables activas

Esta novedosa técnica desarrollada en la última década (Kalin, 2004), se basa en la instalación *in situ* de una pantalla perpendicular al flujo de la pluma de contaminación a través de la cual pasa el agua subterránea contaminada y cuyo material de relleno puede adsorber, precipitar o degradar biótica o abióticamente los contaminantes. Las barreras que con más éxito se han aplicado hasta el momento son las rellenadas con elementos metálicos de valencia cero como el hierro (Tratnyek, 1996; Kamolpornwijit *et al.*, 2003) para la degradación abiótica mediante procesos de oxidación-reducción de disolventes clorados como el tricloroetano o tetracloroetano (Vogan *et al.*, 1999; Schüth *et al.*, 2003; Gusmão *et al.*, 2004), metales traza y radioactivos (Cantrell *et al.*, 1995; Gu *et al.*, 1998; Morrison *et al.*, 2002; Wilkin and McNeil, 2003) y contaminantes inorgánicos como nitratos y sulfatos (Blowes *et al.*, 2000). Otras barreras favorecen la

actividad de los microorganismos del suelo para biodegradar compuestos orgánicos tóxicos, empleando mezclas de nutrientes y substratos (Watanabe, 1996; Barbaro and Barrer, 2000; Hunkeler *et al.*, 2002), en ocasiones combinadas con barreras hidráulicas que dirijan el flujo subterráneo (Pankow *et al.*, 1993; Devlin and Barrer, 1994). La adsorción de contaminantes se puede conseguir utilizando barreras de carbón activo o arcillas (Czurda and Haus, 2002; Ake *et al.*, 2003; Komnitsas *et al.*, 2004; Gates, 2004) y también se ha observado la precipitación de contaminantes inorgánicos como el P en medios eutrofizados (Berg *et al.*, 2004) y Pb (Mulligan *et al.*, 2001a) utilizando pantallas de calcita. Al ser una técnica de recuperación en vías de desarrollo, se requieren estudios que controlen a lo largo de un periodo de tiempo significativo la duración útil de estas pantallas y sus necesidades de mantenimiento.

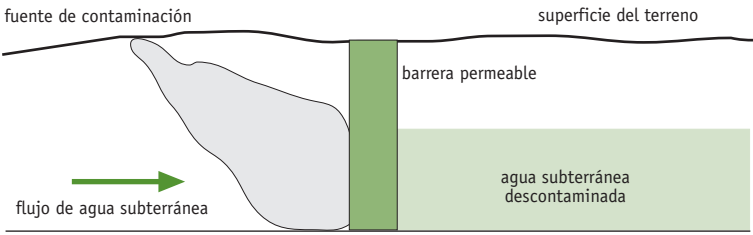


FIGURA 7. Barrera permeable activa para eliminar metales tóxicos del agua subterránea (Adaptado de Mulligan *et al.*, 2001a).

3.3.1.7. Inyección de aire comprimido

Tiene como objetivo separar los contaminantes disueltos en el agua en forma de vapor. La inyección *in situ* de aire comprimido a través de pozos volatiliza los contaminantes disueltos en el agua subterránea y provoca su desplazamiento en forma de vapor hacia la zona no saturada, promoviendo también la biodegradación al aumentar las concentraciones subsuperficiales de oxígeno (Benner *et al.*, 2002). Posteriormente, el aire contaminado que migra a la zona no saturada debe ser extraído y depurado en superficie, generalmente con filtros de carbón activo. Al igual que en el caso de la extracción de aire, esta técnica está indicada para tratar suelos y aguas subterráneas contaminadas con solventes clorados (Kaslusky and Udell, 2005), sustancias volátiles y semivolátiles de bajo peso molecular (Benner *et al.*, 2002) como xileno, benceno, tolueno, tetracloruro de carbono, tricloroetano, cloruro de metilo, etc.

Para aplicar esta técnica es necesario eliminar la fase libre antes de extraer el aire y no es operativa en acuíferos confinados, donde los contaminantes no pueden desplazarse hacia la zona no saturada. Con objeto de facilitar el movimiento del aire inyectado, el suelo debe ser suficientemente permeable y poco humectado y presenta el inconveniente de su elevado consumo energético.

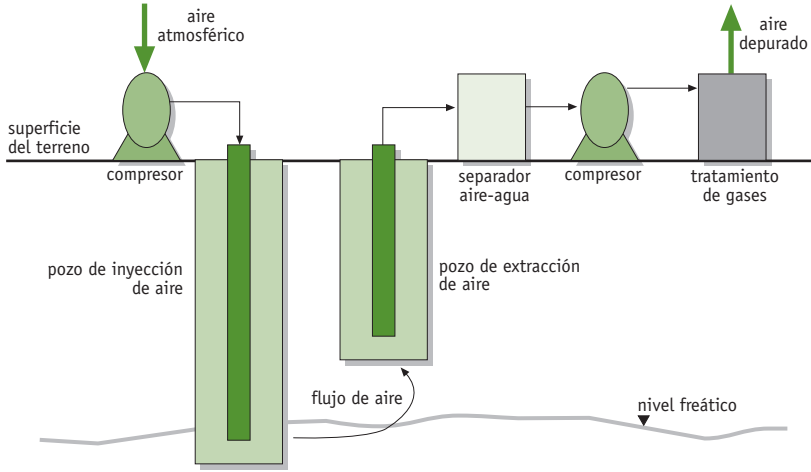


FIGURA 8. *Proceso de inyección de aire comprimido.*

3.3.1.8. Pozos de recirculación

Al igual que la inyección de aire comprimido, esta técnica separa los contaminantes orgánicos volátiles del agua subterránea en forma de vapor pero, a diferencia de la primera, en los pozos de recirculación todo este proceso se lleva a cabo en la zona saturada. Se basa en la creación de células de circulación de agua subterránea en el interior y alrededores del pozo. El aire inyectado a presión en el pozo produce la ascensión del agua y una disminución de su densidad, favoreciendo la volatilización de los compuestos orgánicos. Estos son captados por un filtro en la parte superior del pozo, desde donde el agua vuelve a circular hacia abajo por gravedad, volviendo a ser captada en la parte inferior del pozo y repitiendo de nuevo el ciclo. El aire contaminado se extrae del pozo con bombas de vacío y se trata en superficie, generalmente con filtros de carbón activo. Está indicada en suelos de textura arenosa contaminados con compuestos como el tricloroetileno, productos derivados del petróleo (benceno, tolueno, xileno y etilbenceno) y, si se realizan modificaciones en el sistema, también se puede aplicar para compuestos orgánicos no halogenados, semivolátiles, pesticidas y compuestos inorgánicos. Como en el caso de la inyección de aire comprimido, también presenta el inconveniente del elevado consumo energético (OSRTI, 2003).

3.3.1.9. Oxidación ultravioleta

La oxidación ultravioleta representa una de las tecnologías emergentes más importantes para recuperar agua subterránea contaminada. Se trata de un proceso de destrucción a través de la oxidación de los contaminantes mediante la adición de

compuestos de oxígeno muy oxidantes, como el peróxido de hidrógeno o el ozono, en conjunción con luz ultravioleta. Este tratamiento se lleva a cabo en un reactor, donde la oxidación de los contaminantes se produce por contacto directo con los oxidantes, por fotólisis ultravioleta (rompiendo enlaces químicos) y a través de la acción sinérgica de la luz ultravioleta y el ozono (Asante-Duah, 1996). Si se alcanza la mineralización completa, los productos finales de la oxidación serán agua, dióxido de carbono y sales. La principal ventaja de este proceso es que se trata de un tratamiento de descontaminación destructivo, pero presenta limitaciones. Entre otros, la elevada turbidez puede interferir en la transmisión de la luz ultravioleta, puede haber problemas con la emisión de compuestos orgánicos volátiles cuando se utiliza ozono, hay que manejar con precaución los compuestos oxidantes y los costes pueden ser mayores que en otros tratamientos por el gasto energético.

Hay un amplio espectro de contaminantes orgánicos y explosivos que son susceptibles de ser destruidos por oxidación ultravioleta, incluidos los hidrocarburos del petróleo, hidrocarburos clorados, compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles, alcoholes, cetonas, aldehidos, fenoles, éteres, pesticidas, dioxinas, PCBs, TNT, RDX y HMX (Li *et al.*, 1998; Safarzadeh-Amiri, 2001; Alaton and Balcioglu, 2002; Brillas *et al.*, 2003; Liang *et al.*, 2003a; Wu *et al.*, 2004; Tiburtius *et al.*, 2005).

3.3.2. Tratamientos biológicos

La **biorrecuperación** se define como todos aquellos tratamientos de recuperación que degradan contaminantes orgánicos o disminuyen la toxicidad de otros contaminantes inorgánicos como metales tóxicos a través de la actividad biológica natural, principalmente la de los microorganismos, mediante reacciones que forman parte de sus procesos metabólicos. Estos tratamientos utilizan bacterias, hongos y plantas para detoxificar las sustancias de riesgo para el hombre y el medio ambiente. Para que los tratamientos de biorrecuperación de suelos sean efectivos no sólo hay que tener en cuenta factores biológicos, como la existencia de poblaciones microbianas susceptibles de transformar los contaminantes, la presencia de nutrientes y oxígeno u otros aceptores de electrones alternativos, sino también factores ambientales como el tipo de suelo, la temperatura y el pH.

En la actualidad, hay un interés creciente por los métodos de recuperación biológicos ya que prometen tecnologías más sencillas, más baratas y más respetuosas con el medio ambiente que otros tratamientos en los que los contaminantes son simplemente extraídos y transportados a otros lugares. Sin embargo, la eficacia de los tratamientos de biorrecuperación está todavía en general por comprobarse. Las estrategias de biorrecuperación que funcionan en un lugar determinado no tienen por qué funcionar en otro, y los procesos de biorrecuperación que se llevan a cabo en el laboratorio puede que no tengan el mismo éxito cuando se extrapolan a los estudios de campo. En

cualquier caso, un factor limitante para la biorrecuperación es que todavía no se conocen en profundidad los mecanismos que controlan el crecimiento y la actividad de los microorganismos en ambientes contaminados. Si se dispusiera de modelos capaces de predecir la actividad de los microorganismos durante los tratamientos de biorrecuperación, se resolverían muchas de las cuestiones que hoy se desconocen y, aunque la biorrecuperación actual está todavía lejos de este objetivo, sí parece que se pueda lograr en un futuro no muy lejano. Así, los avances en los métodos de secuenciación de ADN y de análisis de expresión y función génica, además de los adelantos en el desarrollo de modelos del metabolismo microbiano, están revolucionando el estudio de la microbiología ambiental (Lovley, 2003).

3.3.2.1. Procesos in situ

La principal ventaja de los tratamientos biológicos *in situ* frente a los *ex situ* es que el suelo tratado no tiene que ser excavado ni transportado, con lo que los costes se abaratan. Sin embargo, generalmente requieren más tiempo para su desarrollo, están sujetos a la heterogeneidad de las características de los suelos y acuíferos y su eficacia es más difícil de verificar.

Biodegradación asistida

La Biodegradación es el proceso por el cual microorganismos indígenas o inoculados (bacterias y hongos) metabolizan los contaminantes orgánicos que se encuentran en suelos y/o el agua subterránea, convirtiéndolos en productos finales inocuos. En este proceso, los contaminantes orgánicos son biotransformados porque generalmente los microorganismos pueden utilizarlos para su propio crecimiento como fuente de carbono y energía y, en el caso de que no sean capaces de crecer a partir de ellos, pueden seguir transformándolos si se les aporta un sustrato de crecimiento alternativo o cosustrato. Para el crecimiento de los microorganismos es necesaria la presencia de donadores y aceptores de electrones, una fuente de carbono y nutrientes (N, P, K, S, Mg, Ca, Mn, Fe, Zn, Cu y elementos traza). El proceso más básico del metabolismo microbiano es la transferencia de electrones desde un sustrato donante hasta un sustrato aceptor. Los electrones son necesarios para oxidar (o reducir) los compuestos orgánicos, que son la fuente de carbono, a la forma química utilizada por los constituyentes celulares y para generar la energía necesaria que posibilite la síntesis y el mantenimiento de la biomasa.

Además de por compuestos naturales, los elementos requeridos para el crecimiento celular pueden ser aportados por muchos contaminantes orgánicos. La mayoría de los contaminantes orgánicos, típicamente alifáticos o aromáticos, contienen diferentes grupos funcionales (-OH, -Cl, -NH₂, -NO₂, -SO₃, etc.). Estos compuestos orgánicos, actuando como donadores de electrones, son oxidados durante el metabolismo

microbiano para proporcionar energía para el crecimiento celular y en muchos casos terminan siendo mineralizados a dióxido de carbono y agua. Algunos de los productos intermedios de esta oxidación pueden ser asimilados como fuente de carbono durante el crecimiento celular. Los grupos funcionales pueden ser utilizados como nutrientes o separados del esqueleto de carbono cuando el compuesto es oxidado o reducido. Hay tres procesos por los cuales los microorganismos pueden biodegradar compuestos orgánicos: fermentación, respiración aerobia y respiración anaerobia. Durante la fermentación, los compuestos orgánicos son degradados mediante una serie de reacciones enzimáticas que no implican una cadena de transporte de electrones y pueden actuar como donadores de electrones o como aceptores. Durante la respiración aerobia, los microorganismos utilizan el oxígeno como aceptor de electrones para la respiración microbiana. Cuando la respiración tiene lugar en condiciones anaerobias, el oxígeno es reemplazado por compuestos o elementos orgánicos o inorgánicos oxidados que pueden ser utilizados como aceptores de electrones alternativos, como el nitrato, iones metálicos (Fe(III), Mn(IV)), sulfato o dióxido de carbono. Por su parte, los compuestos orgánicos pueden ser metabolizados a metano, dióxido de carbono e hidrógeno. La biodegradación aerobia presenta las ventajas de que los organismos aerobios crecen más rápido que los anaerobios y pueden mantener tasas de degradación más elevadas pero requiere un constante suministro de oxígeno que en frecuentes ocasiones puede limitar el proceso de biodegradación.

Cuando la biodegradación no se puede llevar a cabo de forma natural porque los microorganismos no disponen de los elementos esenciales para ello en la zona contaminada, se requiere la intervención de actuaciones ingenieriles encaminadas a estimular la actividad microbiológica. Así, la biodegradación asistida acelera las reacciones de biodegradación facilitando el crecimiento microbiano y optimizando las condiciones medioambientales de la zona donde los microorganismos deben llevar a cabo su función de descontaminación. Para que esta aproximación funcione, el contaminante no debe ser recalcitrante, es decir, los microorganismos deben tener la capacidad genética y fisiológica suficiente como para degradar la sustancia. Fundamentalmente, la estimulación de la actividad microbiana natural (bioestimulación) se realiza mediante el control de parámetros como el potencial redox y las condiciones de humedad, y la adición de oxígeno u otros aceptores de electrones (como nitrato o sulfato) y nutrientes tales como el nitrógeno y el fósforo. No obstante, la adición de nitrógeno y fósforo no es estrictamente necesaria porque suele haber elevadas concentraciones de amonio en la mayoría de los suelos contaminados y el reciclado de fósforo entre suelo, agua y bacterias suele ser suficiente para soportar una limitada actividad microbiana (Tiedje, 1988; Alexander, 1994). Cuando se estimula artificialmente la biodegradación *in situ* cerca de la superficie, se utilizan galerías de inyección que permitan la infiltración en los suelos de agua enmendada con donadores de electrones y/o nutrientes. Cuando la contaminación es más profunda, se emplean sistemas de inyección a través de pozos (Bouwer *et al.*, 1998). Algunos sistemas de biodegradación *in situ* utilizan la acción combinada de pozos de inyección y extracción para controlar el

flujo de aceptores de electrones y nutrientes y para aislar hidráulicamente la zona contaminada. En otros casos, el agua contaminada extraída es tratada en biorreactores situados en superficie y seguidamente enmendada y reinyectada de nuevo (Lee *et al.*, 1988; Bouwer, 1992; National Research Council, 1993). También se pueden crear zonas de reacción biológica adicionando aceptores y donadores de electrones y/o nutrientes para estimular la biodegradación. Por ejemplo, la eliminación de nitrato del agua subterránea mediante la inyección periódica de un compuesto orgánico biodegradable (Gillham and Burris, 1992), como hidrocarburos aromáticos (Hutchins *et al.*, 1991), que actúa como donador de electrones para estimular la actividad de bacterias desnitrificantes que convierten el nitrato en gas nitrógeno.

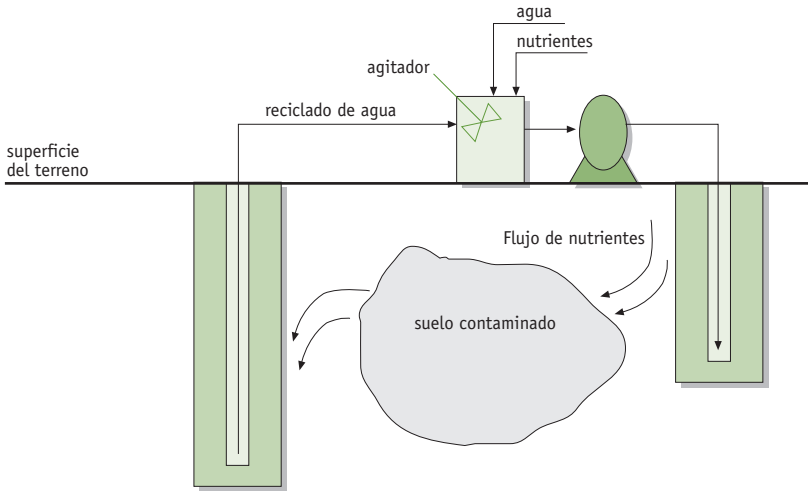


FIGURA 9. Esquema de biorrecuperación asistida.

En la literatura se pueden encontrar numerosos estudios de biodegradación de compuestos orgánicos tóxicos. Así, a modo de ejemplo, hay diversos trabajos que muestran la biodegradación aerobia (Kästner *et al.*, 1994; Bastiaens *et al.*, 2000; Johnsen *et al.*, 2002; Potin *et al.*, 2004) y anaerobia (McNally *et al.*, 1998; Jonhson and Ghosh, 1998; Rockne *et al.*, 2000) de hidrocarburos aromáticos policíclicos en suelos; la biodegradación de clorofenoles y derivados fenólicos utilizados como herbicidas y pesticidas (Kao *et al.*, 2004; Baggi *et al.*, 2004; Nieman *et al.*, 2005; Mahmood *et al.*, 2005; Shibata *et al.*, 2006); la biodegradación de benceno mediante diferentes procesos terminales de aceptación de electrones, incluidas la reducción de Fe(III) (Lovley *et al.*, 1994; Anderson and Lovley, 1999), la reducción de sulfato (Anderson and Lovley, 2000) y la metanogénesis (Weiner and Lovley, 1998); o la biodegradación de otros hidrocarburos monoaromáticos como el tolueno, etilbenceno y xileno por bacterias (Jahn *et al.*, 2005; Villatoro-Monzón *et al.*, 2003; Attaway and Schmidt, 2002) y hongos del suelo (Prenafeta-Boldu *et al.*, 2002; Prenafeta-Boldu *et al.*, 2004; Nikolova and Nenov, 2005).

En el caso de que las poblaciones microbianas indígenas no sean capaces de biodegradar los compuestos orgánicos tóxicos, se pueden adicionar al suelo microorganismos específicos que sí lo lleven a cabo, un proceso conocido como bioaumentación. El bioaumentación incluye la estimulación *ex situ* de las poblaciones microbianas indígenas y su posterior reinyección en la zona contaminada, la adición de microorganismos no indígenas al suelo que sean capaces de biodegradar o cometabolizar los compuestos contaminantes y la adición de microorganismos modificados genéticamente con genes catabólicos adicionales específicos para degradar (Scow and Hicks, 2005). Un obstáculo en el diseño de organismos modificados genéticamente (OMG) son los problemas burocráticos a la hora de obtener permisos para utilizarlos en el medio ambiente, más que las limitaciones a la hora de realizar las modificaciones genéticas (Romantschuk *et al.*, 2000). Los OMGs han sido diseñados, entre otros, para monitorizar la presencia de bacterias no indígenas colocándoles biomarcadores (Jansson *et al.*, 2000), para medir la biodisponibilidad de los contaminantes mediante biosensores (Calfie *et al.*, 1994; Jansson *et al.*, 2000) y para degradar contaminantes como PCBs (Brazil *et al.*, 1995, Kumararu *et al.*, 1998), hidrocarburos aromáticos policíclicos (Laurie and Lloyd-Jones, 1999), cloroaromáticos (Mars *et al.*, 1997), explosivos (Duque *et al.*, 1993) y otros contaminantes orgánicos (Pieper and Reineke, 2000). Para eliminar los riesgos asociados con el uso y actividad de los OMGs en el medio ambiente, algunos autores han diseñado incluso estrategias de muerte celular para programar estos organismos a que se suiciden después de realizar la descontaminación (Ronchel *et al.*, 1998; Pandey *et al.*, 2005). En cualquier caso, el uso en biodegradación de microorganismos modificados genéticamente es un amplio campo todavía por explorar y aún no está siendo utilizado en ensayos de biorrecuperación *in situ* a gran escala.

Recientemente, el uso conjunto de la biodegradación y otras técnicas de recuperación de suelos está abriendo nuevos campos de aplicación. Así, la *Bioelectrocinética* es una técnica que trata de mejorar la biodegradación *in situ* aplicando la electrocinética al tratamiento de biorrecuperación. Consiste en favorecer la entrada en contacto del contaminante orgánico con las bacterias degradadoras (Luo *et al.*, 2006) o en introducir aditivos que potencien la biodegradación como nutrientes, donadores y aceptores de electrones, agentes quelantes, etc., (Acar *et al.*, 1997; Saichek and Reddy, 2003; Luo *et al.*, 2004), mientras que se aplica una corriente eléctrica *in situ* en el suelo contaminado.

Biotransformación de metales

Los microorganismos están íntimamente relacionados con la biogeoquímica de los metales a través de una serie de procesos que determinan su movilidad y biodisponibilidad (Gadd, 2004). La interacción entre microorganismos y metales se puede examinar desde dos puntos de vista (Alexander, 1994): a) la influencia de los metales sobre la población microbiana y sus funciones; y b) la influencia y el papel que juegan los microorganismos en la transformación de los metales. Hay un elevado

número de investigaciones que han estudiado los efectos tóxicos de los metales sobre la población microbiana y sus funciones, los factores medioambientales que afectan a la toxicidad y los mecanismos implicados en la resistencia a metales en distintos microorganismos (Baath, 1989; McGrath, 1994). En este sentido, el bioaumentación se perfila como un instrumento eficaz a la hora de proteger en los suelos a las comunidades bacterianas indígenas de los efectos tóxicos de los metales pesados, mediante la inoculación de bacterias que muestren elevada resistencia a la toxicidad metálica (Stephen *et al.*, 1999).

Al contrario que los compuestos orgánicos tóxicos, los microorganismos no pueden degradar ni destruir metales o cualquier otro compuesto inorgánico, pero sí pueden controlar su especiación y transformación a formas más o menos tóxicas mediante mecanismos de oxidación, reducción, metilación, dimetilación, formación de complejos, biosorción y acumulación intracelular (Alexander, 1994). En consecuencia, estos procesos controlan la movilización o inmovilización de metales en suelos y pueden ser utilizados para realizar tratamientos de biorrecuperación.

Los microorganismos pueden movilizar metales a través de lavado, quelación por metabolitos microbianos y sideróforos, transformaciones redox, metilación y consecuente volatilización. Dichos procesos pueden dar lugar a la disolución de compuestos metálicos insolubles y minerales, incluidos óxidos, fosfatos, sulfuros y menas metálicas, y a la desorción de los metales de arcillas o materia orgánica del suelo (Gadd, 2004). Así, determinadas bacterias oxidantes de hierro y/o azufre (*Thiobacillus thiooxidans*, *Thiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*) obtienen energía a través de la oxidación del hierro ferroso y compuestos reducidos de azufre, acidificando los suelos como consecuencia de la producción de ácido sulfúrico y consecuentemente solubilizando sulfuros metálicos y otros compuestos metálicos (Bosecker, 1997; Schippers and Sand, 1999) que pueden ser eliminados de los suelos por lixiviado (Sreekrishnan and Tyagi, 1994). Por otro lado, hay bacterias y hongos que pueden mediar en la metilación y volatilización de Se (Thompson-Eagle and Frankenberger, 1992) y As (Tamaki and Frankenberger, 1992). La mayoría de los compuestos metálicos volátiles son más tóxicos que sus compuestos inorgánicos puesto que los derivados orgánicos son lipofílicos y por tanto más activos biológicamente. Sin embargo, el Se y el As son excepciones y sus formas inorgánicas no metiladas son menos tóxicas que los derivados metilados (Michalke *et al.*, 2000). Existen microorganismos que movilizan metales, metaloides y compuestos organometálicos a través de procesos de reducción. Por ejemplo, la solubilidad de los metales se incrementa mediante la reducción microbiana anaerobia de Fe(III) a Fe(II) y de Mn(IV) a Mn(II) (Lovley and Coates, 1997; Lovley, 2000), y la reducción de As(V) a As(III), ya sea mediante reducción microbiana directa por bacterias reductoras de Fe(III) o por procesos indirectos asociados con la reducción microbiana de óxidos de Fe(III), puede ser un mecanismo importante de liberación de arsénico en sedimentos (Islam *et al.*, 2004). De igual forma, la reducción biológica de Hg(II) a Hg(0), este último menos tóxico y volátil, tiene como resultado la eliminación del mercurio en la atmósfera por

volatilización (Chang and Law, 1998; Nakamura *et al.*, 1999) y aunque la movilización del mercurio de esta forma puede resolver problemas locales de contaminación, existe cierta preocupación por que este mecanismo pueda contribuir a la contaminación atmosférica global (Valls and de Lorenzo, 2002).

La inmovilización microbiana de metales en suelos se lleva a cabo fundamentalmente a través de los procesos de biosorción y acumulación intracelular, y precipitación. El término de biosorción se utiliza para describir la acumulación pasiva de metales y elementos radioactivos, solubles e insolubles, por materiales biológicos mediante mecanismos de intercambio iónico, adsorción y microprecipitación (Schiewer and Volesky, 2000). Además, la biosorción también puede proporcionar núcleos de cristalización para la formación de minerales estables (Southam, 2000; McLean *et al.*, 2002). Actualmente, los biosorbentes incluyen tanto a la biomasa inactiva como a células activas y biopolímeros (Gadd, 2000a; Gutnick and Bach, 2000) y su tratamiento se suele realizar en biorreactores. Las ventajas de utilizar biomasa activa son que se renueva a sí misma, que el transporte intracelular puede dar lugar a una mayor capacidad acumuladora de metales y que los productos metabólicos excretados pueden contribuir asimismo a la eliminación de los metales. No obstante, el uso de biomasa inactiva evita problemas de toxicidad, es más barato que el uso de la biomasa activa, su biosorción suele ser más rápida porque se realiza en la superficie de las membranas celulares y no implica transporte dentro de la célula y la recuperación de los metales adsorbidos es sencilla y no destructiva, mientras que la recuperación de los metales acumulados dentro de células vivas sólo se puede realizar en muchas ocasiones cuando la célula es destruida (Schiewer and Volesky, 2000). La eficacia de los mecanismos de biosorción depende de la concentración de los metales, de la temperatura, el pH y la presencia de otros cationes y aniones. Los organismos biológicos utilizados como biosorbentes son principalmente bacterias, hongos y algas, y los ligandos químicos implicados en el secuestro de metales incluyen grupos hidroxilos, carbonilos, carboxilos, aminas, amidas, sulfhidrilos, tioéteres y fosfatos. Asimismo, estos microorganismos pueden producir una serie de compuestos tales como polisacáridos, ácidos fúlvicos y húmicos o polímeros extracelulares que secuestran metales como el Cr, Ni, Mo, Cd, Cu, Co y Zn (Beech and Cheung, 1995; White and Gadd, 1998; Bridge *et al.*, 1999; Sayer and Gadd, 2001).

Los microorganismos también pueden inmovilizar metales pesados a través su capacidad para reducir estos elementos a un estado redox más bajo, generando especies metálicas menos bioactivas y con claras aplicaciones en biorrecuperación. En este proceso, los microorganismos utilizan los metales como aceptores de electrones y acoplan su reducción a la oxidación de ácidos orgánicos, alcoholes, H₂ o compuestos aromáticos (Lovley, 1993), con lo que este proceso también puede contribuir a la biodegradación de compuestos orgánicos tóxicos. La precipitación microbiológica de metales puede ser tanto el resultado de la reducción disimilatoria microbiana, en la que la forma metálica resultante termina en el medio extracelular, como la consecuencia secundaria de procesos metabólicos no relacionados con el metal en cuestión. Por ejemplo, el Tc(VII) puede ser reducido a su forma insoluble Tc(IV) directamente por

Geobacter sulfurreducens o bien acoplado a la oxidación de Fe(II) anteriormente biorreducido (Lloyd *et al.*, 2000). Hay diversos organismos que pueden llevar a cabo la reducción disimilatoria de metales como el uranio, vanadio, selenio, cromo, tecnecio, molibdeno, cobre, oro, mercurio o plata (Lovley, 1993; Wildung *et al.*, 2000; Lovley and Coates, 2000; Wang, 2000; Kashefi *et al.*, 2001; Liu *et al.*, 2002). *Geobacter metallireducens*, una de las bacterias pertenecientes a la familia *Geobacteraceae*, considerados los microorganismos reductores metálicos disimilatorios más abundantes en la subsuperficie, es capaz de conservar energía a partir de la reducción de U(VI) a U(IV) (Lovley *et al.*, 1991) y de V(V) a V(IV) (Ortiz-Bernad *et al.*, 2004a) y se ha comprobado que la estimulación de la actividad de *Geobacteraceae* en la subsuperficie mediante la adición de un donador de electrones como el acetato induce la precipitación de estos metales en sedimentos contaminados *in situ* (Anderson *et al.*, 2003; Ortiz-Bernad *et al.*, 2004a, 2004b; Vrionis *et al.*, 2005). Diversas bacterias reductoras de sulfato, como *Desulfovibrio* sp., también son eficaces a la hora de reducir metales tóxicos en suelos como U(VI), Cr(VI), Tc(VII), Se(IV) (Lovley and Phillips, 1992; Lloyd *et al.*, 1999; Smith and Gadd, 2000; De Luca *et al.*, 2001; Lloyd *et al.*, 2001) y de inmovilizarlos *in situ* en materiales residuales contaminados (Uhrie *et al.*, 1996). Por otro lado, determinadas bacterias pueden oxidar el arsénico a arseniato, que es fuertemente retenido por compuestos inorgánicos del suelo como los óxidos minerales, con lo que la oxidación microbiana de arsénico tiene como resultado en este caso su inmovilización (Cullen and Reimer, 1989; Santini *et al.*, 2000). La reducción indirecta a través de la formación de sulfuros y fosfatos metálicos es otro de los mecanismos que han suscitado un gran interés en la biotecnología de la precipitación de metales en suelos. Las bacterias anaerobias reductoras de sulfato dan lugar a la formación de sulfuros que inmovilizan metales como el Zn (Labrenz *et al.*, 2000), el Cd (White and Gadd, 1998) o el Cu (White and Gadd, 2000), y han sido utilizadas con éxito en el tratamiento de aguas y lixiviados en biorreactores y estudios piloto en laboratorio (Gadd, 2000b). De igual forma, la precipitación biológica de metales se puede llevar a cabo con la liberación de fosfato inorgánico a partir de una molécula orgánica donadora de fosfato, por ejemplo el glicerol-2-fosfato. De esta forma, los metales o elementos radioactivos precipitan como fosfatos sobre la biomasa. La mayoría de estudios relacionados con la precipitación en forma de fosfatos se ha realizado con la bacteria *Citrobacter*, aislada de un suelo contaminado con metales, que posee potencial para ser utilizada en tratamientos de biorrecuperación ya que puede acumular elevadas concentraciones de uranio, níquel y zirconio mediante la formación de fosfatos metálicos muy insolubles (Basnakova *et al.*, 1998; Basnakova and Macaskie, 1999; Macaskie *et al.*, 2000). Asimismo, determinados hongos producen oxalato cálcico, que controla la disponibilidad de fosfato, y otros oxalatos metálicos capaces de secuestrar diferentes metales como Cd, Co, Cu, Mn, Sr y Zn (White *et al.*, 1997; Gadd, 1999; Sayer *et al.*, 1999).

Las perspectivas futuras en la biotransformación de metales con aplicación en biorrecuperación incluyen el avance en ingeniería genética y la adaptación de las

metodologías actuales a los problemas de contaminación reales a gran escala (Valls and Lorenzo, 2002). Recientemente, se ha empleado la modificación genética de bacterias para promover la inmovilización *in situ* a través de biosorción de metales pesados, como el Cd (Valls *et al.*, 2000), en suelos moderadamente contaminados que podrían volver a ser utilizados con fines agrícolas, y se está explorando el biotratamiento conjunto de metales y compuestos orgánicos tóxicos (Thomas *et al.*, 1998; Chirwa and Wang, 2000; Brim *et al.*, 2000), contaminantes que frecuentemente coexisten en suelos.

Fitorrecuperación

La Fitorrecuperación es una técnica emergente que utiliza la capacidad de ciertas especies vegetales para sobrevivir en ambientes contaminados con metales pesados y sustancias orgánicas y a la vez extraer, acumular, inmovilizar o transformar estos contaminantes del suelo. Las plantas utilizadas en la fitorrecuperación presentan mecanismos constitutivos y adaptados para tolerar o acumular un elevado contenido de metales en su rizosfera y en sus tejidos. El éxito de este tratamiento está controlado por la selección de las especies vegetales adecuadas para recuperar un suelo determinado, así como de la cuidada selección de enmiendas (materia orgánica, agentes quelantes, cal, etc.) que permitan mejorar las propiedades del suelo y fomenten la supervivencia y el crecimiento de las plantas (Clemente *et al.*, 2005).

La fitorrecuperación es un tratamiento natural, limpio y económico, alternativo a otros procesos físicos y químicos más invasivos. De acuerdo con Wenzel *et al.* (1999), se pueden distinguir cinco procesos básicos de *contención* (fitoestabilización o fitoinmovilización) o *eliminación* (fitoextracción, fitodegradación, fitovolatilización y rizofiltración) de contaminantes por los que las plantas pueden ser empleadas en la recuperación de suelos y aguas contaminadas:

- I. La *Fitoestabilización* consiste en la reducción de la biodisponibilidad de los contaminantes mediante la revegetación con especies vegetales tolerantes a la toxicidad que inactiven los contaminantes para reducir el riesgo para el medio ambiente y la salud humana e implica una mejora mecánica de las propiedades físicas del suelo y su protección frente a la erosión y el transporte de contaminantes. Por su parte, la *Fitoinmovilización* provoca la inmovilización y reducción de la biodisponibilidad de los contaminantes mediante la producción de compuestos químicos en la interfaz suelo-raíz que inactiven las sustancias tóxicas, ya sea por procesos de absorción/adsorción o precipitación.
- II. La *Fitoextracción*, también llamada fitoacumulación, emplea la capacidad de las plantas para extraer el contaminante, principalmente metales, y acumularlo en sus raíces, tallos u hojas. Una vez terminado el proceso, las plantas son retiradas junto con el contaminante y destruidas o recicladas.

III. La *Fitodegradación* consiste en la degradación de los contaminantes por la acción de las plantas y de los microorganismos asociados a ellas. Los contaminantes son metabolizados dentro de los tejidos vegetales y las plantas producen enzimas, como la dehalogenasa y la oxigenasa, que ayudan a catalizar la degradación. En el caso de la *Rizodegradación* o *Rizorreuperación*, la degradación tiene lugar alrededor de las raíces de las plantas en contribución con las poblaciones rizomicrobianas. Las raíces liberan sustancias naturales que suministran nutrientes a los microorganismos asociados como bacterias, levaduras y hongos, estimulando su actividad biológica.

IV. La *Fitovolatilización*, en la que la planta da lugar a la volatilización de los contaminantes del suelo.

V. La *Rizofiltración*, que produce la absorción de metales en aguas contaminadas a través de las raíces de las plantas.

La fitorrecuperación ha sido ampliamente utilizada para recuperar suelos contaminados con metales pesados. Los primeros bioacumuladores de metales registrados pertenecen al género *Thlaspi* (*T. caerulescens*, *T. rotundifolium* y *T. praecox*) (Brown *et al.*, 1994; Wenzel and Jockwer, 1999; Walker and Bernal, 2004; Vogel-Miku *et al.*, 2005) aunque en la actualidad se están utilizando un número importante de otras especies que son capaces de extraer Zn, Pb, As, Cd, Cu, etc. (*Brassica juncea*, *Elsholtzia splendens*, *Hemidesmus indicus*, *Phragmites australis*, etc.) (Ali *et al.*, 2004; Clemente *et al.*, 2005; Sekhar *et al.*, 2005; Chen *et al.*, 2006; Wu *et al.*, 2006). La rizorreuperación se ha empleado en la degradación de herbicidas y pesticidas (Hoagland *et al.*, 1994; Zablotowicz *et al.*, 1994; Jacobsen, 1997), TCE (Walton and Anderson, 1990; Yee *et al.*, 1998), PAHs (Radwan *et al.*, 1995), PCBs (Brazil *et al.*, 1995) y otros compuestos orgánicos tóxicos (Liste and Alexander, 2000; Ronchel and Ramos, 2001). La fitoextracción puede potenciarse mediante la complejación de los metales con agentes quelantes como el EDTA (Wenzel *et al.*, 2003), pero esta práctica requiere un minucioso control de lixiviados que aconseja el método de fitoextracción natural. Asimismo, se ha visto que la fitovolatilización se puede utilizar para recuperar suelos contaminados con metales que forman compuestos volátiles como el Hg (Meagher and Rugh, 1996; Rugh *et al.*, 1996) y Se (Terry, 1995, 1996). La fitorrecuperación también se ha empleado para tratar pesticidas, solventes, explosivos, hidrocarburos aromáticos policíclicos y crudo (Nedunuri *et al.*, 2000; Esteve-Núñez *et al.*, 2001; Williams, 2002; Newman and Reynolds, 2004; Embrick *et al.*, 2005; Liste and Prutz, 2006; Mueller and Shann, 2006). Al igual que en los procesos de biodegradación, la modificación genética de plantas utilizadas en fitorrecuperación también puede mejorar los mecanismos de descontaminación, tanto de compuestos inorgánicos (Gleba *et al.*, 1999; Bizily *et al.*, 2000; Iimura *et al.*, 2002) como orgánicos (Doty *et al.*, 2000; Shimizu *et al.*, 2002).

La fitorrecuperación es un procedimiento que no perturba en gran medida el suelo o el paisaje, de bajo coste y fácil aplicación, aunque presenta inconvenientes como que es

un proceso lento, está limitado a suelos poco profundos, en ocasiones las elevadas concentraciones de contaminantes pueden ser tóxicas para las plantas y requiere una buena gestión de la biomasa resultante para impedir que los contaminantes entren en la cadena trófica.

Bioventing

El *bioventing* es una técnica *in situ* de recuperación biológica que implica la inyección a través de pozos de aire (u oxígeno) y, si es necesario, también de nutrientes para estimular la actividad microbiana biodegradadora (Mihopoulos *et al.*, 2001). Este tratamiento utiliza los microorganismos indígenas para biodegradar compuestos orgánicos adsorbidos en los suelos de la zona no saturada, al contrario que el proceso de *biosparging* que realiza lo mismo pero en la zona saturada. El *bioventing* es parecido a la extracción de vapor del suelo pero, a diferencia de este último, trata de potenciar lo más posible la biodegradación y minimizar la volatilización de los contaminantes. Cualquier sustancia biodegradable aeróbicamente es susceptible de ser tratada con *bioventing*. En particular, esta técnica, al igual que el *biosparging*, está especialmente indicada para hidrocarburos del petróleo (Kampbell and Wilson, 1991; Balba *et al.*, 1998; Malina *et al.*, 1999; Österreicher-Cunha *et al.*, 2004), en especial de peso mediano porque los ligeros tienden a volatilizarse rápidamente y se tratan mejor con la extracción de vapor, mientras que los hidrocarburos más pesados tardan más en biodegradarse. No obstante, también ha sido aplicada con éxito para biodegradar explosivos como el DDT y el DNT en condiciones anaerobias utilizando hidrógeno como donador de electrones (Shah *et al.*, 2001). Los dos factores que fundamentalmente controlan el funcionamiento de este sistema son la permeabilidad del suelo, que facilita el transporte de oxígeno, y la biodegradabilidad del compuesto orgánico, que determina la velocidad y grado de la degradación.

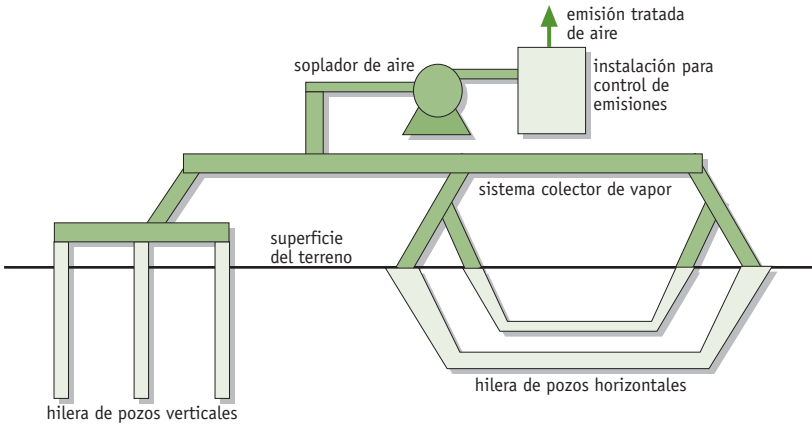


FIGURA 10. *Proceso de bioventing* (Adaptado de Khan *et al.*, 2004).

3.3.2.2. Procesos ex situ

Landfarming

Se trata de un tratamiento de recuperación biológica practicado en todo el mundo desde hace un siglo, que reduce la concentración de hidrocarburos del petróleo de peso mediano que no pueden ser eliminados por evaporación pero que sí pueden ser degradados por microorganismos. Generalmente, el suelo se excava y se extiende en una delgada capa (no más de 1,5 m) sobre la superficie del lugar donde se está realizando la recuperación y se estimula la actividad microbiana aeróbica mediante aireación y/o adición de nutrientes, minerales y agua (USEPA, 1998b; Hejazi, 2002). La aireación se consigue a través de labranza o arado del terreno. Es frecuente la adición de bacterias alóctonas degradadoras de hidrocarburos para acelerar el proceso y la estimulación de la actividad de los microorganismos incrementa la degradación de los productos de petróleo adsorbidos (Riser-Roberts, 1998). Este tratamiento ha sido aplicado con resultados prometedores en estudios piloto para degradar el explosivo TNT (Widrig *et al.*, 1997) pero, dado que el TNT y sus derivados son solubles, su aplicación *in situ* requeriría un estricto control hidráulico del agua infiltrada. Este proceso requiere que el suelo esté bien mezclado para aumentar la superficie de contacto entre los compuestos orgánicos y los microorganismos, y suficientemente oxigenado para que se produzca la biodegradación aeróbica, pudiendo añadirse nuevos aportes de suelo con hidrocarburos para su degradación y el mantenimiento de la actividad biológica. Este tratamiento presenta una serie de limitaciones, generalmente relacionadas con parámetros que puedan decelerar la actividad biológica durante la biodegradación, aunque es relativamente poco costoso en comparación con otras medidas de recuperación.

Biopilas

Este tratamiento se utiliza especialmente para biodegradar compuestos del petróleo. Para ello, los suelos contaminados con estos compuestos orgánicos son apilados en montones o pilas sucesivas y se estimula la actividad microbiana aerobia mediante aireación y adición de nutrientes, minerales y agua, obteniendo la degradación a través de la respiración microbiana. Las biopilas son similares al sistema de landfarming pero en este caso, la aireación del material no se consigue arando el terreno sino forzando la circulación de aire mediante su inyección o extracción a través de conductos perforados emplazados dentro de la pila de material. Estas pilas se suelen cubrir para prevenir la escorrentía, la evaporación y la volatilización y para promover el calentamiento por el sol. El periodo de tratamiento de esta tecnología biológica es corto, puede durar desde unas pocas semanas a unos pocos meses y además de para compuestos del petróleo, también se puede utilizar para compuestos orgánicos volátiles halogenados y no halogenados, compuestos orgánicos semivolátiles y pesticidas (FRTR, 1999d; Mohn *et al.*, 2001; Li *et al.*, 2004; Plaza *et al.*, 2005). Como

en otros tratamientos, la aplicación adecuada de esta técnica está controlada por las propiedades físicas de los suelos contaminados, de forma que los suelos más permeables permitirán una mejor circulación del aire, el agua y los nutrientes.

Compostaje

El compostaje es un proceso biológico que consiste nuevamente en estimular la actividad biodegradadora, aerobia y anaerobia, de microorganismos indígenas bajo condiciones termofílicas (12-18°C) que permita transformar compuestos orgánicos tóxicos en sustancias inocuas (USEPA, 1996). Para ello, los suelos contaminados son excavados y mezclados con residuos animales y vegetales como abonos, estiércol, paja, trozos de madera, etc, que proporcionan una porosidad óptima y un balance adecuado de carbono y nitrógeno. El calor generado metabólicamente con este proceso es atrapado dentro de la matriz del compost, lo que da lugar a la elevación de la temperatura característica del compostaje (Williams *et al.*, 1992). Una vez que se ha realizado la descomposición microbiana, se produce un efecto de enfriamiento debido al descenso de la actividad microbiana cuando todo el carbono orgánico presente ha sido utilizado (Fogarty and Tuovinen, 1991). La eficacia del proceso biodegradador se consigue controlando parámetros como el contenido en oxígeno, humedad y temperatura. Este tratamiento se puede realizar sobre el terreno, con el material contaminado apilado y aireado con bombas de vacío, o en reactores. El compostaje termofílico aeróbico se ha visto que es eficaz para reducir la concentración de explosivos (TNT, RDX y HMX) (Williams *et al.*, 1992; Breitung *et al.*, 1996; Esteve-Núñez *et al.*, 2001; Thorn and Kennedy, 2002), hidrocarburos aromáticos policíclicos (Matteau and Ramsay, 1997; Joyce *et al.*, 1998), hidrocarburos del petróleo (Al-Daher *et al.*, 1998), clorofenoles (Valo and Salkinoja-Salonen 1986; Laine and Jørgensen, 1997) y pesticidas (Michel *et al.*, 1995).

Lodos biológicos

Es otro tratamiento de biodegradación en el que el suelo contaminado es excavado, tamizado para eliminar los elementos gruesos y mezclado con agua y otros aditivos en un biorreactor controlado. La mezcla del lodo resultante mantiene a los sólidos en suspensión y a los microorganismos biodegradadores en contacto con los contaminantes. En estos biorreactores se controlan parámetros que pueden limitar el crecimiento microbiano en la naturaleza como la disponibilidad de substratos, nutrientes y oxígeno, la temperatura, el pH y la humedad. Asimismo, el proceso de mezcla facilita la homogeneidad del material contaminado para evitar la concentración de los contaminantes en bolsas. Además de procesos de biodegradación, también pueden actuar mecanismos de adsorción/desorción, disolución/precipitación, intercambio iónico, complejación, transferencia de oxígeno, volatilización y reducción del tamaño de partícula (Christodoulatos and Koutsospyros, 1998). Las tasas de

biodegradación dentro de estos biorreactores son rápidas, a veces de menos de un mes (RAAG, 2000). Se suelen añadir oxígeno y nutrientes, así como ácidos o álcalis para controlar el pH y microorganismos no indígenas si la población autóctona no es suficientemente activa. Cuando termina el proceso, el lodo es desecado mediante filtros, lechos secantes o centrifugas y el suelo tratado es eliminado (Zhang *et al.*, 2001). Este sistema ha resultado satisfactorio para recuperar suelos contaminados con explosivos (Funk *et al.*, 1993, 1995; Achtnich *et al.*, 1999; Bruns-Nagel *et al.*, 2000), hidrocarburos del petróleo, petroquímicos, solventes, pesticidas, etc., y se usan principalmente para tratar compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles no halogenados. El uso de biorreactores está más favorecido que los tratamientos biológicos *in situ* para suelos heterogéneos, de baja permeabilidad, o cuando se requieren eliminaciones más rápidas de los contaminantes (USEPA, 1990b).

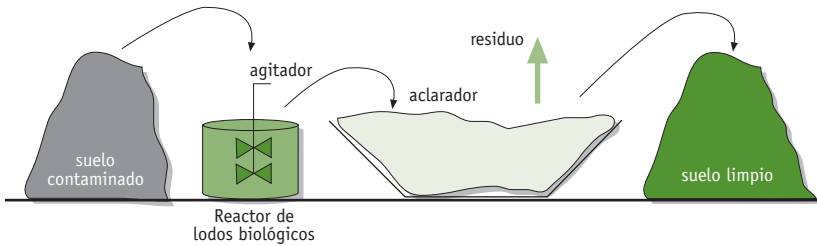


FIGURA 11. Esquema del sistema de biorrecuperación mediante lodos biológicos (Adaptado de la U.S. Environmental Protection Agency).

3.3.3. Tratamientos térmicos

3.3.3.1. Incineración

Se trata de un tratamiento *ex situ* en el que los contaminantes son destruidos mediante el suministro de calor. El suelo se somete a elevadas temperaturas, alrededor de los 1000°C, con el fin de oxidar y volatilizar los compuestos orgánicos contaminantes. Este proceso genera gases y cenizas residuales, orgánicos (hidrocarburos aromáticos policíclicos y sulfurados, compuestos oxigenados, compuestos aromáticos nitrogenados, etc.) e inorgánicos (metales pesados volátiles, CO₂, NO_x, SO_x) (Ross *et al.*, 2002) que deben ser depurados. Los hornos de combustión más utilizados emplean aire a alta velocidad (Circulating Bed Combustors y Fluidized Bed Combustors), infrarrojos (Infrared Combustors) y sistemas rotativos (Rotary kilns) (USEPA, 1998).

Está indicado para recuperar suelos contaminados con explosivos y residuos peligrosos, particularmente hidrocarburos clorados, PCBs y dioxinas (Silcox *et al.*, 1995), aunque su reutilización es muy limitada porque este tratamiento destruye la estructura del suelo.

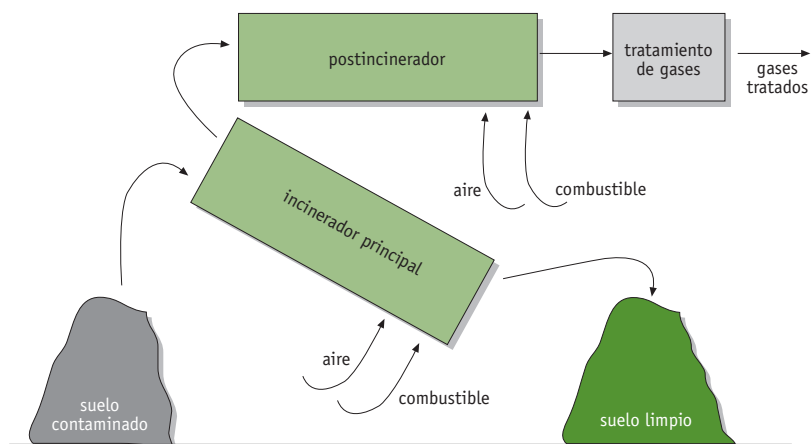


FIGURA 12. Esquema del proceso de incineración.

3.3.3.2. Desorción térmica

Se trata de otro tratamiento térmico *ex situ* en el que se somete al suelo a unas temperaturas más bajas (90-320°C, desorción térmica de baja temperatura; 320-560°C, desorción térmica de alta temperatura) para conseguir la desorción en vez de la destrucción de los contaminantes que persigue la incineración. Las temperaturas empleadas están elegidas para volatilizar contaminantes orgánicos pero no para oxidarlos. En concreto, durante la desorción térmica de baja temperatura, el suelo retiene sus propiedades físicas y sus componentes orgánicos, lo que hace posible que pueda conservar su capacidad para soportar futura actividad biológica. Mediante la desorción térmica de baja temperatura se pueden recuperar suelos contaminados con compuestos orgánicos volátiles no halogenados, combustibles y en algunos casos compuestos orgánicos semivolátiles. Mediante la desorción térmica de alta temperatura se pueden tratar las sustancias anteriores además de hidrocarburos aromáticos policíclicos, PCBs, pesticidas (Piña *et al.*, 2002; Risoul *et al.*, 2002; Araruna *et al.*, 2004) y metales pesados volátiles como el Hg (Chang and Yen, 2006) y el Pb (USEPA, 1994).

3.3.4. Tratamientos mixtos

3.3.4.1. Extracción multifase

Consiste en extraer simultáneamente *in situ*, mediante zanjas o pozos, sustancias contaminantes que estén presentes en el suelo en fase vapor (compuestos orgánicos volátiles), fase líquida (en disolución) y, especialmente, compuestos no acuosos en fase libre (LNAP). De acuerdo con USACE (1999), la extracción puede ser: *dual*, con

diferentes bombas a través de conductos separados; de *dos fases*, con una bomba en un solo conducto; o se puede emplear el *bioslurping*, una innovadora técnica de recuperación que permite la extracción de LNAP ligeros a la superficie, junto con gases y pequeñas cantidades de agua (Place *et al.*, 2001). El bioslurping es una variante de la extracción de dos fases que combina el bombeo de vacío para eliminar los compuestos en fase libre junto con cierta cantidad de agua, la extracción del vapor del suelo que arrastra compuestos volátiles y el bioventing, facilitando la biorrecuperación aerobia de hidrocarburos. Se trata de una técnica que se puede aplicar en suelos de textura gruesa y fina y a profundidades del agua subterránea variables, de hasta más de 30 m, aunque es necesario que el material sea permeable, que tenga un contenido en humedad equilibrado (mucha humedad dificulta la permeabilidad del aire y disminuye su capacidad de transferir oxígeno, mientras que la escasa humedad puede dificultar la actividad microbiana) y que la temperatura no sea muy baja. Puede requerir el posterior tratamiento del agua y los gases extraídos (Khan *et al.*, 2004).

3.3.4.2. Atenuación natural

La atenuación natural, también llamada recuperación pasiva o intrínseca, se está utilizando cada vez más dado que se trata de un método de recuperación de suelos y aguas contaminadas de bajo coste (Mulligan and Yong, 2004). No obstante, a pesar de que puede ser utilizado en lugares muy variados, raramente se suele aplicar de forma individual puesto que es un tratamiento mucho más lento que los que utilizan tecnologías ingenieriles (Mulligan, 2001). De acuerdo con la USEPA (1999), la atenuación natural consiste en utilizar procesos naturales para contener la propagación de la contaminación procedente de los vertidos químicos y reducir la concentración y la cantidad de los agentes tóxicos en las zonas contaminadas. Los procesos naturales que se invocan para la recuperación son biológicos, como la biodegradación aerobia, anaerobia y co-metabólica, y procesos físico-químicos como la volatilización, dispersión, dilución, desintegración radioactiva, estabilización química y bioquímica, precipitación y sorción en partículas de materia orgánica y arcillas del suelo. El éxito de cada proceso de atenuación natural dependerá de las características geológicas, hidrológicas y microbiológicas de la zona afectada (Mulligan and Yong, 2004).

Las reacciones y transformaciones que tienen lugar durante los procesos abióticos dependen de las propiedades físico-químicas del contaminante y del suelo y, tanto para sustancias inorgánicas como orgánicas, incluyen reacciones de hidrólisis y oxidación-reducción, formación de dobles enlaces y dehidrohalogenación. Además de la biodegradación de compuestos orgánicos, los microorganismos pueden influir en la sorción de compuestos orgánicos y metales en suelos y sus productos pueden incluso actuar como quelantes de metales en suelos contaminados (Mulligan and Kamali, 2003).

La atenuación natural se aplica principalmente para tratar compuestos BTEX (benceno, tolueno, etil benceno y xileno) (Kirtland *et al.*, 2000; Kao and Prosser, 2001) y más recientemente hidrocarburos clorados (Nobre and Nobre, 2004). Otros contaminantes que pueden ser potencialmente eliminados incluyen pesticidas (Sorensen *et al.*, 2006) y compuestos inorgánicos (Lin and Puls, 2003).

Para que la atenuación natural sea efectiva, es absolutamente necesario realizar una monitorización constante durante todo el tiempo que estos procesos naturales estén actuando con objeto de eliminar riesgos para el medio ambiente y la salud humana. Para ello, resulta muy útil la realización de modelos que puedan predecir el comportamiento y transporte de los contaminantes (Mulligan and Yong, 2004).

CAPÍTULO 4

Estado actual: actores del sector

- 4.1. Proyectos de I+D (PÁG. 59)
- 4.2. Publicaciones científicas (PÁG. 63)
- 4.3. Patentes (PÁG. 67)
- 4.4. Grandes grupos de investigación (PÁG. 68)

La magnitud de la contaminación de los suelos en los países industrializados ha impulsado la investigación para el desarrollo de tecnologías aplicables a la restauración de zonas contaminadas.

La identificación de los “actores” más relevantes del panorama español, participantes en el desarrollo de nuevas tecnologías para la recuperación de suelos contaminados, se ha obtenido a partir de la búsqueda de las actividades realizadas en dicho campo de investigación.

Este análisis permite identificar a los investigadores, las instituciones a las que pertenecen, la relación entre los distintos grupos de investigación, así como las tendencias tanto en investigación como en el desarrollo de nuevas tecnologías, en resumen, permite evaluar el potencial científico-tecnológico del sector.

Para ello se han utilizado las bases de datos existentes con información sobre publicaciones, proyectos de I+D y patentes, para las que se han diseñado estrategias de búsqueda adecuadas a sus contenidos.

Los artículos científicos publicados durante los años 2004 y 2005, y en los seis primeros meses de 2006 han sido identificados a través de las bases de datos ISI WEB OF KNOWLEDGE y SCIENCE DIRECT.

Las patentes publicadas durante el mismo periodo de tiempo, con los inventores y las instituciones solicitantes, se han obtenido en la base de datos de la Oficina Española de Patentes y marcas y mediante el software Matheo Patent (versión 7.1).

Los proyectos europeos han sido localizados de la base de datos CORDIS de la Unión Europea, y los proyectos de I+D del Plan Nacional, actualmente vigentes, se obtuvieron de la base de datos del Ministerio de Educación y Ciencia.

4.1. Proyectos de I+D

4.1.1. Plan Nacional

Se han identificado 23 proyectos vigentes, subvencionados por el Plan Nacional de I+D, que abarcan desde distintas perspectivas la investigación en el desarrollo de tecnologías para la recuperación de suelos contaminados (ANEXO I).

Destaca el elevado número de proyectos subvencionados en el 2005, con un total de 12, frente a los 5 del 2003 y los 6 del 2004 (Figura 13). Esto indica la creciente necesidad de desarrollar técnicas de descontaminación de suelos para paliar la grave situación a la que se ha llegado en España.

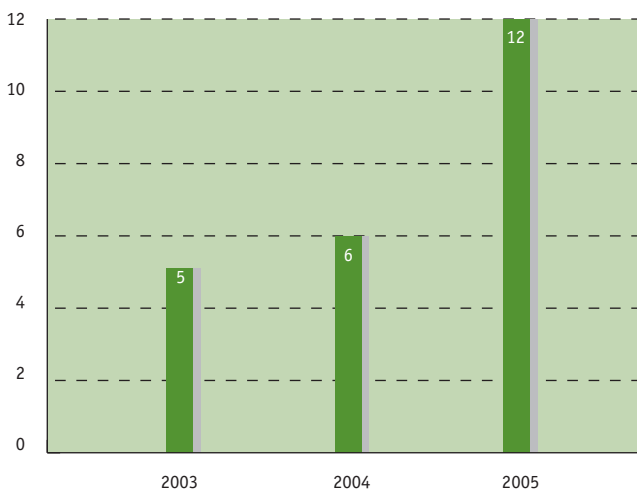


FIGURA 13. *Distribución de los proyectos del Plan Nacional de I+D por años.*

Estos proyectos se están desarrollando en 15 universidades y organismos públicos de investigación (Figura 14), destacando con una mayor actividad el Centro de Ciencias Medioambientales (CSIC, Madrid), seguido por la Universidad de Córdoba, el CIEMAT (Madrid), la Universidad Autónoma de Madrid, la Universidad Politécnica de Madrid, el Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología (CSIC, Sevilla) y la Estación Experimental del Zaidín (CSIC, Granada).

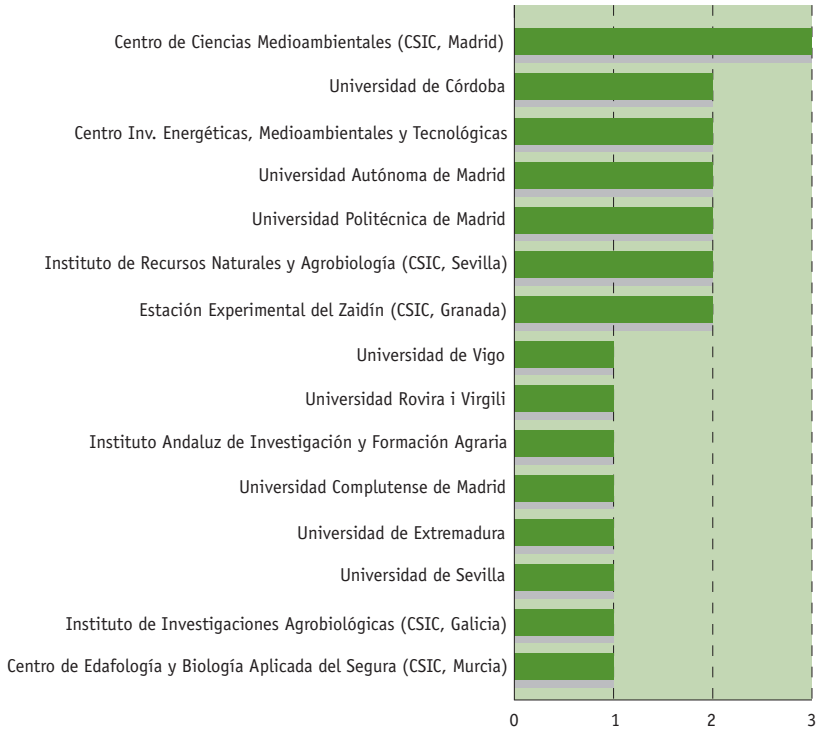


FIGURA 14. Universidades y Organismos Públicos de Investigación que desarrollan proyectos de investigación del Plan Nacional de I+D en recuperación de suelos.

Por comunidades autónomas, destaca una mayor actividad investigadora en Madrid y Andalucía (Figura 15).

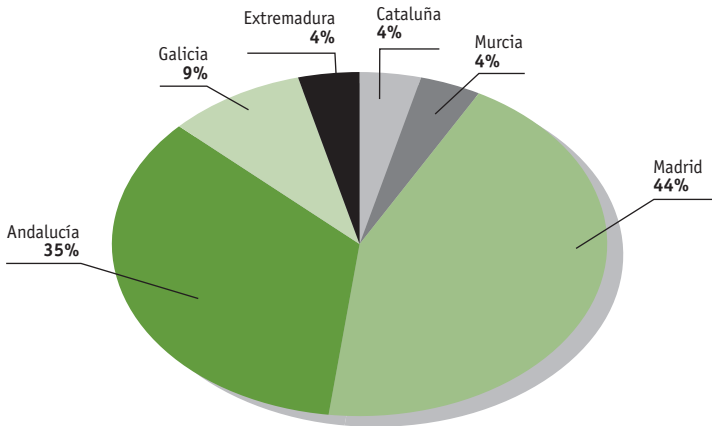


FIGURA 15. Distribución de proyectos de investigación por comunidades autónomas.

4.1.2. Proyectos Europeos

Se han identificados 5 proyectos europeos vigentes sobre tecnologías de recuperación de suelos con subvenciones que oscilan entre los 130.000 € y 1.800.000 € (Tabla 3).

El país más activo es Alemania ya que lidera 3 de los 5 proyectos europeos.

TABLA 3. *Proyectos europeos para la investigación en tecnologías de recuperación de suelos contaminados.*

Referencia	Acrónimo	Título	Organización	Financiación	Situación
505450	Index	Indicators and thresholds for desertification, soil quality, and remediation	Alemania	1.399.955€	En ejecución hasta 2007
4017	Stresoil	In situ simulation and remediation of contaminated fractured soils	Dinamarca	1.100.000€	En ejecución hasta 2008
3998	Biotool	Biological procedures for diagnosing the status and predicting evolution of polluted environments	Alemania	1.800.000€	En ejecución hasta 2007
INTAS 2004-82-7271	Humpop	Structural effects of humic substances and some plant alkaloids on the degradation and detoxification of persistent organic pollutants in soils	Italia	132.400€	En ejecución hasta 2008
508442	Eco-soil	Innovative process for the on-site decontamination of soils	Alemania	772.306€	Aceptado

España es uno de los países participantes en dos de estos proyectos europeos, concretamente en INDEX y en BIOTOOL.

La principal meta del proyecto INDEX es aplicar los conocimientos sobre la degradación del suelo para desarrollar múltiples indicadores modernos, rápidos, sensibles y universales, con los cuales se pueda calcular el estado dinámico de la degradación del suelo así como su recuperación. Dichos indicadores estarán basados en: 1) microbiología, incluidas biología molecular y diversidad genética; 2) características del pool de humus dinámico y de las enzimas húmicas; 3) física del suelo. En este proyecto participa el Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

El objetivo del proyecto BIOTOOL será analizar un conjunto de ecosistemas contaminados donde se está produciendo atenuación natural o se han llevado a cabo tratamientos de fitorrecuperación u otros tratamientos de biorrecuperación activa. Recolectar y analizar muestras mediante medios de diagnóstico, desarrollados durante

este proyecto, permitirá comprobar y validar nuevas herramientas para definir el potencial y la actividad de las comunidades microbianas que degradan contaminantes, así como predecir la atenuación natural y los procesos de destoxificación. En este proyecto, por parte de España, participan el Departamento de Biotecnología Microbiana del Centro Nacional de Biotecnología (CSIC, Madrid) y la empresa BIONOSTRA S.L., que es una empresa biotecnológica cuyo principal sector es el de la agroalimentación y el medio ambiente.

4.2. Publicaciones científicas

Durante el periodo de tiempo analizado los investigadores españoles en recuperación de suelos han publicado un total de 39 artículos científicos en revistas internacionales incluidas en el *Citation Index*.

El organismo con mayor número de artículos publicados es el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (17 artículos), concretamente el Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, el Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Salamanca y el Instituto de Ciencias de la Tierra “Jaume Almera” de Barcelona (Figuras 16 y 17).

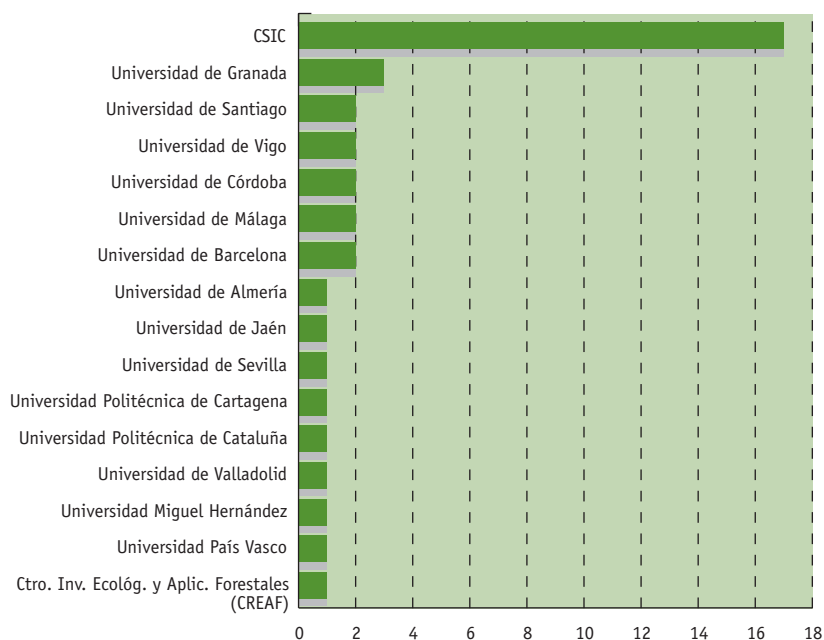


FIGURA 16. Distribución de las publicaciones científicas por organismos de investigación.

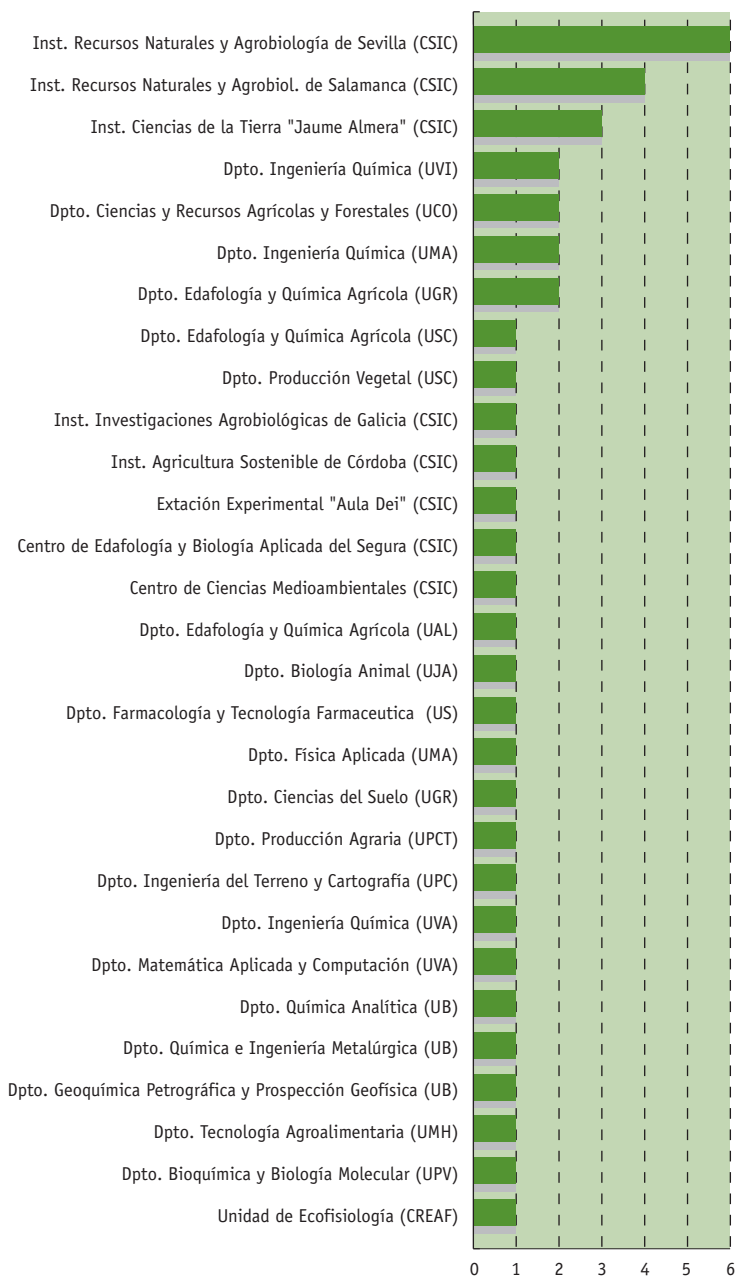


FIGURA 17. *Distribución de las publicaciones científicas por centros o departamentos de investigación.*

En cuanto a las técnicas de recuperación abordadas en estos trabajos científicos, casi el 90% pertenecen a técnicas de descontaminación, concretamente tratamientos físico-

químicos (71,79%) y biológicos (15,38%), y sólo el 2,56% corresponden a técnicas de confinamiento (Figura 18).

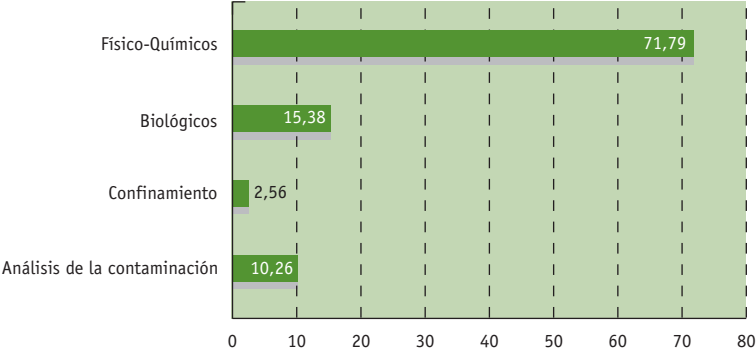


FIGURA 18. *Distribución de las publicaciones científicas en función de las distintas técnicas de recuperación suelos investigadas.*

Las publicaciones correspondientes a técnicas físico-químicas (Figura 19) estudian principalmente los siguientes tratamientos: adición de enmiendas (35,90%), lavado (17,95%), electrocinética (12,82%), extracción (2,56%) y flushing (2,56%).

Los tratamientos biológicos corresponden al 100% a fitorrecuperación y los de confinamiento a estabilización físico-química (Figura 19).

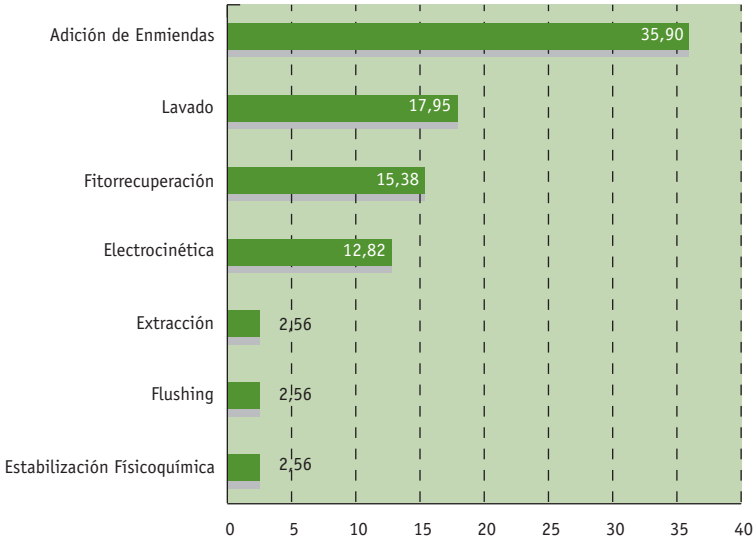


FIGURA 19. *Distribución de las publicaciones científicas en función de los diferentes tratamientos para la recuperación de suelos.*

Por último, destaca (Figura 20) que en los últimos años se utilizan mucho más para la recuperación de suelos técnicas in situ (69,22%) que técnicas ex situ (20,51%)

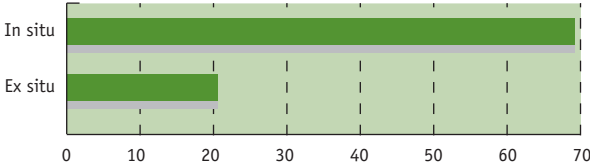


FIGURA 20. Distribución de las publicaciones científicas entre técnicas in situ y técnicas ex situ.

4.3. Patentes

La búsqueda en la base de datos de la Oficina Española de Patentes y marcas y mediante el software Matheo Patent (versión 7.1) permitió identificar 39 patentes publicadas durante los años 2004 y 2005, y los seis primeros meses de 2006 (Anexo II).

De esas 39 patentes sobre técnicas de recuperación de suelos, 2 son españolas (Figura 21) y fueron publicadas en el año 2005, mientras que el resto pertenecen a: Estados Unidos, con 17 patentes, Canadá, Austria, Nueva Zelanda, Holanda y Reino Unido, con 2 patentes, y Corea, México, Italia, Japón y Singapur, con una patente.

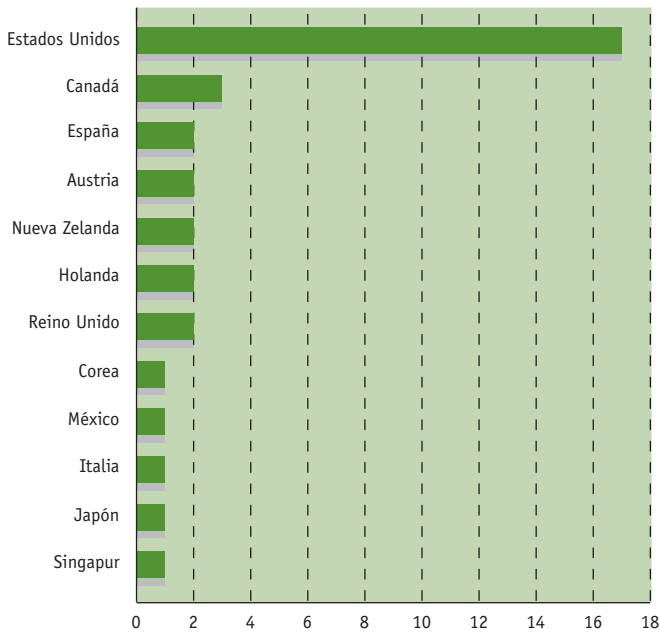


FIGURA 21. Distribución de las patentes sobre técnicas de recuperación de suelos por países.

4.4. Grandes grupos de investigación

En el año 2005, la Consejería de Educación de la Comunidad de Madrid, mediante la Orden 2745/2005, de 20 de mayo, convocó ayudas para la realización de programas de actividades de i+d entre grupos de investigación de la Comunidad de Madrid. El objetivo de la convocatoria era impulsar y potenciar el desarrollo de actividades en equipos de investigación de la Comunidad de Madrid, favoreciendo la cooperación de los mismos en torno a líneas de investigación y desarrollo que combinen interés científico y social. Con ello se pretende favorecer la vertebración de Grupos con objeto de consolidar líneas, dar estabilidad a sus funciones a medio plazo y crear la masa crítica necesaria para afrontar la resolución de problemas desde distintas perspectivas, compartiendo infraestructuras de uso común, contribuyendo a la formación de capital intelectual en la región, posibilitando la transferencia de los resultados y su comunicación a la sociedad. Las líneas de investigación contempladas en la orden se encuadraban en las áreas prioritarias del IV Plan Regional siendo una de ellas “Recursos naturales y tecnologías medioambientales”.

Dentro de esta área se subvencionaron tres proyectos a tres grandes grupos de la Comunidad de Madrid. Dichos proyectos son:

Título del programa: Evaluación del Impacto Ambiental
y recuperación del medio natural en emplazamientos contaminados

Referencia: P-AMB-000296-0505

Investigador coordinador: M^a Carmen Lobo Bedmar

Acronimo: EIAPES

Organismo: Instituto Madrileño de Investigación y Desarrollo rural Agrario y Alimentario (IMIDRA)

Financiación: 689.197,99 €

Otras entidades participantes:

- Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)
- Universidad Autónoma de Madrid (UAM)
- Universidad Complutense de Madrid (UCM)
- Universidad de Alcalá (UAH)
- Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT)
- Universidad Politécnica de Madrid (UPM)
- Instituto Nacional de Investigaciones Agrarias y Alimentarias (INIA)

Título del programa: Programa de actividades de I+D
en la Comunidad de Madrid sobre restauración del medio natural

Referencia: P-AMB-000335-0505

Investigador coordinador: Adrián Escudero Alcántara

Acrónimo: **REMEDINAL**

Organismo: Universidad Rey Juan Carlos (URJC)

Financiación: 743.675,00 €

Otras entidades participantes:

- Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)
- Universidad Autónoma de Madrid (UAM)
- Universidad Complutense de Madrid (UCM)
- Universidad de Alcalá (UAH)
- Universidad Politécnica de Madrid (UPM)

http://www.remedinal.org/plt_Home.aspx

Título del programa: Utilización de microorganismos para la evaluación
del impacto ambiental y restauración del medio natural

Referencia: S-0505/AMB/000321

Investigador coordinador: Ildefonso Bonilla Mangas

Acrónimo: **MICROAMBIENTE**

Organismo: Universidad Autónoma de Madrid (UAM)

Financiación: 602.400,00 €

Otras entidades participantes:

- Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)
- Universidad Complutense de Madrid (UCM)
- Fundación Universidad San Pablo CEU

<http://www.microambiente.org>

CAPÍTULO 5

Recursos de información

- La EPA (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos) publicó la 4ª edición de **“Rutas a Tecnologías para la investigación y descontaminación de suelos contaminados”** (referencia EPA 542-B-05-001) con la finalidad de proporcionar información y ayudar a identificar y seleccionar tecnologías innovadoras para la caracterización y descontaminación de suelos.

Se puede encontrar toda la información en el sitio:

<http://www.brownfieldstsc.org/roadmap/home.cfm>, y también se puede acceder a un manual con instrucciones en español en:

http://www.epa.gov/tio/download/misc/esp_roadmap.pdf

- Otra fuente de información de interés es el **“Technology Tree”** al que se puede acceder a través de <http://www.cpeo.org/techtree/about.htm>. Es una interesante herramienta que facilita conocer las técnicas de caracterización y las tecnologías de recuperación disponibles. Dispone de un amplio glosario de términos e información sobre las tecnologías de recuperación. Así mismo, facilita el acceso a bases de datos y a sitios con información adicional.

CAPÍTULO 6

Anexos

Anexo I Proyectos del Plan Nacional de I+D (PÁG. 74)

Anexo II Patentes (PÁG. 78)

Anexo III Legislación de interés (PÁG. 81)

Anexo IV Infraestructuras: laboratorios de ensayo (PÁG. 82)

ANEXO I. Proyectos del Plan Nacional I+D

<i>Referencia</i>	<i>Invest. Principal</i>	<i>Título</i>	<i>Autonomía</i>	<i>Organismo</i>	<i>Centro</i>	<i>Total Concedido</i>
AGL2003-1510	Barrón López De Torre, Vidal	Nanopartículas de óxidos de hierro en suelos mediterráneos: naturaleza, papel como transportadores de contaminantes y uso como indicadores de procesos erosivos	Andalucía	Universidad de Córdoba	Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos y de Montes	-
BTE2003-1949	Garrido Colmenero, Fernando	Transporte y sorción de metales pesados en el suelo: aplicación de funciones de transferencia con formulación estocástica para la descripción del movimiento de cadmio y plomo	Madrid	CSIC	Centro De Ciencias Medioambientales	-
REN2003-1509	Morillo González, Esmeralda	Formulaciones de liberación controlada de herbicidas: bioeficacia, lixiviación y degradación en suelos	Andalucía	CSIC	Instituto de recursos naturales y agrobiología (Sevilla)	-
REN2003-4693	Romero Taboada, Esperanza	Desarrollo de nuevas alternativas mediante la reutilización de residuos agroindustriales como enmiendas orgánicas para el control de plaguicidas en suelos y la prevención de la contaminación	Andalucía	CSIC	Estación experimental del Zaidín (Granada)	-
REN2003-5359	Benítez León, Emilio	Recuperación de suelos contaminados por hidrocarburos alifáticos clorados. Estrategias de descontaminación basadas en el uso combinado de enmiendas orgánicas con elevada actividad hidrolítica	Andalucía	CSIC	Estación experimental del Zaidín (Granada)	-
CTM2004-01539	Sanromán Braga, M ^a Ángeles	Desarrollo de un tratamiento integral de eliminación de contaminantes orgánicos en suelos	Galicia	Universidad de Vigo	Facultad de Ciencias Dpto. Ingeniería Química	92.000€

<i>Referencia</i>	<i>Invest. Principal</i>	<i>Título</i>	<i>Autonomía</i>	<i>Organismo</i>	<i>Centro</i>	<i>Total Concedido</i>
CMT2004-01985	Cabrera Capitán, Fco. de Paula	Recuperación natural asistida de suelos contaminados con residuos mineros	Andalucía	CSIC	Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología (IRNASA)	76.950€
CMT2004-04720	Schuhmacher Ansuategui, Marta	Elaboración de una metodología basada en un sistema experto (Neuro-Fuzzy) integrado en GIS para la toma de decisiones medioambientales. Aplicación a la recuperación de suelos contaminados	Cataluña	Universidad Rovira i Virgili	Escuela Técnica Superior de Ingeniería Química	126.500€
CMT2004-05832 C02-01	García Frutos, Fco. Javier	Investigación de la recuperación mediante remediación natural mejorada de suelos contaminados con HAPs	Madrid	Centro Inv. Energéticas, Medioamb. y Tecnológicas	Dpto. de Combustibles Fósiles	77.100€
CMT2004-06715 C02-01	Carpena Ruiz, Ramón	Fitorrecuperación de suelos contaminados por metales pesados. Selección de especies vegetales y de bioindicadores de estrés	Madrid	Universidad Autónoma de Madrid	Facultad de Ciencias Dpto. Química Agrícola, Geología y Geoquímica	170.100€
CMT2004-06715 C02-02	Bernal Calderón, M ^a Pilar	Efectos de especies acumuladoras y excluyentes y de enmiendantes orgánicos en la biodisponibilidad de metales pesados en suelos contaminados	Murcia	CSIC	Centro de Edafología y Biología Aplicada	129.700€
AGL2005-06691 C02-01	Del Campillo García, M ^a del Carmen	Utilización de sales de Fe en suspensión para controlar la clorosis férrica, en suelos calcáreos	Andalucía	Universidad de Córdoba	Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos y de Montes	92.820€
AGL2005-07017 C03-01	Espejo Serrano, Rafael	Mejora de suelos ácidos degradados mediante la aplicación de subproductos industriales y formas alternativas de uso. I: implicaciones en el papel del suelo como sumidero de CO ₂	Madrid	Universidad Politécnica de Madrid	Dpto. Edafología	121.380€

<i>Referencia</i>	<i>Invest. Principal</i>	<i>Título</i>	<i>Autonomía</i>	<i>Organismo</i>	<i>Centro</i>	<i>Total Concedido</i>
AGL2005-07017 C03-02	González Fernández, Pedro	Mejora de suelos ácidos degradados mediante la aplicación de subproductos industriales y formas alternativas de uso. II: implicaciones en la producción y en la calidad de las cosechas y suelo	Andalucía	Junta Andalucía	Inst. Andaluz de Invest. y Form. Agraria, Pesquera, Alimentaria y Produc. Ecológica	64.260€
AGL2005-07017 C03-03	García González, M ^a Teresa	Mejora de suelos ácidos degradados mediante la aplicación de subproductos industriales y formas alternativas de uso. III: implicaciones en el papel del suelo como filtro de elementos contaminantes	Madrid	CSIC	Centro de Ciencias Medioambientales (CCMA)	89.250€
CTM-2005-01832	Trasar Cepeda, Carmen	Indicadores bioquímicos para el diagnóstico de la contaminación del suelo con productos orgánicos tóxicos	Galicia	CSIC	Inst. de Investigaciones Agrobiológicas de Galicia (IIAG)	71.400€
CTM-2005-02165	Pastor Piñeiro, Jesús	Capacidad de fitoacumulación y fitoestabilización de gramíneas silvestres y cultivadas para la descontaminación de metales pesados en suelos afectados por minas y vertidos. Propuestas de gestión	Madrid	CSIC	Centro de Ciencias Medioambientales (CCMA)	78.540€
CTM2005-02450	Ballester Pérez, Antonio	Atenuación natural de suelos contaminados con residuos tóxicos de origen minero	Madrid	Universidad Complutense de Madrid	Dpto. Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica	78.302€
CTM2005-02910	Blanco Rodríguez, Pilar	Remediación de suelos contaminados con bajas concentraciones de radionucleidos de la serie del uranio mediante fitoextracción	Extremadura	Universidad Extremadura	Dpto. Física	77.350€

<i>Referencia</i>	<i>Invest. Principal</i>	<i>Título</i>	<i>Autonomía</i>	<i>Organismo</i>	<i>Centro</i>	<i>Total Concedido</i>
CTM2005-04809	Millán Gómez, Rocio	Recuperación de suelos contaminados por mercurio: recomendaciones de uso de suelos y plantas en la comarca de Almadén	Madrid	Centro Inv. Energéticas, Medioam. y Tecnológicas	Centro Investigaciones Energéticas, Medioam. y Tecnológicas	108.766€
CTM2005-05832	González Díez, Isabel	Evaluación de la contaminación de suelos afectados por actividades mineras: problemática ambiental existente en el área de Riotinto (España)	Andalucía	Universidad de Sevilla	Dpto. Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola	47.600€
CTM2005-06258 C02-01	Masaquer Rodríguez, Alberto	Sustratos ecocompatibles y técnicas de fitorremediación, con planta ornamental y autóctona, para la descontaminación de suelos por metales pesados	Madrid	Universidad Politécnica de Madrid	Dpto. Edafología	71.400€
CTM2005-06258 C02-02	Gárate Ormaechea, Agustín	Sustratos ecocompatibles y técnicas de fitorremediación, con planta ornamental y autóctona. Aplicación a la recuperación de suelos contaminados por metales pesados	Madrid	Universidad Autónoma de Madrid	Dpto. Química Agrícola, Geología y Geoquímica	99.960€

Anexo II. Patentes

<i>Nº Patente</i>	<i>Título</i>	<i>Solicitante</i>	<i>País</i>	<i>Año</i>
US7019190	Soil remediation system	Innova Soil Technology Pty Ltd	Australia	2006
ES2191530	Método para la estabilización de metales pesados contenidos en residuos sólidos y suelos, mediante la aplicación de óxido de magnesio de baja ley	Magnesitas Navarras, S.A.	España	2005
ES2226515	Método para la descontaminación de suelos contaminados con metales pesados mediante el empleo de residuos procedentes de la elaboración de la cerveza	Jara Montes, Ana	España	2005
CA2465924	Dual phase contaminated soil remediation apparatus	Strilchuk Drian Dale	Canadá	2005
W02005095011	Remediation of contaminated soil through the application of sewage	Global Bioremediation Technolo; Mackrell Douglas A; Hutlet Paul A N	Canadá	2005
US2005205426	Additive injection system for in-situ soil remediation by electrokinetics and method for injecting additive using the system	Han Yang University	Corea	2005
MXU04000001	Chemical-biological stabilizing process for the remediation of soil and cuttings contaminated with oils and oil derivatives.	Univ. Juárez Autónoma de Tabasc	México	2005
NZ527529	Oleaginous drilling fluid that produces a useful soil amendment, method of use and bio-remediation of the same and resulting solids	MIL	Nueva Zelanda	2005
W02005053866	Electrically enhanced in situ remediation of contaminated soil	Appelbloesem Licenties B V; Pool Wieberen	Holanda	2005
US2005111917	Vapor collection and treatment of off-gas from an in-situ thermal desorption soil remediation system	Univ. Texas	Estados Unidos	2005
US2005092691	Gas-gas-water treatment system for groundwater and soil remediation	Kerfoot William B	Estados Unidos	2005
NZ522078	Heater element for use in an situ thermal desorption soil remediation system	Shell Int Research	Nueva Zelanda	2005
MXPA04002106	Applicator system for remediation of contaminated soil	Joe Hughes	Estados Unidos	2005

N° Patente	Título	Solicitante	País	Año
W02005021174	Method for electrokinetic remediation of incineration ash, industrial waste products and soft soil	Kuma joshua V M; Chew Soon Hoe; Selvakumaran Vadivelu; Karunaratne G P	Singapur	2005
AU780219b	Soil and/or groundwater remediation process	Greenberg Richard S; Andrews Thomas	Australia	2005
US2005006094	Emplacement of treatment agents using soil fracturing for remediation of subsurface environmental contamination	Srp Technologies Inc	Estados Unidos	2005
US2004265064	Dynamic remediation of soil and groundwater	Zomer Patrick W; Macking Eric J	Estados Unidos	2004
W02004103588	Soil remediation using heated vapors	Shell Oil Co; Shell Canada Ltd; Stegemeier George Leo; Vinegar Harold J	Estados Unidos Canadá	2004
W02004103587	Soil remediation	Univ. Texas; Stegemeier George L; Vinegar Harold J; Baker Ralph S; Bierschenk John M	Estados Unidos	2004
US6824328	Vapor collection and treatment of off-gas from an in-situ thermal desorption soil remediation	Univ Texas	Estados Unidos	2004
US2004228689	Soil remediation with heated soil	Stegemeier George L; Vinegar Harold J; Baker Ralph S; Bierschenk John M	Estados Unidos	2004
US2004228688	Remediation of soil piles using central equipment	Stegemeier George L; Vinegar Harold J; Baker Ralph S; Bierschenk John M	Estados Unidos	2004
US2004204624	Process for the remediation of soils polluted by organic compounds	Pappa Rosario; Masseti Felicia ; d Angeli Edoardo; Imerito Aldo	Italia	2004
JP2004269832	Soil microbe proliferating agent, method for improving soil properties such as soil remediation, ground hardening improvement etc. Using the same, and improved ground	Kiyono Akihiro	Japón	2004
US2004175237	Applicator system for remediation of contaminated soil	Hughes Joe	Estados Unidos	2004

<i>Nº Patente</i>	<i>Título</i>	<i>Solicitante</i>	<i>País</i>	<i>Año</i>
CA2460604	Applicator system for remediation of contaminated soil	Hughes Joe	Estados Unidos	2004
US2004165956	Soil and/or groundwater remediation process	Greenberg Richard S	Estados Unidos	2004
EP1446239	Remediation of mercury contaminated soil	Shell Int Research	Holanda	2004
US2004120771	Soil remediation of mercury contamination	Vinegar Harold J; Stegemeier George L	Estados Unidos	2004
WO2004030840	Method for the chemical and biological remediation of contaminated soil and/or groundwater	Lessard Lawrence H	Estados Unidos	2004
WO2004028717	Method for soil remediation and engineering	Univ. Brighton; Univ. Sussex ; Cundy Andrew Brian; Hopkinson Laurence James	Reino Unido	2004
US2004067106	Method for the remediation of contaminated soil and/or groundwater via integrated chemical and biological treatment	Lessard Lawrence H	Estados Unidos	2004
GB2393719	Remediation of contaminated soil using fungi	Ashburn Martin John; Wallace Philip	Reino Unido	2004
US2004011526	Method of using alkylsulfonated phenol/aldehyde resins as adsorption reducing agents for chemical flooding and soil remediation	Berger Paul D; Berger Christie H	Estados Unidos	2004

ANEXO III. Legislación de interés sobre suelos contaminados

Publicación	Normativa
Diario Oficial L 257 de 10.10.1996	<i>Directiva 96/61/CE del Consejo, del 24 de Septiembre, relativa a la prevención y control integrados de la contaminación, centrada en la prevención de la contaminación del aire, agua y suelo y en el uso de la mejor tecnología disponible en el ejercicio de las actividades</i>
BOE nº 114 de 13 de Mayo de 1995 y nº 172 de 20 de Julio de 1995	<i>Resolución de 28 de Abril de 1995, de la Secretaria de Estado de Medio Ambiente y Vivienda, por la que se dispone la publicación del Acuerdo del Consejo de Ministros de 17 de Febrero de 1995, por el que se aprueba el Plan Nacional de Recuperación de Suelos Contaminados</i>
BOE nº 96 de 22 de Abril de 1998	<i>Ley 10/1998, de 21 de Abril, de Residuos</i>
BOE nº 15 de 18 de Enero de 2005	<i>REAL DECRETO 9/2005, de 14 de Enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados</i>
BOCM nº280 de 25 de Noviembre de 1999	<i>Decreto 326/1999, de 18 de Noviembre, por el que se regula el régimen jurídico de los suelos contaminados de la Comunidad de Madrid</i>
BOCM nº 283 de 28 de Noviembre de 2001	<i>Acuerdo de 25 de Octubre de 2001, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Plan Regional de Actuación en materia de Suelos Contaminados de la Comunidad de Madrid</i>

ANEXO IV. Infraestructuras: Laboratorios de ensayo

A continuación se muestran laboratorios de ensayo pertenecientes a la Red de laboratorios madri+d: <http://www.madrimasd.org/Laboratorios>

Planta Piloto Química Fina **Universidad de Alcalá**

Contacto: José Luis Novella Robisco
Dirección: Ctra. N-II, km 33,600. Campus Universitario
Código Postal: 28871
Localidad: Alcalá de Henares
Centro: Planta piloto química fina **Departamento:** Planta piloto química fina
Teléfono: 91 885 50 68 **Fax:** 91 885 50 57
e-mail: jl.novella@uah.es
www: http://www.uah.es/inves/cai/planta_quimica.shtm
Categoría: Aseguramiento interno
Información adicional: Especializados en el sector químico-farmacéutico, tanto en síntesis como en analítica

Datos Ensayos

Tipo: Químicos
Producto: Suelo
Nombre: Determinación de metales
Método: Espectrometría de absorción atómica e ICP

Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF) **Universidad Autónoma de Madrid**

Contacto: Ramón Fernández Ruiz
Dirección: Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de Ciencias MOD. C-IX
Código Postal: 28049
Localidad: Madrid
Departamento: Servicio Interdepartamental de Investigación
Teléfono: 91 3978581 **Fax:** 91 3978645
e-mail: ramon.fernandez@uam.es
www: <http://www.uam.es/investigacion/servicios/sidi/especifica/txrf-sidi.html>
Categoría: Sistema de calidad

Datos Ensayos

Tipo: Químicos
Producto: Suelo; Medio Ambiente; Productos sólidos; sedimentos y lixiviados
Nombre: Determinación de Metales pesados
Método: Fluorescencia de rayos X por reflexión total

Laboratorio de Isótopos Estables*Universidad Autónoma de Madrid***Contacto:** Ramón Redondo Ortega**Dirección:** Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de Ciencias MOD. C-IX**Código Postal:** 28049**Localidad:** Madrid**Departamento:** Servicio Interdepartamental de Investigación**Teléfono:** 913974898 **Fax:** 913978645**e-mail:** ramon.redondo@uam.es**www:** <http://www.uam.es/investigacion/servicios/sidi/especifica/isotopos.html>**Categoría:** Sistema de calidad**Datos Ensayos****Tipo:** Ambientales**Producto:** Suelo: Medio Ambiente; Lodos, sedimentos y lixiviados**Nombre:** Determinación de C-13 y N-15**Método:** Espectrometría de Masas (IRMS)**C.A.I. Microanálisis Elemental***Universidad Complutense de Madrid***Contacto:** José Carlos Menéndez Ramos**Dirección:** Avda. de la Complutense, s/n. Facultad de Farmacia**Código Postal:** 28040**Localidad:** Madrid**Departamento:** Departamento de Química Orgánica y Farmacéutica**Teléfono:** 91 3941840 **Fax:** 91 3941822**e-mail:** josecm@farm.ucm.es**www:** <http://www.ucm.es/info/vinvest/sic/cais/cme.htm>**Categoría:** Acreditado o certificado**Información adicional:** Acreditación de ENAC nº 371/LE769 para la "Realización de Microanálisis Elemental de C, H, N y S"**Datos Ensayos****Tipo:** Químicos**Producto:** Productos sólidos; Suelo y plantas: Cultivos, Medio Ambiente**Nombre:** Determinación del Porcentaje de C, H, N y S**Método:** Combustión

Contacto: M^a Teresa Larrea Marín

Dirección: C/ Dr. José Antonio Nobais, s/n (Facultad de CC. Geológicas) Ciudad Universitaria

Código Postal: 28040

Localidad: Madrid

Centro: Centros de Asistencia a la Investigación **Departamento:** Vicerrectorado de Investigación

Teléfono: 91 3944917 **Fax:** 91 3844917

e-mail: cea@geo.ucm.es

www: <http://www.ucm.es/info/vinvest/sic/cais/cea.htm>

Categoría: Acreditado o certificado

Información adicional: Se determinan metales en todo tipo de muestras desde ppb hasta %.
 Se determinan aminoácidos en alimentos así como proteínas,
 grasa y fibra muestras

Datos Ensayos

Tipo: Químicos

Producto: Suelo y plantas; Medio Ambiente

Nombre: Determinación de constituyentes mayoritarios y minoritarios

Método: Espectrometrías, Cromatografías

Áreas Científicas

Código: E-05 **Descripción:** Química

Código: Y-09 **Descripción:** Análisis químicos

CAPÍTULO 7

Glosario

Actividad fotosintética: Facultad de obrar la fotosíntesis, proceso metabólico por el que algunas células vegetales son capaces de sintetizar materia orgánica a partir de moléculas inorgánicas gracias a la transformación de la energía luminosa en la química producida por la clorofila.

Adsorción: Proceso de atracción de átomos, moléculas o iones de una sustancia en la superficie de otra, siendo el tipo más frecuente el de la adhesión de líquidos y gases en la superficie de los sólidos, formando películas líquidas o gaseosas.

Aerobio: Que necesita oxígeno para subsistir o llevarse a cabo.

Alcalinización: Proceso por el cual aumenta el contenido en sodio intercambiable y se acumula carbonato sódico, incrementándose el pH.

Anaerobio: Que no necesita oxígeno para subsistir o llevarse a cabo.

Ánodo: Electrodo positivo de una celda electroquímica en el que tiene lugar la oxidación durante el proceso electrolítico.

Bioacumulación: Acumulación neta de metales u otras sustancias persistentes en un organismo a partir de fuentes bióticas (otros organismos) y abióticas (suelo, aire y agua).

Bio mineralización: Proceso por el cual un organismo vivo proporciona las bases químicas necesarias para la nucleación y el crecimiento de fases minerales únicas.

Biosorción: Proceso por el que la biomasa microbiana, actuando como un intercambiador iónico, es capaz de adherir y concentrar metales pesados en soluciones acuosas a través de las paredes celulares.

Bombas de Skimmer: Instrumentos verticales para bombear agua del subsuelo con distintas sustancias disueltas y que permiten separar distintas fases durante el proceso de bombeo.

Cátodo: Electrodo negativo de una celda electroquímica en el que tiene lugar la reducción durante el proceso electrolítico

Complejación: Proceso de formación de un complejo, unión que se forma por el enlace de cationes y aniones y a veces moléculas. El catión es el átomo central y los aniones, denominados ligandos, pueden ser muchas especies inorgánicas normales en las aguas, como cloro, bromo, flúor, sulfatos, carbonatos y fosfatos. El ligando puede ser también una molécula orgánica, como por ejemplo un aminoácido. Las reacciones más simples de complejación son la combinación de un metal y un ligando.

Desnitrificación: Proceso de reducción bioquímica mediado por bacterias en ausencia de oxígeno mediante el cual el nitrógeno de los nitratos es devuelto a la atmósfera como óxido de nitrógeno o como nitrógeno molecular.

Desorción: Proceso opuesto a la sorción, en el que la sustancia sorbida se separa de la superficie de sorción como resultado de reacciones de equilibrio.

Elementos nativos: Minerales compuestos básicamente por un único elemento químico, que aparecen en estado puro en la naturaleza.

Especie química: Sustancia química.

Eutrofización: Proceso evolutivo, natural o provocado, por el que una masa de agua experimenta un progresivo aumento de nutrientes, dando lugar a un enriquecimiento cada vez mayor en organismos vivos y materia orgánica.

Geomembranas: Membranas delgadas de muy baja permeabilidad, utilizadas en aplicaciones de contención y barrera en ingeniería geotécnica, ambiental, hidráulica, transporte y estructural, generalmente constituidas por polietileno.

Geotextil: Lámina de fieltro punzonado, no tejido, fabricado a partir de fibras especiales de poliéster o de polipropileno empleado como lámina separadora para la conducción de drenajes y la protección de láminas impermeabilizantes.

Hidrocarburos: Compuestos bioquímicos que forman el esqueleto de la materia orgánica, formados únicamente por un almacén de carbono al que se le unen átomos de hidrógeno.

Lipofílico: Que muestra afinidad por compuestos hidrofóbicos.

Lixiviado: Proceso físico de obtención de líquidos por exudación de sólidos.

Manglar: Ecosistema formado por árboles y arbustos muy tolerantes a las condiciones de salinidad que ocupan la zona intermareal de las costas de latitudes tropicales de la tierra, incluyendo estuarios y zonas costeras.

Marjal: Terreno bajo y pantanoso.

Metabolitos sideróforos: Metabolitos (productos del metabolismo) capaces de aumentar la captación de iones de hierro en el medio extracelular.

Microorganismos indígenas: Microorganismos autóctonos que se encuentran de forma natural en un lugar.

Microorganismos inoculados: Microorganismos no autóctonos que son introducidos artificialmente.

Nivel freático: Nivel de puntos de agua que soportan una presión igual a la atmosférica.

Pirolisis: Descomposición térmica de la materia orgánica en ausencia de oxígeno.

Plumas de contaminación: Zona de acuífero contaminada que tiene su origen en un foco de contaminación y se extiende aguas abajo de la dirección del flujo. Suele presentar una cierta dispersión.

Potencial de oxidación: Mide la capacidad oxidante de un elemento en un sistema formado por un oxidante y un reductor (sistema redox). El elemento que se reduce es el que posee una capacidad oxidante mayor, por lo tanto cuanto mayor es el potencial de oxidación, mayor es la concentración de la forma reducida.

Potencial redox: Potencial eléctrico requerido para transferir electrones de un compuesto o elemento reducido (donador de electrones o agente reductor) a otro oxidado (aceptor de electrones u agente oxidante), tomando como referencia al hidrógeno.

Presión osmótica: Presión necesaria para detener el flujo de agua que se establece desde una disolución diluida a otra más concentrada separadas por una membrana semipermeable.

Quelación: Habilidad de un compuesto químico para formar una estructura en anillo con un ión metálico resultando en un compuesto con propiedades químicas diferentes a las del metal original e impidiendo que el metal siga sus reacciones químicas normales.

Quelantes (Agentes): Sustancias que pueden quelar.

Substrato litológico: Material original o roca madre que suministra materia mineral al alterarse o meteorizarse.

Tamizado: Proceso de filtración que permite separar y retirar elementos sólidos gruesos de otros más finos.

Termofílico: Referente al rango de temperaturas entre 45°C y 65°C.

Volatilización: Capacidad de las sustancias disueltas en un medio líquido de transferirse hacia un medio gaseoso.

Zona no saturada: También llamada zona vadosa o zona de aireación, está comprendida entre la superficie del terreno y el nivel freático del agua en los acuíferos y en ella los poros no están completamente ocupados por agua.

Zona saturada: Zona del subsuelo en la que todos los huecos están ocupados por agua, por debajo del nivel freático del agua en los acuíferos.

CAPÍTULO 8

Abreviaturas

Al: Aluminio

As: Arsénico

B: Boro

Ba: Bario

BTEX: Familia de los aquilbencenos constituida por el benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos que suelen estar presentes en las fracciones ligeras de los destilados del petróleo.

Ca: Calcio

Cd: Cadmio

Co: Cobalto

COV: Compuestos orgánicos volátiles

Cr: Cromo

Cu: Cobre

DDT: Dicloro-difenil-tricloroetano

DNT: Dinitrotolueno

EDTA: Ácido etilendiaminotetraacético

Eh: Potencial redox

Fe: Hierro

Hg: Mercurio

HMX: *High-Melting explosive*. Explosivo de alta fusión muy utilizado hoy en día por los militares.

K: Potasio

Li: Litio

Mg: Magnesio

Mn: Manganeso

Mo: Molibdeno

N: Nitrógeno

Na: Sodio

Ni: Níquel

P: Fósforo

PAH: Hidrocarburos aromáticos policíclicos

Pb: Plomo

PCB: Bifenilo policlorado

RDX: *Royal Demolition Explosive*. Compuesto químico altamente explosivo.

S: Azufre

Si: Silicio

SO₂: Dióxido de Azufre

Sr: Estroncio

Tc: Tecnecio

TCE: Tricloroetileno

TNT: Trinitrotolueno

U: Uranio

V: Vanadio

Zn: Zinc

CAPÍTULO 9

Bibliografía

- Acar, Y.B., and Alshawabkeh, A.N. 1993. Principles of electrokinetic remediation. *Environmental Science and Technology*, 27 (13): 2638–2647.
- Acar, Y.B., Rabbi, M.F., and Ozsuz, E.E. 1997. Electrokinetic injection of ammonium and sulfate ions into sand and kaolinite beds. *J. Geotech. Geoenviron. Eng.*, 123: 239–249.
- Aceves, E. 1979. Los terrenos ensalitrados y los métodos para su recuperación. Universidad Autónoma de Chapingo, México.
- Achtnich, C., Fernández, E., Bollag, J. M., Knackmuss, H. J., and Lenke, H. 1999. Covalent binding of reduced metabolites of ¹⁵N-TNT to soil organic matter during a bioremediation process analyzed by ¹⁵N NMR spectroscopy. *Environmental Science and Technology*, 33 (24): 4448-4456.
- Adriano, D. C. 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals. 2nd Edition. Springer, New York, NY.
- Adriano, D. C, Wenzel, W. W., Vangronsveld, J., and Bolan, N. S. 2004. Role of assisted natural remediation in environmental clean-up. *Geoderma*, 122: 121-142.
- Aguilar, J., Dorronsoro, C., Fernández, E., Fernández, J., García, I., Martín, F., and Simón, M. 2004a. Remediation of Pb-contaminated soils in the Guadiamar River Basin (SW Spain). *Water, Air, and Soil Pollution*, 151: 323-333.
- Aguilar, J., Dorronsoro, C., Fernández, E., Fernández, J., García, I., Martín, F., and Simón, M. 2004b. Soil pollution by a pyrite mine spill in Spain: evolution in time. *Environmental Pollution*, 132 (3): 395-401.
- Ake, C. L., Wiles, M. C., Huebner, H. J., McDonald, T. J., Cosgriff, D., Richardson, M. B., Donnelly, K. C., and Phillips, T. D. 2003. Porous organoclay composite for the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons and pentachlorophenol from groundwater. *Chemosphere*, 51: 835-844.
- Alaton, I. A., and Balcioglu, I. A. 2002. The effect of pre-ozonation on the H2O2/UV-C treatment of raw and biologically pre-treated textile industry wastewater. *Water Sci. Technol.*, 45 (12): 297-304.
- Al-Daher, R., Al-Awadhi, N., and El-Nawawy, A. 1998. Bioremediation of damaged desert environment using windrow soil pile system in Kuwait. *Environmental International*, 24: 175-180.
- Alexander, M. 1994. Biodegradation and Bioremediation. Academic Press, San Diego.
- Ali, N. A., Bernal, M. P., and Ater, M. 2004. Tolerance and bioaccumulation of cadmium by *Phragmites australis* grown in the presence of elevated concentrations of cadmium, copper, and zinc. *Aquatic Botany*, 80: 163-176.
- Amnian, K., and Ameri, S. 2000. Evaluation of the petroleum technology-based dry soil barrier. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 26 (1-4): 83-89.
- Anderson, R.T., and Lovley, D. R. 2000. Anaerobic bioremediation of benzene under sulphate-reducing conditions in a petroleum-contaminated aquifer. *Environmental Science and Technology*, 34 (11): 2261-2266.
- Anderson, R.T., and Lovley, D. R. 1999. Naphtalene and benzene degradation under Fe(III)-reducing conditions in petroleum-contaminated aquifers. *Bioremediation Journal*, 3 (2): 121-135.
- Anderson, R.T., Vronis, H.A., Ortiz-Bernad, I., Resch, C.T., Peacock, A., Dayvault, R., Marutzky, S., Metzler, D.R., Karp, K., Lowe, M., White, D.C., Long, P.E., and Lovley, D.R. 2003. Stimulating the *in situ* activity of Geobacter species to remove uranium from the groundwater of a uranium-contaminated aquifer. *Applied and Environmental Microbiology*, 69 (10):5884-5891.

- Araruna, J. T., Jr, Portes, V. L. O., Soares, A. P. L., Silva, M. G., Sthel, M. S., Schramm, D. U., Tibana, S., and Vargas, H. 2004. Oil spills debris clean up by thermal desorption. *Journal of Hazardous Materials*, 110 (1-3): 161-171.
- Asante-Duah, D. K. 1996. *Managing Contaminated Sites: Problem Diagnosis and Development of Site Restoration*. Wiley, New York, NY.
- Attaway, H. H., and Schmidt, M. G. 2002. Tandem biodegradation of BTEX components by two *Pseudomonas* sp. *Current Microbiology*, 45 (1): 30-36.
- Avogadro, A., and Ragaini, R. C. 1994. *Technologies for Environmental Cleanup: Toxic and Hazardous Waste Management*. Kluwer Academic Publishers. The Netherlands.
- Baath, E. 1989. Effects of heavy metals on soil and microbial processes and populations (a review). *Water, Air, and Soil Pollution*, 47: 335-379.
- Baggi, G., Cavalca, L., Francia, P., and Zangrossi, M. 2004. Chlorophenol removal from soil suspensions: effects of a specialised microbial inoculum and a degradable analogue. *Biodegradation*, 15 (3): 153-160.
- Balba, M. T., Al-Daher, R., Al-Awadhi, N., Chino, H., and Tsuji, H. 1998. Bioremediation of oil-contaminated desert soil: the Kuwaiti experience. *Environment International*, 24 (1-2): 163-173.
- Barbaro, J. R., and Barker, J. F. 2000. Controlled field study on the use of nitrate and oxygen for bioremediation of a gasoline source zone. *Bioremediation*, 4: 259-270.
- Basnakova, G., and Macaskie, L. E. 1999. Accumulation of zirconium and nickel by *Citrobacter* sp. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74: 509-514.
- Basnakova, G., Stephens, E. R., Thaller, M. C., Rossolini, G. M., and Macaskie, L. E. 1998. The use of *Escherichia coli* bearing a *phoN* gene for the removal of uranium and nickel from aqueous flows. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 50: 266-272.
- Bastiaens, L., Springael, D., Wattiau, P., Harms, H., deWachter, R., Verachtert, H., and Diels, L. 2000. Isolation of adherent polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-degrading bacteria using PAH-sorbing carriers. *Applied and Environmental Microbiology*, 66: 1834-1843.
- Bear, J., and Sun., Y. 1998. Optimization of pump-treat-injection (PTI) design for the remediation of a contaminated aquifer: multi-stage design with chance constraints. *Journal of Contaminant Hydrology*, 29: 225-244.
- Beech, I. B., and Cheung, C. W. S. 1995. Interactions of exopolymers produced by sulphate-reducing bacteria with metal ions. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 35: 59-72.
- Benner, M. L., Mohtar, R. H., and Lee, L. S. 2002. Factors affecting air sparging remediation systems using field data and numerical simulations. *Journal of Hazardous Materials*, 95 (3): 305-329.
- Berg, U., Neumann, T., Donnert, D., Nüesch, R., and Stüben, D. 2004. Sediment capping in eutrophic lakes-efficiency of undisturbed calcite barriers to immobilize phosphorous. *Applied Geochemistry*, 19 (11): 1759-1771.
- Berstein, L. 1961. Osmotic adjustment of plant to saline media. I. Steady State. *Amer. J. Botany*, 48: 909-918.
- Bizily, S. P., Rugh, C. L., and Meagher, R. B. 2000. Phytodetoxification of hazardous organomercurials by genetically engineered plants. *Nature Biotechnology*, 18: 213-217.
- Bosecker, K. 1997. Bioleaching: metal solubilization by microorganisms. *FEMS Microbiology Reviews*, 20: 591-604.

- Boulding, J. R. 1996. USEPA Environmental Engineering Sourcebook. Ann Arbor Press. Chelsea, MI.
- Bouwer, E. J. 1992. Bioremediation of organic contaminants in the subsurface. In: Mitchell, R. (Ed.), Environmental Microbiology. John Wiley and Sons, Inc. New York. Chapter 11, pp. 287-318.
- Bouwer, E. J., Durant, N. D., Wilson, L. P., and Zhang, W. 1998. Design considerations for in situ bioremediation of organic contaminants. In: Lewandowski, G. A., and DeFilippi, L. J., (Eds), Biological Treatment of Hazardous Wastes. John Wiley and Sons, Inc. New York. pp. 237-269.
- Brazil, G. M., Kenefick, L., Callanan, M., Haro, A., de Lorenzo, V., Dowling, D. N., and O'Gara, F. 1995. Construction of a rhizosphere *Pseudomonas* with potential to degrade polychlorinated biphenyls and detection of *bph* gene expresión in the rhizosphere. *Applied Environmental Microbiology*, 61: 1946-1952.
- Breitung, J., Bruns-Nagel, D., Steinbach, K., Kaminski, L., Gemsa, D., and von Löw, E. 1996. Bioremediation of 2,4,6-trinitrotoluene-contaminated soils by two different aerated compost systems. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 44: 795-800.
- Bridge, T. A. M., White, C., and Gadd, G. M. 1999. Extracellular metal-binding activity of the sulphate-reducing bacterium *Desulfococcus multivorans*. *Microbiology*, 145: 2987-2995.
- Brillas, E., Calpe, J. C., and Cabot, P. L. 2003. Degradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by ozonation catalyzed with Fe²⁺ and UVA light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 46 (2): 381-391.
- Brim, H., McFarlan, S. C., Fredrickson, J. K., Minton, K. W., Zhai, M., Wackett, L. P., and Daly, M. J. 2000. Engineering *Deinococcus radiodurans* for metal remediation in radioactive mixed waste environments. *Nature Biotechnology*, 18: 85-90.
- Brown, S. L., Chaney, R. L., Angle, J. S., and Baker, A. J. M. 1994. Phytoremediation potential of *Thlaspi caerulescens* and bladder campion for zinc-and-cadmium-contaminated soil. *Journal of Environmental Quality*, 23: 1151-1157.
- Bruns-Nagel, D., Knicher, H., Drzyzga, O., Butehorn, U., Steinbach, K., Gemsa, D., and von Loew, E. 2000. Characterization of ¹⁵N-TNT residues after an anaerobic/aerobic treatment of soil/molasses mixtures by solid state ¹⁵N NMR spectroscopy. 2. Systematic investigation of whole soil and different humic fractions. *Environmental Science and Technology*, 34 (8): 1549-1556.
- Burd, G., and Ward, O. P. 1996. Bacterial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons on agar plates: the role of biosurfactants. *Biotechnol. Tech.*, 10: 371-374.
- Calfie, M., Tu, Y., Euskirchen, G., Ward, W. W., and Prasher, D. C. 1994. Green fluorescent protein as a marker for gene expression. *Science*, 263: 802-805.
- Cantrell, K. J., Kaplan, D. I., and Wietsma, T. W. 1995. Zero-valent iron for the in situ remediation of selected metals in groundwater. *Journal of Hazardous Materials*, 42: 201-212.
- Castaldi, P., Santona, L., and Melis, P. 2005. Heavy metal immobilization by chemical amendments in a polluted soil and influence on white lupin growth. *Chemosphere*, 60 (3): 365-371.
- Chang, J. S., and Law, W. S. 1998. Development of microbial mercury detoxification processes using a mercury hyperresistant strain of *Pseudomonas aeruginosa* PU21. *Biotechnology and Bioengineering*, 57: 462-470.
- Chang, T. C., and Yen, J. H. 2006. On-site mercury-contaminated soils remediation by using thermal desorption technology. *Journal of Hazardous Materials*, 128(2-3):208-17.
- Chen, Y. X., Wang, Y. P., Wu, W. X., Lin, Q., and Xue, S. G. 2006. Impacts of chelate-assisted phytoremediation on microbial community composition in the rhizosphere of a copper accumulator and non-accumulator. *The Science of the Total Environment*, 356 (1-3): 247-255.

- Chen, S. B, Zhu, Y. G., and Ma Y. B. 2006. The effect of grain size of rock phosphate amendment on metal immobilization in contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials* , 134 (1-3): 74-79.
- Chirwa, E. S., and Wang, Y. T. 2000. Simultaneous chromium (VI) reduction and phenol degradation in an anaerobic consortium of bacteria. *Water Research*, 34: 2376-2384.
- Christodoulatos, C., and Koutsospyros, A. 1998. Bioslurry reactors. In: Lewandowski, G. A., and DeFilippi, L. J., (Eds.), *Biological Treatment of Hazardous Wastes*. John Wiley and Sons, Inc. New York. pp. 69-101.
- Clemente, R., Walker, D. J., and Bernal, M. P. 2005. Uptake of heavy metals and As by *Brassica juncea* grown in a contaminated soil in Aznalc3ollar (Spain): the effect of soil amendments. *Environmental Pollution*, 138: 46-58.
- Cullen, W. R., and Reimer, K. J. 1989. Arsenic speciation in the environment. *Chemical Reviews*, 89: 713-764.
- Czurda, K. A., and Haus, R. 2002. Reactive barriers with fly ash zeolites for in situ groundwater remediation. *Applied Clay Science*, 1-2: 13-20.
- Davis, A. P., and Singh, I. 1995. Washing of Zn(II) from contaminated soil column. *Journal of Environmental Engineering (ASCE)*, 121 (2): 174-185.
- De Luca, G., de Philip, P., Dermoun, Z., Rousset, M., and Vermeglio, A. 2001. Reduction of technetium (VII) by *Desulfovibrio fructosovorans* is mediated by the nickel-iron hydrogenase. *Applied and Environmental Microbiology*, 67: 4583-4587.
- Devlin, J. F., and Barker, J. F. 1994. A semipassive nutrients injection scheme for enhanced in situ bioremediation. *Groundwater*, 32: 374-380.
- Doi, M., Warren, G., and Hodson, M. E. 2004. A preliminary investigation into the use of ochre as a remedial amendment in arsenic-contaminated soils. *Applied Geochemistry*, 20 (12): 2207-2216.
- Doty, S. L., Shang, T. Q., Wilson, A. M., Tangen, J., Westergreen, A. D., Newman, L. A., Strand, S. E., and Gordon, M. P. 2000. Enhanced metabolism of halogenated hydrocarbons in transgenic plants containing mammalian cytochrome P450 2e1. *Proceedings of the National Academy of Science U.S.A.*, 97: 6287-6291.
- Duque, E., Haidour, A., Godoy, F., and Ramos, J. L. 1993. Construction of a *Pseudomonas* hybrid strain that mineralizes 2,4,6-trinitrotoluene. *Journal of Bacteriology*, 175 (8): 2278-2283.
- Elliot, H. A., and Brown, G. A. 1989. Comparative evaluation of NTA and EDTA for extractive decontamination of Pb-polluted soils. *Soil, Air, and Soil Pollution*, 45: 361.
- El-Shakweer, M. H. A., El-Sayad, E. A., and Ejes, M. S. A. 1998. Soil and plant analysis as a guide for interpretation of the improvement efficiency of organic conditioners added to different soils in Egypt. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 29: 2067-2088.
- Embrick, L. L., Porter, K. M., Pendergrass, A., and Butcher, D. J. 2005. Characterization of lead and arsenic contamination at Barber Orchard, Haywood County, NC. *Microchemical Journal*, 81 (1): 117-121.
- Esteve-Nuñez, A., Caballero, A., and Ramos, J. L. 2001. Biological degradation of 2,4,6-Trinitrotoluene. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 65 (3): 335-352.
- Falatto, D. M. 1991. Effects of biologically reduced surfactants on the mobility and biodegradation of petroleum hydrocarbons. MS Thesis. Virginia Polytechnic Institute and State University, Blackburg, VA.
- FAO-PNUMA. 1983. Directrices para el control de la degradaci3n de suelos. Roma.

- Fischer, U., Schulin, R., Keller, M., and Stauffer, F. 1996. Environmental and numerical investigation of soil vapor extraction. *Water Resources Research*, 32: 3413–3427.
- Fogarty, A. M., and Tuovinen, O. H. 1991. Microbial degradation of pesticides in yard waste composting. *Microbiological Reviews*, 55: 225-233.
- FRTR. 1999a. *In situ* and ex situ solidification/stabilization. Federal Remediation Technologies Roundtable. USEPA, 401 M Street, S. W., Washington, DC, http://www.frtr.gov/matrix2/section4/4_24.html.
- FRTR. 1999b. *In situ* solidification/stabilization. Federal Remediation Technologies Roundtable. USEPA, 401 M Street, S. W., Washington, DC, http://www.frtr.gov/matrix2/section4/4_10.html.
- FRTR. 1999c. Soil flushing. Federal Remediation Technologies Roundtable. USEPA, 401 M Street, S. W., Washington, DC, http://www.frtr.gov/matrix2/section4/4_8.html.
- FRTR. 1999d. Biopiles. Federal Remediation Technologies Roundtable. USEPA, 401 M Street, S. W., Washington, DC, http://www.frtr.gov/matrix2/section4/4_12.html.
- Funk, S.B., Crawford, D.L., Crawford, R.L., Mead, G., and Davis-Hooker, W. 1995. Full-scale anaerobic bioremediation of trinitrotoluene contaminated soil. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 51: 625–633.
- Funk, S.B., Roberts, D.J., Crawford, D.L., and Crawford, R.L. 1993. Initial-phase optimization for bioremediation of munition compound-contaminated soils. *Applied and Environmental Microbiology*, 59: 2171–2177.
- Gadd, G. M. 1999. Fungal production of citric and oxalic acid: importance in metal speciation, physiology and biogeochemical processes. *Advances in Microbial Physiology*, 41: 47-92.
- Gadd, G. M. 2000a. Bioremediation potential of microbial mechanisms of metal mobilization and immobilization. *Current Opinion in Biotechnology*, 11: 271-279.
- Gadd, G. M. 2000b. Accumulation and transformation of metals by microorganisms. In: Rehm, H. J., Reed, G., Pühler, A., and Shadler, P., (Eds.), *Biotechnology, a Multi-volume Comprehensive Treatise 10: Special Processes*. John Wiley and Sons Inc., NY, pp. 226-264.
- Gadd, G. M. 2004. Microbial influence on metal mobility and application for bioremediation. *Geoderma*, 122: 19-119.
- Gates, W. P. 2004. Crystalline swelling of organo-modified clays in ethanol-water solutions. *Applied Clay Science*, 27 (1-2): 1-12.
- Gillham, R. W., and Burris, D. R. 1992. *In situ* Treatment Walls-Chemical Dehalogenation, Denitrification, and Bioaugmentation. Subsurface Restoration Conference, Dallas, Texas, June 21-24, pp. 66-68.
- Gleba, D., Borisjuk, N. V., Borisjuk, L. G., Kneer, R., Poulev, A., Skarzhinskaya, M., Dushenkov, S., Logendra, S., Gleba, Y., and Raskin, I. 1999. Use of plants roots for phytoremediation and molecular farming. *Proceedings of the National Academy of Science U.S.A.*, 96: 5973-5977.
- Grasso, D. 1993. Hazardous Waste Site Remediation, Source Control. Lewis Publisher, Inc. Connecticut.
- Griffiths, R. A. 1995. Soil-washing technology and practice. *Journal of Hazardous Materials*, 40: 175-189.
- Gu, B., Liang, L., Dickey, M. J., Yin, X., and Dai, S. 1998. Reductive precipitation of uranium (VI) by zero-valent iron. *Environmental Science and Technology*, 32: 3366-3373.
- Gusmão, A. D., Campos, T. M. P., Nobre, M. M. M., and Vargas, E. A., Jr. 2004. Laboratory tests for reactive barrier design. *Journal of Hazardous Materials*, 110 (1-3): 105-112.

- Gutnick, D. L., and Bach, H. 2000. Engineering bacterial biopolymers for the biosorption of heavy metals: new products and novel formulations. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 54: 451-460.
- Hamon, R. E., McLaughlin, J. M., and Cozens, G. 2002. Mechanisms of attenuation of metal availability in *in situ* remediation treatments. *Environmental Science and Technology*, 36: 3991-3996.
- Hartley, W., Edwards, R., and Lepp, N. W. 2004. Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short-and long-term leaching tests. *Environmental Pollution*, 131 (3): 495-504.
- Hayes, M. E., Nestau, E., and Hrebenar, K. R. 1986. Microbial surfactants. *Chemtech*, 16: 239-245.
- Hejazi, R. F. 2002. Oily sludge degradation study under arid conditions using a combination of landfarm and bioreactor technologies. PhD Thesis. Faculty of Engineering and Applied Science. Memorial University of Newfoundland, St. John's, Canada.
- Hoagland, R. E., Zablutowicz, R. M., and Locke, M. A. 1994. Propanil metabolism by rhizosphere microflora. In: Anderson, T. A., and Coats, J. R., (Eds.), *Bioremediation Through Rhizosphere Technology*. American Chemical Society, Washington, D. C. pp. 160-183.
- Hunkeler, D., Höhener, P., and Zeyer, J. 2002. Engineered and subsequent intrinsic *in situ* bioremediation of a diesel fuel contaminated aquifer. *Journal of Contaminant Hydrology*, 59: 231-245.
- Hutchins, S. R., Sewell, G. W., Kovacs, D. A., and Smith, G. A. 1991. Biodegradation of Aromatic Hydrocarbons by Aquifer Microorganisms under Denitrifying Conditions. *Environmental Science and Technology*, 25: 68-76.
- Imura, Y., Ikeda, S., Soroki, T., Hayakawa, T., Kajita, S., Kimbara, K., Tatsumi, K., and Katayama, Y. 2002. Expression of a gene for Mn-peroxidase from *Coriolus versicolor* in a transgenic tobacco generates potential tools for phytoremediation. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 59: 246-251.
- Illangasekare, T. H., and Reible, D. D. 2001. Pump-and-Treat for remediation and plume containment: applications, limitations, and relevant processes. *Manuals and Reports on Engineering Practice*. American Society of Civil Engineers, vol. 100, pp. 79-119.
- Islam, F. S., Gault, A. G., Boothman, C., Polya, D. A., Charnock, J. M., Chatterjee, D., and Lloyd, J. R. 2004. Role of metal-reducing bacteria in arsenic release from Bengal delta sediments. *Nature*, 430: 68-71.
- Jacobsen, C. S. 1997. Plant protection and rhizosphere colonization of barley by seed inoculated herbicide degrading *Burkholderia (Pseudomonas) cepacia* DBO1 (pR0101) in 2,4-D contaminated soil. *Plant Soil*, 189: 139-144.
- Jahn, M. K., Haderlein, S. B., and Meckenstock, R. U. 2005. Anaerobic degradation of benzene, toluene, ethylbenzene, and o-xylene in sediment-free iron-reducing enrichment cultures. *Applied and Environmental Microbiology*, 71 (6): 3355-3358.
- Jansson, J. K., Björklöf, K., Elvang, A. M., and Jørgensen, K. S. 2000. Biomarkers for monitoring efficacy of bioremediation by microbial inoculants. *Environmental Pollution*, 107: 217-223.
- Johnsen, A.R., Winding, A., Karlson, U, and Roslev, P. 2002. Linking of micro-organisms to phenanthrene metabolism in soil by analysis of ¹³C-labelled cell-lipids. *Applied and Environmental Microbiology*, 68: 6106-6113.
- Johnson, K., and Ghosh, S. 1998. Feasibility of anaerobic biodegradation of PAHs in dredged river sediments. *Water Science and Technology*, 38: 41-48.
- Johnston, C. D., Fisher, S., and Rayner, J. L. 2002. Removal of petroleum hydrocarbons from the vadose zone during multi-phase extraction at a contaminated industrial site. IAHS-AISH Publication, number 275.

- Jones, K. C., Alcock, R. E., Johnson, D. L., Nothcott, G. L., Semple, K. T., and Woolgar, P. J. 1996. Organic chemicals in contaminated land: analysis, significance and research priorities. *Land Contamination and Reclamation*, 3: 189-197.
- Joyce, J. F., Sato, C., Cárdenas, R., and Surampalli, R. Y. 1998. Composting of polycyclic aromatic hydrocarbons in simulated municipal solid waste. *Water Environment Research*, 70: 356-361.
- Kaifer, M. J., Aguilar, A., Arana, A., Balseiro, C., Torá, I., Caleyá, J. M. y Pijls, C. 2004. Guía de Tecnologías de Recuperación de Suelos Contaminados. Comunidad de Madrid, Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio. Madrid. 175 pp.
- Kalin, R. M. 2004. Engineered passive bioreactive barriers: risk-managing the legacy of industrial soil and groundwater pollution. *Current Opinion in Microbiology*, 7: 227-238.
- Kampbell, D. H., and Wilson, J. T. 1991. Bioventing to treat fuel spills from underground storage tanks. *Journal of Hazardous Materials*, 28 (1-2): 75-80.
- Kao, C. M., Chai, C. T., Liu, J. K., Yeh, T. Y., Chen, K. F., and Chen, S. C. 2004. Evaluation of natural and enhanced PCP biodegradation at a former pesticide manufacturing plant. *Water Research*, 38 (3): 663-672.
- Kao, C. M., and Prosser, J. 2001. Evaluation of natural attenuation rate at a gasoline spill site. *Journal of Hazardous Materials*, 82 (3): 275-289.
- Kashefi, K., Tor, J. M., Nevin, K. P., and Lovley, D. R. 2001. Reductive precipitation of gold by dissimilatory Fe(III)-reducing bacteria and archaea. *Applied and Environmental Microbiology*, 67: 3275-3279.
- Kasluski, S. F., and Udell, K. S. 2005. Co-injection of air and steam for the prevention of the downward migration of DNAPLs during steam enhanced extraction: an experimental evaluation of optimum injection ratio predictions. *Journal of Contaminant Hydrology*, 77 (4): 325-347.
- Kästner, M., Breuer-Jammali, M., and Mahro, B. 1994. Enumeration and characterization of the soil microflora from hydrocarbon-contaminated soil sites able to mineralize polycyclic hydrocarbons (PAH). *Applied Microbiology and Biotechnology*, 41: 267-273.
- Khan, F. I, Husain, T., and Hejazi, R. 2004. An overview and analysis of site remediation technologies. *Journal of Environmental Management*, 71: 95-122.
- Kirtland, B. C., Aelion, C. M., and Stone, P. A. 2000. Monitoring anaerobic natural attenuation of petroleum using a novel in situ respiration method in low-permeability sediment. *Bioremediation Journal*, 4 (3): 187-201.
- K&M/BDM. 1993. Evaluation of alternative drilling technologies and subsurface barriers for single shell tanks at Hanford. Contract No. DE-AC21-90MC27346.
- Komnitsas, K., Bartzas, G., and Paspaliaris, I. 2004. Efficiency of limestone and red mud barriers: laboratory column studies. *Minerals Engineering*, 17: 183-194.
- Kumararu, T., Suenaga, H., Mitsuoka, M., Watanabe, T., and Furukawa, K. 1998. Enhanced degradation of polychlorinated biphenyls by directed evolution of biphenyl dioxygenase. *Nature Biotechnology*, 16: 663-666.
- Labrenz, M., Druschel, G. K., Thomsen-Ebert, T., Gilbert, B., Welch, S. A., Kemner, K. M., Logan, G. A., Summons, R. E., De Stasio, G., Bond, P. L., Lai, B., Kelly, S. D., and Banfield, J. F. 2000. Formation of sphalerite (ZnS) deposits in natural biofilms of sulphate-reducing bacteria. *Science*, 290: 1744-1747.
- Laine, M. M., and Jørgensen, K. S. 1997. Effective and safe composting of chlorophenol-contaminated soil in pilot scale. *Environmental Science and Technology*, 31: 371-378.

- Lal, R. 2004. Soil carbon sequestration to mitigate climate change. *Geoderma*, 123: 1-22.
- Laurie, A. D., and Lloyd-Jones, G. 1999. The *phn* genes of *Burkholderia* sp. strain RP007 constitute a divergent gene cluster for polycyclic aromatic hydrocarbon catabolism. *Journal of Bacteriology*, 181: 531-540.
- Lee, M. D., Thomas, J. M., Borden, R. C., Bedient, P. B., Ward, C. H., and Wilson, J. T. 1988. Bioremediation of Aquifers Contaminated with Organic Compounds. *CRC Crit. Rev. Environ. Control*, 18: 29-89.
- Li, L., Cunningham, C. J., Pas, V., Philp, J. C., Barry, D. A., and Anderson, P. 2004. Field trial of a new aeration system for enhancing biodegradation in a biopile. *Waste Management*, 24 (2): 127-137.
- Li, Z. M., Shea, P. J., and Comfort, S. D. 1998. Nitrotoluene destruction by UV-catalyzed fenton oxidation. *Chemosphere*, 36 (8): 1849-1865.
- Liang, S., Min, J. H., Davis, M. K., Green, J. F., and Remer, D. S. 2003a. Use of pulsed-UV processes to destroy NDMA. *American Water Works Association*, 95 (9): 121-131.
- Liang, Y. C., Yang, Y. F., Yang, C. G., Shen, Q. Q., Zhou, J. M., and Yang, L. Z. 2003b. Soil enzymatic activity and growth of rice and barley as influenced by organic matter in an anthropogenic soil. *Geoderma*, 115: 149-160.
- Lin, Z., and Puls, R. W. 2003. Potential indicators for the assessment of arsenic natural attenuation in the subsurface. *Advances in Environmental Research*, 7 (4): 825-834.
- Liste, H. H., and Alexander, M. 2000. Plant-promoted pyrene degradation in soil. *Chemosphere*, 40: 7-10.
- Liste, H. H., and Prutz, I. 2006. Plant performance, dioxygenase-expressing rhizosphere bacteria, and biodegradation of weathered hydrocarbons in contaminated soil. *Chemosphere*, 62 (9): 1411-1420.
- Liu, C., Gorby, Y. A., Zachara, J. M., Fredrickson, J. K., and Brown, C. F. 2002. Reduction kinetics of Fe(III), Co(III), U(VI), Cr(VI), and Tc(VII) in cultures of dissimilatory metal-reducing bacteria. *Biotechnology and Bioengineering*, 80 (6): 637-649.
- Lloyd, J. R., Mabbett, A. N., Williams, D. R., and Macaskie, L. E. 2001. Metal reduction by sulphate-reducing bacteria: physiological diversity and metal specificity. *Hydrometallurgy*, 59 (2-3): 327-337.
- Lloyd, J. R., and Macaskie, L. E. 2000. Bioremediation of Radionuclide-Containing Wastewaters. In: Lovley, D. R., (Ed.), *Environmental Microbe-Metal Interactions*. American Society for Microbiology, Washington, pp. 277-327.
- Lloyd, J. R., Ridley, J., Khizniak, T., Lyalikova, N. N., and Macaskie, L. E. 1999. Reduction of technetium by *Desulfovibrio desulfuricans*: biocatalyst characterization and use in a flow-through bioreactor. *Applied and Environmental Microbiology*, 65: 2691-2696.
- Lloyd, J. R., Sole, V. A., Van Praagh, C. V. G., and Lovley, D. R. 2000. Direct and Fe(II)-mediated reduction of technetium by Fe(III)-reducing bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, 66 (9): 3743-3749.
- Lovley, D. R. 1993. Dissimilatory metal reduction. *Annuals Reviews of Microbiology*, 47: 263-290.
- Lovley, D. R. 2000. Fe(III) and Mn(IV) reduction. In: Lovley, D. R., (Ed.), *Environmental Microbe-Metal Interactions*. American Society for Microbiology, Washington, pp. 3-30.
- Lovley, D. R. 2003. Cleaning Up with Genomics: Applying Molecular Biology to Bioremediation. *Nature Reviews. Microbiology*, 1 (1): 35-44.
- Lovley, D. R., and Coates, J. D. 1997. Bioremediation of metal contamination. *Current Opinion in Microbiology*, 8: 285-289.

- Lovley, D. R., and Coates, J. D. 2000. Novel forms of anaerobic respiration of environmental relevance. *Current Opinion in Microbiology*, 3: 252-256.
- Lovley, D. R., and Phillips, E. J. P. 1992. Reduction of uranium by *Desulfovibrio desulfuricans*. *Applied and Environmental Microbiology*, 58 (3): 850-856.
- Lovley, D. R., Phillips, E. J. P., Gorby, Y. A., and Landa, E. R. 1991. Microbial reduction of uranium. *Nature*, 350 (6317): 413-416.
- Lovley, D. R., Woodward, J. C., and Chapelle, F. H. 1994. Stimulated anoxic biodegradation of aromatic hydrocarbons using Fe(III) ligands. *Nature*, 370: 128-131.
- Luo, Q. S., Wang, H., Zhang, X. H., Fan, X., and Qian, Y. 2006. *In situ* bioelectrokinetic remediation of phenol-contaminated soil by use of an electrode matrix and a rotational operation mode. *Chemosphere*, 64 (3): 415-422.
- Luo, Q.S., Wang, H., Zhang, X. H., and Qian, Y. 2004. Movement and transformation of nitrate in soil by non-uniform electrokinetics. *Environ. Sci.*, 25: 107-113.
- Macaskie, L. E., Bonthron, K. M., Yong, P., and Goddard, D. T. 2000. Enzymatically mediated bioprecipitation of uranium by a *Citrobacter* sp.: a concerted role for exocellular lipopolysaccharide and associated phosphatase in biomineral formation. *Microbiology*, 146: 1855-1867.
- Macías, Felipe. 1993. Contaminación de suelos: algunos hechos y perspectivas. En: Ortiz Silla, R., (Ed.), Problemática Geoambiental y Desarrollo, Tomo I, pp. 53-74. V Reunión Nacional de Geología Ambiental y Ordenación del Territorio. Murcia.
- Macías, F. 1996. Los suelos de mina: Su recuperación. En: Aguilar, J., Martínez, A. y Roca, A., (Eds.), Evaluación y Manejo de Suelos, pp. 227-243.
- Mahmood, S., Paton, G. I., and Prosser, J. I. 2005. Cultivation-independent *in situ* molecular analysis of bacteria involved in degradation of pentachlorophenol in soils. *Environmental Microbiology*, 7 (9): 1349-1360.
- Malina, G., Grotenhuis, J. T. C., and Rulkens, W. H. 1999. The effect of temperature on the bioventing of soil contaminated with toluene and decane. *Journal of Soil Contamination*, 8 (4): 455-480.
- Mars, A.E., Kasberg, T., Kaschabek, S.R., van Agteren, M. H., Janssen, D.B., and Reineke, W. 1997. Microbial degradation of chloroaromatics: use of the *meta*-cleavage pathway for mineralization of chlorobenzene. *Journal of Bacteriology*, 179: 4530-4537.
- Mas, A. y Azcúe, JM. 1993. Metales en sistemas biológicos. Promociones y Publicaciones Universitarias, S.A. LCT-74. Barcelona.
- Matteau, Y., and Ramsay, B. 1997. Active compost biofiltration of toluene. *Biodegradation*, 8: 135-141.
- Meagher, R. B., and Rugh, C. 1996. Phytoremediation of mercury and methyl mercury pollution using modified bacterial genes. IBC Conference, May 8, 1996. Abstract and Outline.
- McGrath, S. P. 1994. Effects of heavy metals from sewage sludge on soil microbes in agricultural ecosystems. In: Ross, S. M. (Ed.), Toxic Metals in Soil-Plant Systems. John Wiley & Sons, New York, pp. 247-260.
- McLean, J. S., Lee, J. U., and Beveridge, T. J. 2002. Interactions of bacteria and environmental metals, fine-grained mineral development, and bioremediation strategies. In: Huang, P. M., Bollag, J. M., and Senesi, N. (Eds.), Interactions Between Soil Particles and Microorganisms. John Wiley & Sons, New York, pp. 227-261.

- McNally, D.L., Mihelcic, J. R., and Lueking, D. R. 1998. Biodegradation of three- and four-ring polycyclic aromatic hydrocarbons under aerobic and denitrifying conditions. *Environmental Science and Technology*, 32: 2633–2639.
- Michalke, K., Wickensheiser, E. B., Mehring, M., Hirner, A. V., and Hensel, R. 2000. Production of volatile derivatives of metal(loid)s by microflora involved in anaerobic digestion of sewage sludge. *Applied and Environmental Microbiology*, 66: 2791-2796.
- Michel Jr., F. C., Reddy, C. A., and Forney, L. J. 1995. Microbial degradation and humification of the lawn care pesticide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid during composting of yard trimmings. *Applied and Environmental Microbiology*, 61: 2566-2571.
- Mihopoulos, P. G., Cuidan, M. T., and Sayles, G. D. 2001. Complete remediation of PCE contaminated unsaturated soil by sequential anaerobic-aerobic bioventing. *Water Science and Technology*, 43 (5): 365-372.
- Mohn, W. W., Radziminski, C. Z., Fortin, M. C., and Reimer, K. J. 2001. On site bioremediation of hydrocarbon-contaminated Arctic tundra soils in inoculated biopiles. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 57 (1-2): 242-247.
- Moutsatsou, A., Gregou, M., Matsas, D., and Protonotarios, V. 2006. Washing as a remediation technology applicable in soil heavily polluted by mining-metallurgical activities. *Chemosphere*, 63 (10): 1632-1640.
- Mueller, K. E., and Shann, J. R. 2006. PAH dissipation in spiked soil: impacts of bioavailability, microbial activity, and trees. *Chemosphere*, 64 (6): 1006-1014.
- Mulligan, C. N. 2001. An overview of in situ bioremediation processes. Proceedings of the 29th Annual Conference of the Canadian Society for Civil Engineering. Victoria, BC, May 30-June 2. Montreal, PQ: Canadian Society of Civil Engineering.
- Mulligan, C. N., and Kamali, M. 2003. Bioleaching of copper and other metals from low-grade oxidized mining ores by *Aspergillus niger*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 78: 497-503.
- Mulligan, C. N., and Yong, R. N. 2004. Natural attenuation of contaminated soils. *Environment International*, 30: 587-601.
- Mulligan, C. N., Yong, R. N., and Gibbs, B. F. 2001a. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology*, 60: 193-207.
- Mulligan, C.N., Yong, R. N., and Gibbs, B. F. 2001b. Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review. *Engineering Geology*, 60: 371-380.
- Nakamura, K., Hagimine, M., Sakai, M., and Furukawa, K. 1999. Removal of mercury from mercury-contaminated sediments using a combined method of chemical leaching and volatilization of mercury by bacteria. *Biodegradation*, 10: 443-447.
- National Research Council. 1993. In Situ Bioremediation: When Does It Work?. National Academy Press, Washington, DC.
- Nedunuri, K. V., Govindaraju, R. S., Banks, M. K., Schwab, A. P., and Chen, Z. 2000. Evaluation of phytoremediation for field-scale degradation of total petroleum hydrocarbons. *Journal of Environmental Engineering*, 126 (6): 483-490.
- Newman, L. A., and Reynolds, C. M. 2004. Phytodegradation of organic compounds. *Current Opinion in Biotechnology*, 15 (3): 225-230.

- Nieman, J. K., Sims, R. C., Sorensen, D. L., and Malean, J. E. 2005. Humic acid toxicity in biologically treated soil contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons and pentachlorophenol. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 49 (3): 283-289.
- Nikolova, N., and Nenov, V. 2005. BTEX degradation by fungi. *Water Science Techonology*, 51 (11): 87-93.
- Nobre, R. C. M., and Nobre, M. M. M. 2004. Natural attenuation of chlorinated organics in a shallow sand aquifer. *Journal of Hazardous Materials*, 110 (1-3): 129-137.
- Ortiz-Bernad, I., Anderson, R. T., Vrionis, H. A., and Lovley, D. R. 2004a. Vanadium respiration by *Geobacter metallireducens*: a novel strategy for the *in situ* removal of vanadium from groundwater. *Applied and Environmental Microbiology*, 70 (5): 3091-3095.
- Ortiz-Bernad, I., Anderson, R. T., Vrionis, H. A., and Lovley, D. R. 2004b. Resistance of Solid-Phase U(VI) to Microbial Reduction during In Situ Bioremediation of Uranium-Contaminated Groundwater. *Applied and Environmental Microbiology*, 70 (12): 7558-7560.
- Österreicher-Cunha, P., do Amaral Vargas, Jr, E., Davée, J. R., Pereira de Campos, T. M., Ferreira Nunes, C. M., Costa, A., dos Santos Antunes, F., País da Silva, M. I., and Mano, D. M. 2004. Evaluation of bioventing on a gasolina-ethanol contaminated undisturbed residual soil. *Journal of Hazardous Materials*, 110 (1-3): 63-76.
- OSRTI. 2003. Treatment Technologies for Site Cleanup: Annual Status Report (10th Edition). EPA 542-R-01-004.
- Pacific Northwest National Laboratory. 1994. Groundwater pump-and-treat, <http://www.pnl.gov/WEBTECH/nonvoc/pmpreat.html>.
- Page, M.M., and Page, C.L. 2002. Electoremediation of contaminated soils. *Journal of Environment Engineering*, 128: 208-219.
- Pankow, J. F., Johnson, R. L., and Cherry, J. A. 1993. Air Sparging in Gate Wells in Cutoff Walls and Trenches for Control of Plumes of Volatile Organic Compounds (VOCs). *Groundwater*, 31: 654-663.
- Pazos, M., Sanromán, M. A., and Cameselle, C. 2006. Improvement in electrokinetic remediation of heavy metal spiked kaolin with the polarity Exchange technique. *Chemosphere*, 62 (5): 817-822.
- Peters, R. W. 1999. Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 66: 151-210.
- Pieper, D. H., and Reineke, W. 2000. Engineering Bacteria for Bioremediation. *Current Opinion in Biotechnology*, 11 (3): 262-270.
- Piña, J., Merino, J., Errazu, A. F., and Bucalá, V. 2002. Thermal treatment of soils contaminated with gas oil: influence of soil composition and treatment temperature. *Journal of Hazardous Materials*, 94 (3): 273-290.
- Place, M. C., Coonfare, C. T., Chen, A. S. C., Hoepfel, R. E., and Rosansky, S. H. (Eds.). 2001. Principles and practices of bioslurping. Batelle Press, Columbus, OH. 190 pp.
- Plaza, G., Ulfing, K., Worsztynowicz, A., Malina, G., Krzeminska, B., and Brigmon, R. L. 2005. Respirometry for assessing the biodegradation of petroleum hydrocarbons. *Environmental Technology*, 26 (2): 161-169.
- Porta, J., López-Acevedo, M. y Roquero, C. 2003. Edafología para la agricultura y el medio ambiente. 3ª Edición. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid. 960 pp.
- Potin, O., Veignie, E., and Rafia, C. 2004. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by *Cladosporium sphaerospermum* isolated from an aged PAH contaminated soil. *FEMS Microbiology Ecology*, 51 (1): 71-78.

- Prenafeta-Boldu, F. X., Ballerstedt, H., Gerritse, J., and Grotenhuis, J. T. 2004. Bioremediation of BTEX hydrocarbons: effect of soil inoculation with the toluene-growing fungus *Cladophialophora* sp. Strain T1. *Biodegradation*, 15 (1): 59-65.
- Prenafeta-Boldu, F. X., Vervoort, J., Grotenhuis, J. T., and Van Groenestijn, J. W. 2002. Substrate interactions during the biodegradation of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene (BTEX) hydrocarbons by the fungus *Cladophialophora* sp. Strain T1. *Applied and Environmental Microbiology*, 68 (6): 2660-2665.
- RAAG. 2000. Evaluation of Risk Based Corrective Action Model. Remediation Alternative Assessment Group. Memorial University of Newfoundland, St John's, NF, Canada.
- Radwan, S., Sorkhoh, N., and El-Nemr, I. 1995. Oil biodegradation around roots. *Nature*, 376: 302.
- Raicevic, S., Wright, J. V., Veljkovic, V., and Conca, J. L. 2006. Theoretical stability assessment of uranyl phosphates and apatites: Selection of amendments for in situ remediation of uranium. *The Science of The Total Environment*, 355 (1-3): 13-24.
- Reddy, K. R., Admas, J. F., and Richardson, C. 1999. Potential technologies for remediation of Brownfield. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, 3 (2): 61-68.
- Reed, B. E., Carriere, P. C., and Moore, R. 1996. Flushing of a Pb(II) contaminated soil using HCl, EDTA, and CaCl₂. *Journal of Environmental Engineering*, 122 (1): 48-50.
- Riser-Roberts, E. 1998. Remediation of petroleum contaminated soil: biological, physical, and chemical processes. Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
- Risolou, V., Renaud, V., Trouvé, G., and Gilot, P. 2002. A laboratory pilot study of thermal decontamination of soils polluted by PCBs. Comparison with thermogravimetric analysis. *Waste Management*, 22 (1): 61-72.
- Rockne, K.J., Chee-Sanford, J. C., Sandford, R. A., Hedlund, B. P., and Staley, J. T. 2000. Anaerobic naphthalene degradation by microbial pure cultures under nitrate reducing conditions. *Applied and Environmental Microbiology*, 66: 1595-1601.
- Romantschuk, M., Sarand, I., Petänen, T., Peltola, R., Jonsson-Vihanne, M., Koivula, T., Yrjälä, K., Hahtela, K. 2000. Means to improve the effect of in situ bioremediation of contaminated soil: an overview of novel approaches. *Environmental Pollution*, 107: 179-185.
- Ronchel, M. C., Molina, L., Witte, A., Lutbiz, W., Molina, S., Ramos, J. L., and Ramos, C. 1998. Characterization of cell lysis in *Pseudomonas putida* induced upon expression of heterologous killing genes. *Applied and Environmental Microbiology*, 64 (12): 4904-4911.
- Ronchel, M. C., and Ramos, J. L. 2001. Dual system to reinforce biological containment of recombinant bacteria designed for rhizoremediation. *Applied and Environmental Microbiology*, 67 (6): 2649-2656.
- Ross, A. B., Jones, J. M., Chaiklangmuang, S., Pourkashanian, M., Williams, A., Kubica, K., Andersson, J. T., Kerst, M., Danihelka, P., and Bartle, K. D. 2002. Measurement and prediction of the emission of pollutants from the combustion of coal and biomass in a fixed bed furnace. *Fuel*, 81 (5): 571-582.
- Rugh, C. L., Wilde, H. D., Stack, N. M., Thompson, D. M., Summers, A. O., and Meagher, R. B. 1996. Mercuric ion reduction and resistance in transgenic *Arabidopsis thaliana* plants expressing a modified bacteria *merA* gene. *Proceedings of the National Academy of Science U.S.A.*, 93: 3182-3187.
- Safarzadeh-Amiri, A. 2001. O₃/H₂O₂ treatment of methyl-tert-butyl ether (MTBE) in contaminated waters. *Water Research*, 35 (15): 3706-3714.
- Saichek, R.E., and Reddy, K.R. 2003. Effect of pH control at the anode for the electrokinetic removal of phenanthrene from kaolin soil. *Chemosphere*, 51 (2003): 273-287.

- Santini, J. M., Sly, L. I., Schnagl, R. D., and Macy, J. M. 2000. A new chemolithoautotrophic arsenite-oxidizing bacterium isolated from a gold mine: phylogenetic, physiological, and preliminary biochemical studies. *Applied and Environmental Microbiology*, 66: 92-97.
- Sayer, J. A., Cotter-Howells, J. D., Watson, C., Hillier, S., and Gadd, G. M. 1999. Lead mineral transformation by fungi. *Current Biology*, 9: 691-694.
- Sayer, J. A., and Gadd, G. M. 2001. Binding of cobalt and zinc by organic acids and culture filtrates of *Aspergillus niger* grown in the absence or presence of insoluble cobalt or zinc phosphate. *Mycol. Research*, 105: 1261-1267.
- Schiewer, S., and Volesky, B. 2000. Biosorption processes for heavy metal removal. In: Lovley, D. R., (Ed.), *Environmental Microbe-Metal Interactions*. American Society for Microbiology, Washington, pp. 329-362.
- Schippers, A., and Sand, W. 1999. Bacterial leaching of metal sulfides proceeds by two indirect mechanisms via thiosulphate or via polysulfides and sulphur. *Applied and Environmental Microbiology*, 65: 319-321.
- Schüth, C, Bill, M., Barth, J. A. C., Slater, G. F., and Kalin, R. M. 2003. Carbon isotope fractionation during reductive dechlorination of TCE in batch experiments with iron samples from reactive barriers. *Journal of Contaminant Hydrology*, 66: 25-37.
- Shimizu, M., Kimura, M., Koyama, T., Suzuki, F., Ogawa, N., Miyashita, K., Sakka, K. and Ohmiya, K. 2002. Molecular breeding of transgenic rice plants expressing a bacterial chlorocatechol dioxygenase gene. *Applied and Environmental Microbiology*, 68: 4061-4066.
- Show, K. M., and Hicks, K. A. 2005. Natural Attenuation and Enhanced Bioremediation of Organic Contaminants in Groundwater. *Current Opinion in Biotechnology*, 16 (3): 246-253.
- Seaman, J. C, Arey, J. S., and Bertsch, P. M. 2001. Immobilization of nickel and other metals in contaminated sediments by hydroxyapatite addition. *Journal of Environmental Quality*, 30: 460-469.
- Sekhar, K. C., Kamala, C. T., Cari, N. S., Balaram, V., and García, G. 2005. Potential of *Hemidesmus indicus* for phytoextraction of lead from industrially contaminated soils. *Chemosphere*, 58 (4): 507-514.
- Shah, J. K., Sayles, G. D., Suidan, M. T., Mihopoulos, P., and Kaskassian, S. 2001. Anaerobic bioventing on unsaturated zone contaminated with DDT and DNT. *Water Science and Technology*, 43 (2): 35-42.
- Shibata, A., Inoue, Y., and Katayama, A. 2006. Aerobic and anaerobic biodegradation of phenol derivatives in various paddy soils. *The Science of the Total Environment*, 367 (2-3): 979-987.
- Silcox, G. D., Larsen, F. S., Owens, W. D., and Chorroszy-Marshall, M. 1995. Kinetics of hydrocarbon and pesticide removal from clay soils during thermal treatment in a pilot-scale rotary kiln. *Waste Management*, 15 (5-6): 339-349.
- Smith, W. L., and Gadd, G. M. 2000. Reduction and precipitation of chromate by mixed culture sulphate-reducing bacterial biofilms. *Journal of Applied Microbiology*, 88: 983-991.
- Smith, L. A., Means, J. L., Chen, A., Alleman, B., Chapma, C. C., Tixier Jr., J. S., Brauning, S. E., Gavaskar, A. R., and Royer, M. D. 1995. Remedial Option for Metals-Contaminated Sites. Lewis, Boca Ratón, FL.
- Son, A. J., Shin, K. H., Lee, J. U., and Kim, K. W. 2003. Chemical and ecotoxicity assessment of PAH-contaminated soils remediated by enhanced soil flushing. *Environmental Engineering Science*, 20 (3): 197-206.
- Sorensen, S. R., Schultz, A., Jacobsen, O. S., and Aamand, J. 2006. Sorption, desorption and mineralization of the herbicides glyphosate and MCPA in samples from two Danish soil and subsurface profiles. *Environmental Pollution*, 141 (1): 184-194.

- Southam, G. 2000. Bacterial surface-mediated mineral formation. In: Lovley, D. R., (Ed.), *Environmental Microbe-Metal Interactions*. American Society for Microbiology, Washington, pp. 257-276.
- Sposito, G. 1989. *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press, Inc. New York. 277 pp.
- Sreekrishnan, T. R., and Tyagi, R. D. 1994. Heavy metal leaching from sewage sludges; a techno-economic evaluation of the process options. *Environmental Technology*, 15: 531-543.
- Stephan, J. R., Chang, Y. J., Macnaughton, S. J., Kowalchuk, G. A., Leung, K. T., Flemming, C. A., and White, D. C. 1999. Effect of toxic metals on indigenous soil beta-subgroup proteobacterium ammonia oxidizer community structure and protection against toxicity by inoculated metal-resistant bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, 65: 95-101.
- Suthersan, S. S. 1997. *Remediation Engineering: Design Concepts*. Lewis Publishers. Boca Raton, FL.
- Tamaki, S., and Frankenberger, W. T. 1992. Environmental biochemistry of arsenic. *Reviews of Environment Contamination and Toxicology*, 124: 79-110.
- Tejada, M., García, C., González, J. L., and Hernández, M. T. 2006. Use of organic amendment as a strategy for saline soil remediation: Influence on the physical, chemical and biological properties of soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 38 (6): 1413-1421.
- Tejada, M., and González, J. L. 2005. Beet vinasse applied to wheat under dryland conditions affects soil properties and yield. *European Journal of Agronomy*, 23: 336-347.
- Terry, N. 1995. Can plants solve the Se problem?. Abstract Book of the Fourteenth Annual Symposium on Current Topics in Plant Biochemistry, Physiology, and Molecular Biology. University of Missouri, Columbia, MO, pp. 63-64.
- Terry, N. 1996. The use of phytoremediation in the clean-up of selenium polluted soils and waters. IBC Conference, May 8, 1996. Abstract and Outline.
- Thomas, R. A. P., Lawlor, K., Bailey, M., and Macaskie, L. E. 1998. Biodegradation of metal-EDTA complexes by an enriched microbial population. *Applied and Environmental Microbiology*, 64: 1319-1322.
- Thomas, R. W., and Koerner, R. M. 1996. Advances in HDPE barrier walls. *Geotextiles and Geomembranes*, 14: 393-408.
- Thompson-Eagle, E. T., and Frankenberger, W. T. 1992. Bioremediation of soils contaminated with selenium. In: Lal, R., and Stewart, B. A., (Eds.), *Advances in Soil Science*. Springer-Verlag, New York, pp. 261-309.
- Thompson, B.M., Morris, C.E., Stormont, J., and Anesky, M. D. 1994. Development of dry barrier for containment and remediation of waste sites. In: *Proceedings of Waste Management Symposia*, Vol. III, pp. 2193-2198.
- Thorn, K. A., and Kennedy, K. R. 2002. ¹⁵N NMR investigation of the covalent binding of reduced TNT amines to soil humic acid, model compounds, and lignocellulose. *Environmental Science and Technology*, 36 (17): 3787-3796.
- Tiburcius, E. R. L., Peralta-Zamora, P., and Emmel, A. 2005. Treatment of gasoline-contaminated waters by advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 126: 86-90.
- Tiedje, J. M. 1988. Ecology of Denitrification and Dissimilatory Nitrate Reduction to Ammonium. In: Zehnder, A. J. B., (Ed.), *Biology of Anaerobic Microorganisms*, John Wiley & Sons, New York, pp. 179-244.
- Uhrie, J. L., Drever, J. I., Colberg, P. J. S., and Nesbitt, C. C. 1996. In situ immobilisation of heavy metals associated with uranium leach mines by bacterial sulphate reduction. *Hydrometallurgy*, 43: 231-239.

- USACE. 1999. Multiphase extraction: Engineering and design. EM 1110-1-4010.
- USEPA. 1990a. Solvent Extraction Treatment. Engineering Bulletin. EPA, OERR and ORD, Washington, DC, EPA/540/2-90/013.
- USEPA. 1990b. Slurry Biodegradation. Engineering Bulletin, EPA/540/2-90/016.
- USEPA. 1996. Composting. Engineering Bulletin, EPA/540/5-96/502.
- USEPA. 1994. Thermal Desorption Treatment. Engineering Bulletin. EPA/540/5-94/501.
- USEPA. 1998a. On-site Incineration: Overview of Superfund Operating Experience. In: Solid Waste and Emergency Response (5102G). EPA/542/R/97/012. pp. 1-37.
- USEPA. 1998b. Landfarming. Office of the Underground Storage Tank, US Environmental Protection Agency. Publication # EPA 510-B-95-007.
- USEPA. 1999. Use of monitored natural attenuation at superfund, RCRA corrective action and underground storage tank sites. OSWER Directive Number 9200.4-17P. Office of Solid Waste and Emergency Response. Washington, DC.
- Valls, M., Atrian, S., de Lorenzo, V., and Fernández, L. A. 2000. Engineering a mouse metallothionein on the cell surface of *Ralstonia eutropha* CH34 for immobilization of heavy metals in soil. *Nature Biotechnology*, 18: 661-665.
- Valls, M., and de Lorenzo, V. 2002. Exploiting the genetic and biochemical capacities of bacteria for the remediation of heavy metal pollution. *FEMS Microbiology Reviews*, 26: 327-338.
- Valo, R., and Salkinoja-Salonen, M. S. 1986. Bioreclamation of chlorophenol-contaminated soil by composting. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 25: 68-75.
- van Benschoten, J. E., Matsumoto, R. R., and Young, W. H. 1997. Evaluation and analysis of soil washing for seven lead-contaminated soils. *Journal of Environment Engineering (ASCE)*, 123 (3): 217-224.
- Villatoro-Monzón, W. R., Mesta-Howard, A. M., and Razo-Flores, E. 2003. Anaerobic biodegradation of BTEX using Mn(IV) and Fe(III) as alternative electron acceptors. *Water Science Technology*, 48 (6): 125-131.
- Vogan, J. L., Focht, R. M., Clark, D. K., and Graham, S. L. 1999. Performance evaluation of a permeable reactive barrier for remediation of dissolved chlorinated solvents in groundwater. *Journal of Hazardous Materials*, 68: 97-108.
- Vogel-Miku, K., Drobne, D., and Regvar, M. 2005. Zn, Cd and Pb accumulation and arbuscular mycorrhizal colonisation of pennycress *Thlaspi praecox* Wulf. (Brassicaceae) from the vicinity of a lead mine and smelter in Slovenia. *Environmental Pollution*, 133(2): 233-242.
- Vronis, H. A., Anderson, R. T., Ortiz-Bernad, I., O'Neill, K. R., Resch, C.T., Peacock, A. D., Dayvault, R., White, D. C., Long, P. E., and Lovley, D. R. 2005. Microbiological and Geochemical Heterogeneity in an *In Situ* Uranium Bioremediation Field Site. *Applied and Environmental Microbiology*, 71 (10): 6308-6318.
- Wait, S. T, and Thomas, D. 2003. The characterization of base oil recovered from the low temperature thermal desorption of drill cuttings. SPE/EPA Exploration and Production Environmental Conference, March 10-12, San Antonio, TX, pp. 151-158.
- Walker, D. J. and Bernal, M. P. 2003. The effects of copper and lead on growth and zinc accumulation of *Thlaspi caerulescens* J. and C. Presl: implications for phytoremediation of contaminated soils. *Water, Air, and Soil Pollution*, 151: 361-372.

- Walton, B. T., and Anderson, T. A. 1990. Microbial degradation of trichloroethylene in the rhizosphere: Potential application to biological remediation of waste sites. *Applied and Environmental Microbiology*, 56: 1012-1016.
- Wang, Y. T. 2000. Microbial reduction of chromate. In: Lovley, D. R., (Ed.), *Environmental Microbe-Metal Interactions*. American Society for Microbiology, Washington, pp. 225-235.
- Watanabe, M. E. 1996. Starved bacteria investigated as bioremediation barrier technology. *Environmental Science and Technology*, 30(8): A333-A333.
- Weiner, J. M., and Lovley, D. R. 1998. Rapid benzene degradation in methanogenic sediments from a petroleum-contaminated aquifer. *Applied and Environmental Microbiology*, 64 (5): 1937-1939.
- Wenzel, W. W., Adriano, D. C., Salt, D., and Smith, R. 1999. Phytoremediation: a plant-microbe-based remediation system. In: Adriano, D. C., Bollag, J. M., Frankenberger, W. T., and Sims, R. C. (Eds.), *Bioremediation of Contaminated Soils*. ASA Monograph n° 37. Madison, WI, USA. pp. 456-508.
- Wenzel, W. W., and Jockwer, F. 1999. Accumulation of heavy metals in plants grown on mineralised soils of the Austrian Alps. *Environmental Pollution*, 104 (1): 145-155.
- Wenzel, W. W., Unterbrunner, R., Sommer, P., and Sacco, P. 2003. Chelate-assisted phytoextraction using canola (*Brassica napus* L.) in outdoors pot and field-lysimeter experiments. *Plant and Soil*, 249: 83-96.
- White, C., and Gadd, G. M. 1998. Accumulation and effects of cadmium on sulphate-reducing bacterial biofilms. *Microbiology*, 144: 1407-1415.
- White, C., and Gadd, G. M. 2000. Copper accumulation by sulphate-reducing bacterial biofilms. *Microbiology Letters*, 183: 313-318.
- White, C., Sayer, J. A., and Gadd, G. M. 1997. Microbial solubilization and immobilization of toxic metals: key biochemical processes for treatment of contamination. *FEMS Microbiology Reviews*, 20: 503-516.
- Widrig, D.L., Boopathy, R., and Manning, Jr., J.F. 1997. Bioremediation of TNT-contaminated soil: a laboratory study. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16: 1141-1148.
- Wildung, R. E., Gorby, Y. A., Krupka, K. M., Hess, N. J., Li, S. W., Plymale, A. E., and Fredrickson, J. K. 2000. Effect of electron donor and solution chemistry on products of dissimilatory reduction of technetium by *Shewanella putrefaciens*. *Applied and Environmental Microbiology*, 66: 2451-2460.
- Wilkin, R. T., and McNeil, M. S. 2003. Laboratory evaluation of zero-valent iron to treat water impacted by acid mine drainage. *Chemosphere*, 53: 715-725.
- Williams, J. B. 2002. Phytoremediation in wetland ecosystems: progress, problems, and potential. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 21 (6): 607-635.
- Williams, R. T., Ziegenfuss, P. S., and Sisk, W. E. 1992. Composting of explosives and propellant contaminated soils under thermophilic and mesophilic conditions. *Journal of Industrial Microbiology*, 9: 137-144.
- Wu, S. C., Cheung, K. C., Luo, Y. M., and Wong, M. H. 2006. Effects of inoculation of plant growth-promoting rhizobacteria on metal uptake by *Brassica juncea*. *Environmental Pollution*, 140 (1): 124-135.
- Wu, J. J., Wu, C. C., Ma, H. W., and Chang, C. C. 2004. Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 54 (7): 997-1003.
- Yee, D. C., Maynard, J. A., and Wood, T. K. 1998. Rhizoremediation of trichloroethylene by a recombinant, root-colonizing *Pseudomonas fluorescens* strain expressing toluene *ortho*-monooxygenase constitutively. *Applied and Environmental Microbiology*, 64: 112-118.

- Zablotowicz, R. M., Hoagland, R. E., and Locke, M. A. 1994. Glutathione S-transferase activity in rhizosphere bacteria and the potential for herbicide detoxification. In: Anderson, T. A., and Coats, J. R., (Eds.), *Bioremediation Through Rhizosphere Technology*. American Chemical Society, Washington, D. C. pp. 184-198.
- Zhang, C., Daprato, R. C., Nishino, S. F., Spain, J. C., and Hughes, J. B. 2001. Remediation of dinitrotoluene contaminated soils from former ammunition plants: Soil washing efficiency and effective process monitoring in bioslurry reactors. *Journal of Hazardous Materials*, 87 (1-3): 139-154.
- Zhou, L. X., and Wong, J. W. C. 2001. Effect of dissolved organic matter from sludge and sludge compost on soil copper sorption. *Journal of Environmental Quality*, 30: 878-883.