

TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA ESTABILIZACIÓN GEOMECÁNICA Y LA DESCONTAMINACIÓN DE LODOS CON RESIDUOS DE LINDANO (BALSA DE DECANTACIÓN DEL VERTEDERO DE SARDAS, SABIÑÁNIGO, HUESCA)

Cristina Urcola Monreal



TRABAJO FIN DE MÁSTER
MÁSTER EN GEOLOGÍA: TÉCNICAS Y APLICACIONES
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA
FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
DICIEMBRE DE 2021

Agradecimientos

Quisiera expresar, en primer lugar, mi agradecimiento a Javier Gómez y Jesús Fernández, por darme la oportunidad de realizar este Trabajo de Fin de Máster continuando la línea de investigación de mi Trabajo de Fin de Grado. En segundo lugar, muchas gracias por la paciencia y tiempo dedicado a lo largo de la realización de este trabajo.

A Javier, no podría haber tenido un mejor tutor, siempre al pie del cañón dispuesto a ayudarme en todo momento incluso estando de vacaciones. Gracias por el ánimo y dedicación en esta última y difícil semana. Siempre estaré agradecida.

A Jesús, por brindarme la oportunidad de seguir trabajando un año más en este tema que tanto me gusta e interesa.

A Quique, ese técnico de laboratorio que siempre tiene solución para todo. Imprescindible para la realización de este trabajo.

A Luis Auque, por su paciencia, disponibilidad y madrugones. Gracias por hacérmelo más fácil.

A Alfonso Yuste por su ayuda, amabilidad y consejos.

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA



TRABAJO FIN DE MÁSTER

TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA ESTABILIZACIÓN GEOMECÁNICA Y LA
DESCONTAMINACIÓN DE LODOS CON RESIDUOS DE LINDANO (BALSA DE
DECANTACIÓN DEL VERTEDERO DE SARDAS, SABIÑÁNIGO, HUESCA)

ELECTROKINETICS FOR THE GEOMECHANICAL STABILIZATION AND
REMEDIATION OF LINDANE-CONTAMINATED SLUDGE (SARDAS LANDFILL
DECANTING POOL, SABIÑÁNIGO, HUESCA)

AÑO 2021

PARA LA OBTENCIÓN DEL TITULO DE:

MASTER EN GEOLOGÍA: TÉCNICAS Y APLICACIONES

AUTORA:

CRISTINA URCOLA MONREAL

DIRECTORES:

JESÚS FERNÁNDEZ CASCÁN

DEPARTAMENTO DE DESARROLLO RURAL Y SOSTENIBILIDAD, GOBIERNO DE ARAGÓN

JAVIER GÓMEZ JIMÉNEZ

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA, UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

ZARAGOZA, ESPAÑA, DICIEMBRE DE 2021

Índice

RESUMEN	V
ABSTRACT	V
1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 LA BALSA DE LIXIVIADOS DEL VERTEDERO DE SARDAS: PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	1
1.1.1 <i>El lindano y el HCH.....</i>	3
1.1.2 <i>Contaminación por HCH en Sabiñánigo: resumen histórico</i>	5
1.1.3 <i>Objetivos.....</i>	7
1.2 CONTEXTO GEOLÓGICO	7
1.2.1 <i>Geología regional</i>	7
1.2.2 <i>Geología e hidrogeología del vertedero de Sardas.....</i>	9
2 REMEDIACIÓN ELECTROQUÍMICA O ELECTRORREMEDIACIÓN	10
3 METODOLOGÍA.....	13
3.1 MUESTREO DE LA BALSA DE LIXIVIADOS	13
3.2 EXPERIMENTOS DE ELECTRORREMEDIACIÓN.....	14
3.2.1 <i>Diseño de los experimentos de electrorremediación</i>	14
3.2.2 <i>Descripción de los experimentos de electrorremediación</i>	16
3.2.3 <i>Protocolo de muestreo de gases, líquidos y sólidos en los experimentos</i>	18
3.3 TÉCNICAS ANALÍTICAS	20
4 RESULTADOS	23
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS LODOS	23
4.1.1 <i>Granulometría</i>	24
4.1.2 <i>Contenido en humedad y en materia orgánica</i>	25
4.1.3 <i>Permeabilidad y porosidad</i>	25
4.1.4 <i>Plasticidad</i>	27
4.1.5 <i>Mineralogía</i>	28
4.1.6 <i>Contenido en contaminantes organoclorados.....</i>	29
4.2 EXPERIMENTOS DE ELECTRORREMEDIACIÓN.....	30
4.2.1 <i>Monitorización periódica de los experimentos</i>	30
4.2.2 <i>Ánalysis post-mortem de los lodos electrorremediados.....</i>	38
5 DISCUSIÓN	52
5.1 BALANCE DE MASAS DE LOS COMPUESTOS ORGANOCLORADOS EN LAS DISTINTAS FASES.....	52
5.2 REACCIONES RESPONSABLES DE LA ELIMINACIÓN DEL HCH EN LOS EXPERIMENTOS	57

6	CONCLUSIONES	60
7	BIBLIOGRAFÍA.....	61
ANEXOS		65
ANEXO A	LA ELECTRORREMEDIACIÓN: DESCRIPCIÓN DE LOS PROCESOS Y EVALUACIÓN DE SU EFECTIVIDAD	67
ANEXO B	DESCRIPCIÓN DE LAS METODOLOGÍAS DE ANÁLISIS.....	79
ANEXO C	PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS ORGANOCLORADOS.....	91
ANEXO D	TABLAS DE DATOS	95

Resumen

La empresa INQUINOSA vertió durante las dos últimas décadas del siglo XX grandes cantidades de residuos procedentes de la fabricación de lindano en el vertedero de Sardas, cerca de Sabiñánigo. El vertedero está ubicado en una cárcava excavada en la Formación Margas de Larrés, con el talud frente al río Gállego. Durante las tormentas, los residuos contaminados son arrastrados hacia el río y, para evitarlo, se construyó una balsa de lixiviación. Ahora esta balsa está casi colmatada y el Gobierno de Aragón está diseñando un plan para desmantelarla. Una de las técnicas que se está barajando para la descontaminación *in situ* es la electrorremediación. Con el fin de probar la técnica para la degradación del lindano y del resto de contaminantes organoclorados presentes en los lodos de la balsa, en este TFM se han diseñado y monitorizado seis experimentos en celdas electroquímicas de pequeña escala. Los experimentos difieren en tamaño, geometría del electrodo, material del electrodo e intensidad del campo eléctrico aplicado. Antes de someter los lodos a la electrorremediación, se procedió a realizar una caracterización completa de estos lodos contaminados (análisis granulométrico, contenido de agua y materia orgánica, permeabilidad, porosidad y mineralogía). Además, la concentración de 38 contaminantes organoclorados se ha medido mediante cromatografía de gases por espectrometría de masas. Durante el tratamiento electroquímico, se midieron periódicamente el pH, la temperatura y el amperaje, y se recogió agua de un recipiente perforado colocado cerca del ánodo. Después del tratamiento electroquímico, el lodo de la celda se diseccionó en rodajas y cada rodaja se analizó para los mismos 38 compuestos organoclorados. En todos los experimentos se observó una reducción significativa de la masa total de contaminantes organoclorados, desde un mínimo del 20% en el experimento con electrodos de acero, hasta casi el 90% en el experimento con electrodos de fibra de carbono y un campo eléctrico de 200 V/m. Estos alentadores resultados respaldan el uso de técnicas de electrorremediación para descontaminar los lodos en la balsa de lixiviación del vertedero de Sardas.

Abstract

The company INQUINOSA dumped during the last two decades of the 20th century large amounts of wastes from the production of lindane in the Sardas landfill near Sabiñánigo. The landfill site is located in a gully excavated in the marly Larrés formation facing the Gállego river. During storms the toxic wastes are washed towards the river and a decanting pool was constructed to stop these contaminated sediments from reaching the river. Now this pool is almost filled with sediments and the Government of Aragón is designing a plan to dismantle the

pool. One of the techniques that is being considered for in situ decontamination is electrochemical remediation. In order to test the technique for the degradation of lindane and other organochloride pollutants, in this Dissertation six small-scale mockup electrochemical experiments have been designed and monitored. Experiments differ in size, electrode geometry, electrode material and intensity of the applied electric field. Before submitting samples of the Sardas' pool sediments to the electric current, a complete characterization of the contaminated mud has been carried out (grain size analysis, water and organic matter contents, permeability, porosity and mineralogy). Also, the concentration of 38 organochloride pollutants has been measured by mass spectrometry gas chromatography. During the electrochemical treatment, pH, temperature and amperage were measured periodically, and water was collected from a perforated container placed near the anode. After the electrochemical treatment the mud in the cell was dissected into slices and each slice was analyzed for the same 38 organochloride compounds. In all the experiments a significant reduction of the total mass of organochloride contaminants was observed, from a minimum of 20% in the experiment with steel electrodes, to almost 90% in the experiment with carbon fiber electrodes and a 200 V/m electric field. This encouraging results give support to the use of electrochemical remediation techniques to decontaminate the muds in the Sardas decanting pool.

1 Introducción

El avance del desarrollo industrial en el entorno de Sabiñánigo propició la instalación y asentamiento de empresas e industrias de distinta índole desde los años 60 del siglo pasado. La mala gestión de los productos de desecho, por parte de algunas empresas, vertidos sin ningún tipo de control y prevención de la contaminación, ha generado un problema medioambiental considerado entre los más graves a nivel nacional. Sin lugar a dudas, la empresa INQUINOSA (Industrias Químicas del Noroeste S.A) instalada en 1975 a las afueras de Sabiñánigo, próxima al río Gállego, es la mayor responsable de la contaminación que afecta a esta área. INQUINOSA, estuvo vertiendo de forma incontrolada los residuos de la fabricación del pesticida lindano desde 1978 hasta 1992 en dos vertederos cercanos al municipio: Bailín y Sardas (Gobierno de Aragón, 2016-2022)

Debido al grave problema ambiental generado por la mala gestión de INQUINOSA, el Gobierno de Aragón prohibió la fabricación de lindano en el año 1990. A partir de esta fecha, las autoridades competentes han tomado diferentes medidas para contener la contaminación en esta área. En concreto, en 1996 se selló y construyó una balsa de lixiviados en el vertedero de Sardas en el que se centra el estudio. Tras 25 años de funcionamiento de la balsa, convendría realizar su desmantelamiento para garantizar la capacidad de almacenamiento del sistema de depuración de Sardas (Gobierno de Aragón, 2016-2022).

En este Trabajo de Fin de Máster se pretende comprobar la viabilidad de la técnica de electrorremediación en los lodos contaminados de la balsa de lixiviados del vertedero de Sardas.

1.1 La balsa de lixiviados del vertedero de Sardas: Planteamiento del problema

El vertedero de Sardas, en el que se centra este trabajo, se ubica a menos de 1 km al este del casco urbano de Sabiñánigo, en la comarca del Alto Gállego de la provincia de Huesca. El municipio de Sabiñánigo está delimitado por la Sierra de Guara en el sur y por los municipios pirenaicos de Biescas y Panticosa hacia el norte (Freire, 2018). Geológicamente, el vertedero está situado sobre una cárcava excavada en la formación margas de Larrés (Fernández *et al.*, 2013; Samper *et al.*, 2019). Como se observa en la Figura 1, el vertedero de Sardas se encuentra a orillas del río Gállego y su embalse. Además, también puede verse como la carretera N-330 atraviesa al vertedero por la mitad, dividiendo el espacio en dos áreas bien diferenciadas (Freire, 2018):

- El área al este de la carretera N-330, con una extensión de 3.2 ha, que comprende el antiguo

vertedero de Sardas.

- El área al oeste de la carretera N-330, con una extensión de 2 ha, donde se acumulan residuos movilizados al construir la carretera desde el frente del vertedero. Bajo los residuos se encuentra un acuífero coluvial cuaternario afectado por la contaminación, por lo que en esta zona se sitúan los pozos de control piezométrico, dos balsas de lixiviados y las instalaciones de control hidrogeológico, de drenaje y depuración, tanto de los lixiviados como del DNAPL¹. En esta área se sitúa la balsa de lixiviados en la que se centra el presente Trabajo de Fin de Máster.

El vertedero tiene un volumen de 50.000-80.000 m³ y contiene residuos urbanos e industriales muy diversos, destacando los residuos de fabricación de cloroalcalis y, sobre todo, los de la fabricación del lindano (Fernández *et al.*, 2013), tanto HCH sólido como 3.000 m³ en forma líquida (DNAPL) (Gobierno de Aragón, 2016).



Figura 1. Situación de la balsa de lixiviación y el vertedero de Sardas, dividido en 2 por la intersección de la carretera N-330 (en rojo), el río Gállego y su embalse, la empresa INQUINOSA y el municipio de Sabiñánigo.

La balsa de lixiviación del vertedero de Sardas tiene una capacidad de 3.000 m³ y un volumen acumulado de 1.000 m³ de lodos contaminados. Recoge los lixiviados de la cuneta situada al pie del vertedero. El tiempo transcurrido desde su construcción, la elevada toxicidad de sus lodos, la peligrosa localización de la balsa y la necesidad de garantizar la capacidad de almacenamiento del sistema de depuración del vertedero de Sardas, condicionan la necesaria reubicación de los lodos contenidos en ella. La reubicación es una operación compleja, de elevado riesgo, debido a los siguientes factores (Lin Biovolt-Tech, 2020):

- Compleja manipulación de los lodos contenidos en la balsa debido a su comportamiento altamente plástico y fluido, al permanecer saturados y no estar compactados aun después de haber permanecido mucho tiempo acumulados en la balsa, por lo que sería necesario modificar el comportamiento mecánico de los lodos mediante su secado antes de desmantelar la balsa.

¹ DNAPL: fase densa no acuosa con residuos de lindano.

- Elevado riesgo de afectar a las aguas subterráneas y al embalse del río Gállego en caso de dañar la balsa durante el transcurso del desmantelamiento.
- Posibilidad de afectar a la salud humana si se produjera la ruptura de la balsa de lixiviación, debido al carácter tóxico de los lodos.

Por todo ello, es importante, antes de proceder a la extracción de los lodos, modificar su comportamiento mecánico y disminuir su toxicidad. En este sentido, las técnicas de electrorremediación *in situ* son una alternativa prometedora.

1.1.1 El lindano y el HCH

El lindano es una sustancia sintética organoclorada sólida y blanquecina a temperatura y presión ambiente. La síntesis del lindano en la fábrica de INQUINOSA se realizaba adicionando cloro a un tanque lleno de benceno en presencia de radiación ultravioleta que actúa como catalizador. La cantidad de benceno utilizada en estas reacciones es considerable ya que, además de ser un reactivo, actúa como disolvente. Una vez retirado el exceso de disolvente se genera un sólido blanco amarillento, constituido por una mezcla de diferentes isómeros de hexaclorociclohexano (HCH), que se denomina HCH técnico (Gobierno de Aragón, 2011). Estos isómeros, denominados α -, β -, γ -, δ - y ε -HCH, tienen una estructura molecular común formada por 6 átomos de carbono en forma de anillo, 6 átomos de hidrógeno y 6 de cloro, que sustituyen a otros tantos átomos de hidrógeno (Figura 2). La posición de los 6 átomos de cloro en relación a los de hidrógeno determina la formación de uno u otro isómero (Hernández-Espinal, 2016).

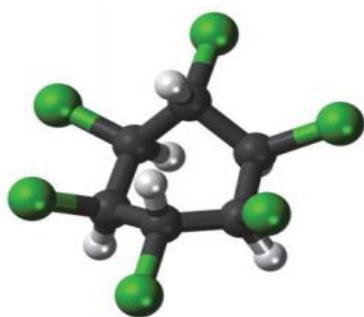


Figura 2. Estructura molecular del hexaclorociclohexano (HCH). En negro se representan los 6 átomos de C, en gris los átomos de H y en verde los átomos de Cl. (Wikipedia, “lindano”).

Esta mezcla de isómeros (60-70% de α -HCH, 5-12% de β -HCH, 10-12% de γ -HCH, 6-10% de δ -HCH y 3-4% de ε -HCH) puede ser purificada para obtener el **lindano**, el **isómero gamma del hexaclorociclohexano (γ -HCH)**, que es el único con propiedades plaguicidas. El primer paso del proceso consiste en refrigerar el HCH técnico caliente y retirar el exceso de benceno cristalizado y parte de los isómeros (sobre todo el α -HCH). Seguidamente se sigue purificando la mezcla disuelta en metanol mediante destilación fraccionada, hasta obtener finalmente un sólido

blanco constituido por al menos el 99% de lindano (Calvelo Pereira, 2008). En todo el proceso se genera una enorme cantidad de residuos, puesto que sólo entre el 10 y el 12% de todos los productos formados es lindano. El resto (88-90%), es polvo de HCH y unas colas de destilación compuestas por HCH enriquecido en el isómero delta e impurezas de otros compuestos organoclorados (alcanos, bencenos y fenoles con un número variables de átomos de cloro, desde uno hasta siete). Todos estos compuestos han sido analizados en los lodos muestreados de la balsa de lixiviados, tanto antes del proceso de electrorremediación como después.

Las principales **propiedades del HCH**, relevantes para predecir su comportamiento como contaminante, son (Calvelo Pereira, 2008):

- Baja solubilidad en agua.
- Alta solubilidad en disolventes orgánicos.
- Elevada estabilidad térmica y química.
- Punto de fusión variable en función del isómero, pero en general bajo.
- Carácter de semivolátil a volátil.
- Valores de la constante adimensional de la ley de Henry (k'_H) intermedios.
- Valores del coeficiente de reparto octanol-agua (LogK_{ow}) elevados.

Tabla 1. propiedades físicas y químicas más importantes de los principales isómeros de HCH (Calvelo-Pereira, 2008).

Propiedad	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH
Fórmula molecular	$C_6H_6Cl_6$			
Masa molecular (g/mol)	290.85			
Punto ebullición (°C)	288	60	323	60
Punto fusión (°C)	157-160	309-310	112.5	138-139
Solubilidad en agua (sólido, mg/L)	1.6	0.32	6.2	9
Solubilidad en metanol (mg/L)	23,000	16,000	74,000	273,000
Presión de vapor (sólido, Pa)	$5.3 \cdot 10^{-3}$	$4.3 \cdot 10^{-5}$	$2.9 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-3}$
Constante de Henry, H ($\text{Pa} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}$)	0.87	0.12	0.13	0.073
Coeficiente reparto (logK_{ow})	3.8	3.78	3.61-3.72	4.14
Coeficiente reparto (logK_{oc})	3	3.57	3.57	3.8
Coeficiente reparto (logK_{oa})	7.25	8.09	7.88-7.99	8.66

El **lindano** es el único isómero con las características adecuadas para ser destinado al uso comercial como pesticida: una elevada estabilidad química (propia de todos los isómeros y derivada del carácter no polar de la molécula y de la fortaleza de sus enlaces Cl-C), que impide su transformación y dificulta su degradación natural y metabólica; un punto de fusión bajo, en torno a 110°C, el más bajo de todos los isómeros; un carácter semivolátil y un valor intermedio de la constante de la ley de Henry, que le permiten difundirse tanto por el agua del suelo como por el aire atmosférico (Figura 3); una solubilidad en agua intermedia (6.2 mg/L) y un valor de logK_{ow} próximo a 3.7, que lo sitúan en el campo de la bioacumulación, por lo que el lindano

queda retenido en los tejidos lipídicos de los organismos, aumentando su concentración conforme se asciende a niveles superiores de la cadena trófica (Figura 3) (Gobierno de Aragón, 2016).

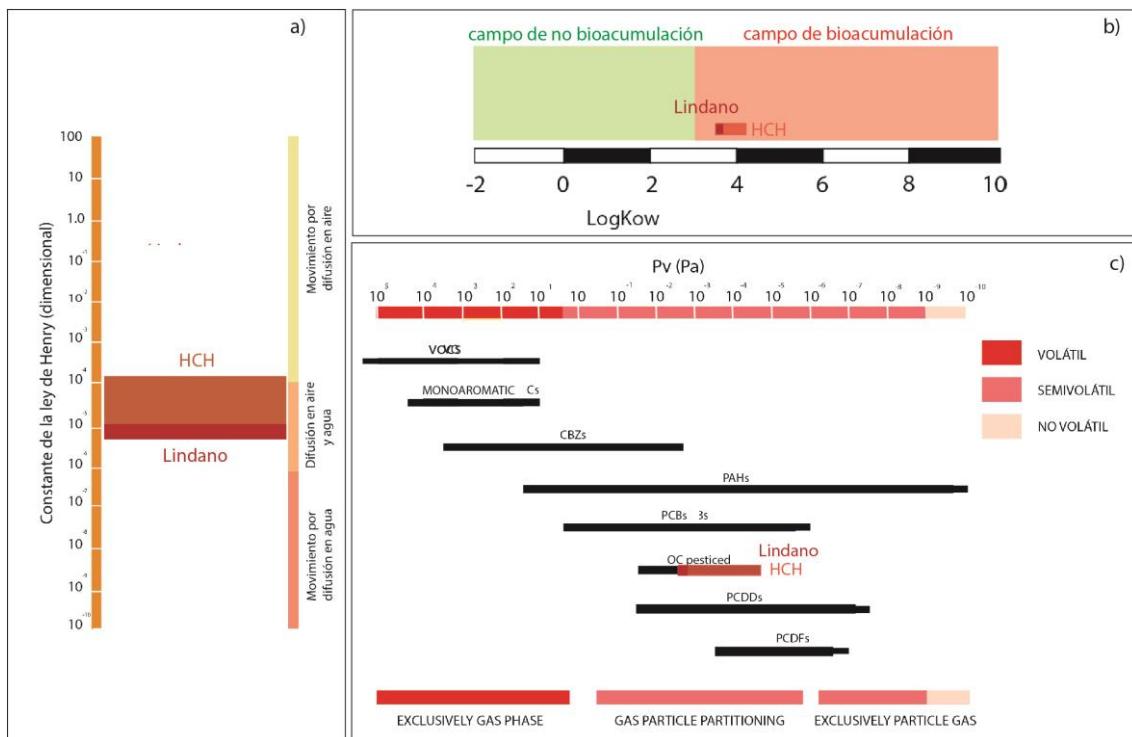


Figura 3: Principales propiedades físicas de los contaminantes orgánicos, en cada propiedad se ha indicado en naranja oscuro los valores para el HCH y en rojo para el lindano. a) Constante de la ley de Henry en forma adimensional (Modificado de Trapp & McFarlane, 1995). b) Coeficiente de reparto octanol-agua en forma logarítmica ($\log K_{ow}$) en el que se ha indicado el campo de bioacumulación y no bioacumulación en tejidos orgánicos (Modificado de Trapp & McFarlane, 1995). c) Presión de vapor expresada en pascales a una temperatura de 25°C . Se incluyen distintos compuestos orgánicos contaminantes: OC pesticidas: grupo de los compuestos organoclorados al que pertenece el HCH y el lindano, VOCs (compuestos orgánicos volátiles), Monoaromatic HCs (hidrocarburos monoaromáticos), CBZs o clorobencenos, PAHs (hidrocarburos aromáticos policlorados), PCBs (bifenilos policlorados PCDDs (dibenzodioxinas policloradas) y PCDF (dibenzofuranos policlorados) (Modificada de Smith y Jones, 2000).

Las propiedades explicadas anteriormente le aportan al lindano una elevada toxicidad, y por ello, **este compuesto y otros isómeros del HCH han sido incluidos en la lista de contaminantes orgánicos persistentes (COP) del Convenio de Estocolmo** (Vijgen et al., 2011; Emgrisa, en línea) estando prohibida su producción desde el año 2008 por la Unión Europea (Gobierno de Aragón, 2016) y por el Convenio de Estocolmo desde el año 2009.

1.1.2 Contaminación por HCH en Sabiñánigo: resumen histórico

A principios del siglo XX, el municipio de Sabiñánigo disponía de las condiciones propicias para la evolución del desarrollo industrial: el crecimiento poblacional, el avance industrial junto con la mejora de la movilidad y transporte de mercancías gracias a la instalación, en 1893, del ferrocarril. Estas condiciones fomentaron el asentamiento de distintas industrias como la fábrica INQUINOSA en el entorno de Sabiñánigo (FCC, en línea).

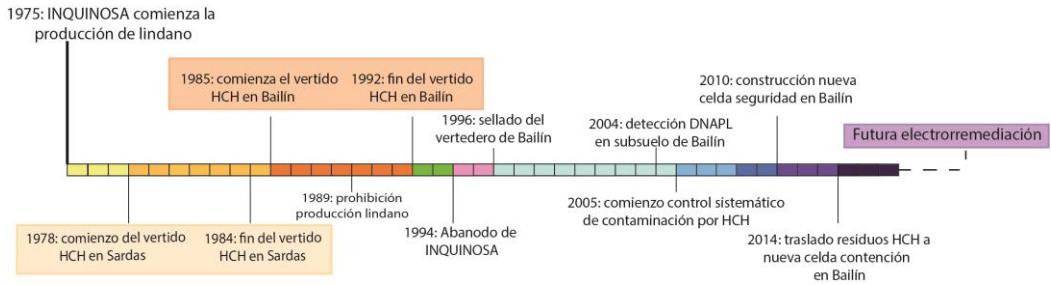


Figura 4. Historia de contaminación por HCH en el área de Sabiñánigo. Se han señalado las actividades y fechas de mayor importancia, desde la instalación de la fábrica INQUINOSA hasta las últimas medidas de prevención y control realizadas por el Gobierno de Aragón que permitan entender el problema de contaminación en Sabiñánigo.

Como muestra el cronograma de la Figura 4, INQUINOSA se dedicó a la producción de lindano desde 1975, cuando se instaló la fábrica, hasta 1989, cuando el Gobierno de Aragón prohibió su producción al haber detectado lindano en el río Gállego un año antes. Los desechos de la producción del lindano (residuos tóxicos sólidos, líquidos y tierras contaminadas) fueron vertidos sin ninguna medida de control de la contaminación en dos vertederos muy próximos al municipio de Sabiñánigo y al río Gállego: el ya mencionado vertedero de Sardas y el de Bailín, situado unos 2 km al sur del casco urbano, en el Barranco del arroyo de Bailín (Figura 5). Aunque no se dispone de datos fiables sobre la producción de INQUINOSA, se estima que en total se generaron alrededor de 7.000 t de residuos sólidos al año y entre 300-500 t de residuos líquidos (Gobierno de Aragón, 2016).

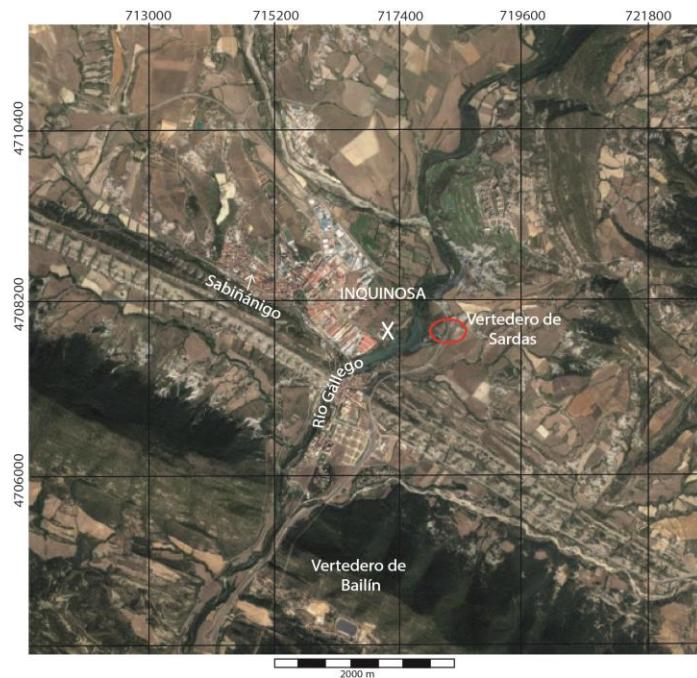


Figura 5: Situación geográfica de los vertederos de Sardas y Bailín, la empresa INQUINOSA y el río Gállego.

INQUINOSA vertió los residuos tóxicos desde 1978 hasta 1984 al vertedero de Sardas y desde 1985 hasta 1992 al vertedero de Bailín. Finalmente, en 1994 se produce el abandono de la fábrica de INQUINOSA (Figura 4), sin contener ni asegurar el control de la contaminación

albergada en los vertederos y en la propia fábrica, que han actuado como focos de contaminación desde entonces (Gobierno de Aragón, 2016).

No fue hasta el año 1996 cuando comenzaron a realizarse las primeras actividades destinadas al control y prevención de la contaminación en Sabiñánigo. En este año, el Gobierno de Aragón procedió a sellar la superficie del vertedero de Sardas con una lámina de PEAD (polietileno de alta densidad) y la parte frontal con una pantalla de cemento-bentonita. Además, en este mismo año, se construyó la balsa de lixiviación de Sardas, que recibió los lixiviados de diversa naturaleza drenados del interior del vertedero durante un año. Hasta el día de hoy, recibe la escorrentía de la cuneta situada en el pie del vertedero (Fernández *et al.*, 2013).

1.1.3 Objetivos

El objetivo de este trabajo es **valorar la eficacia de la técnica de electrorremediación para el secado de los lodos contaminados y para la degradación de los compuestos tóxicos organoclorados, en especial los diferentes isómeros del HCH, al ser los únicos clasificados como contaminantes orgánicos persistentes por el Convenio de Estocolmo**. Para ello se realizará una caracterización mineralógica y física de los lodos de la balsa de lixiviados del vertedero de Sardas, tanto previa a la remediación electroquímica como tras haberla aplicado. Esta caracterización permitirá valorar la viabilidad de la técnica de electrorremediación en la balsa de lixiviación de Sardas a escala real, con el objetivo de secar los lodos y degradarlos, minimizando la contaminación por compuestos organoclorados previa a su desmantelamiento.

1.2 Contexto geológico

1.2.1 Geología regional

El vertedero de Sardas se encuentra situado en la cordillera pirenaica (Figura 6). Esta cordillera se formó durante la Orogenia Alpina como consecuencia de la convergencia y colisión de las placas Ibérica y Europea entre el Cretácico superior y el Mioceno, afectando tanto a la cobertura mesozoica como al zócalo paleozoico (Sánchez, 2012). En la cordillera destaca una orientación predominante casi E-W de las estructuras compresivas formadas durante la colisión de las placas, con dos vergencias dominantes opuestas: en la zona Norpirenaica las estructuras muestran una vergencia norte y en la zona Surpirenaica una vergencia sur; ambas zonas están separadas por la falla Norpirenaica. La formación simultánea y avance de sucesivos cabalgamientos condicionan la sedimentación de las cuencas asociadas a estas estructuras (Sánchez, 2012), entre las que está la Cuenca de Jaca, donde se localiza el vertedero de Sardas (Figura 7).



Figura 6. Mapa geológico en el que se observa la Cordillera Pirenaica, las estructuras que la conforman y las estructuras con las que limita. En rojo se ha situado la cuenca de Jaca en la que se sitúa el vertedero de Sardas (Modificado de Teixell y Muñoz, 2000).

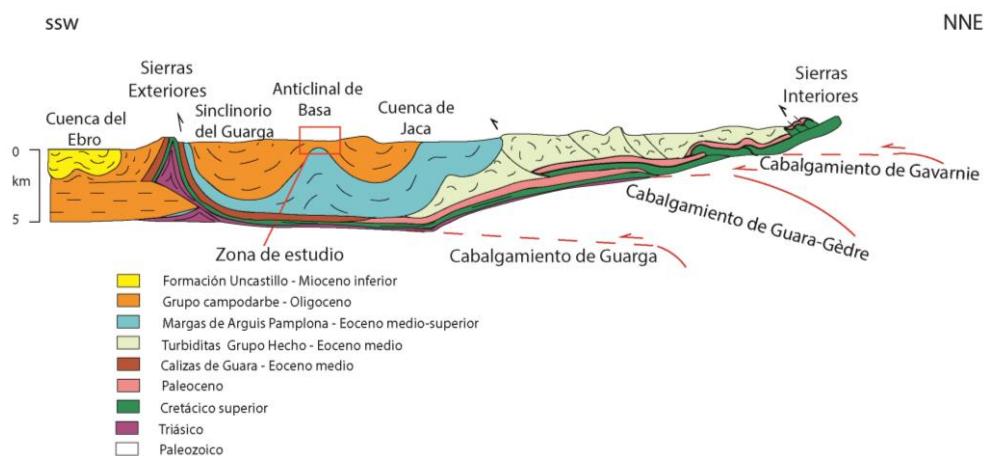


Figura 7: Corte geológico de la transversal de Jaca en la Zona Surpirenaica. Se ha marcado en un rectángulo verde la situación del área de estudio en la cuenca de Jaca (Modificado y simplificado de García-Sansegundo, en línea, y Millán et al., 2006).

La Cuenca de Jaca es un sinclínio separado de la cuenca del Ebro por las Sierras Exteriores. Durante el Eoceno es cuando se desarrolla la actividad tectónica más intensa, que produce el emplazamiento del manto de Gavarnie, el levantamiento de la zona Axial y la traslación hacia el sur de la cuenca de Jaca, rellenándose de materiales marinos de plataforma (calizas de la Fm. Guara y margas de las formaciones Larrés y Arguís) y de las turbiditas del grupo Hecho (Sánchez, 2012). Las margas de Larrés constituyen el sustrato del vertedero de Sardas.

A finales del Eoceno y comienzos del Oligoceno se produce el avance del cabalgamiento de Guarga en Jaca y el de Nogueras en Tremp por la propagación del cabalgamiento frontal surpirenaico, modificando la sedimentación de la cuenca, siendo ahora de tipo continental (molásica) y transformando la cuenca de Jaca, de antepaís a piggyback, lo que provoca el relleno del sinclínio del Guarga con los depósitos terrígenos de las formaciones del grupo Campodarbe (Puigdefábregas, 1975). Estructuralmente el sinclínio de la Cuenca de Jaca está atravesado en su eje por el anticlinal del Basa, cuyo flanco sur está tumbado y en su núcleo afloran los

materiales margosos de las formaciones Larrés y Arguís y los arenosos de la Fm. Areniscas de Sabiñanigo (Figura 8).

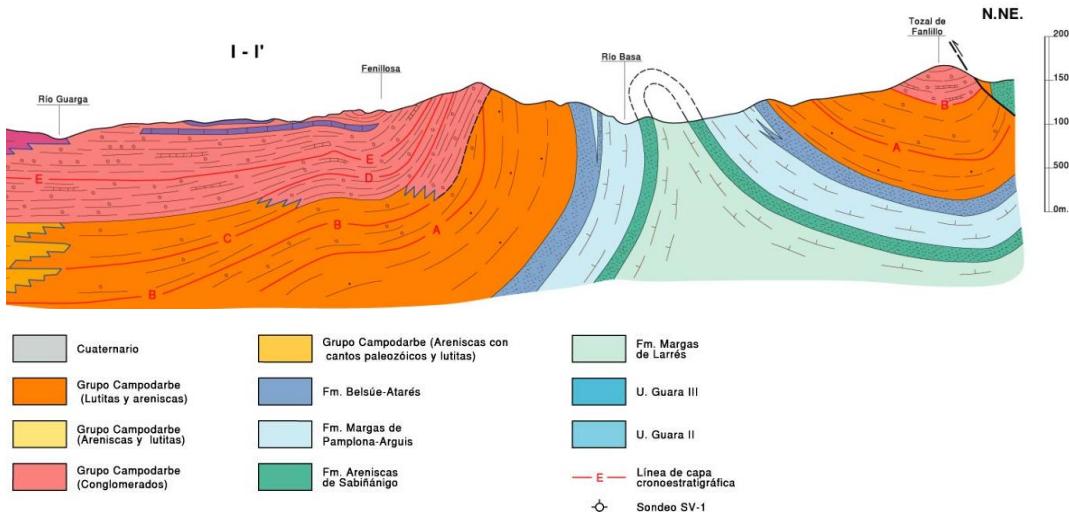


Figura 8. Corte geológico del anticlinal del Basa y el flanco norte del sinclínio del Guarga. El vertedero de Sardas se sitúa en los materiales de la Fm. Larrés, justo en el eje del anticlinal del Basa, donde las capas están subverticales con buzamiento inverso (Gil-Peña et al., 2001).

1.2.2 Geología e hidrogeología del vertedero de Sardas

La zona Este del vertedero de Sardas se localiza en una cárcava erosionada sobre la formación Larrés, constituida por margas grises con una conductividad hidráulica baja-muy baja, aunque la permeabilidad varía mucho en función de la fracturación de las capas (Figura 9). Justo en contacto con el vertedero las margas de Larrés están fracturadas (F), alteradas (A) y descomprimidas (D): es la denominada capa FAD, que posee una conductividad hidráulica mucho mayor que las margas inferiores. La zona Oeste del vertedero, donde se localiza la balsa de lixiviados, se encuentra sobre los depósitos aluviales del río Gállego (Samper et al., 2019). Estos depósitos están constituidos por un nivel superior de limos arcillosos de baja permeabilidad (procedentes de la erosión de las formaciones margosas del Eoceno medio), con una potencia de 5-10 m y un nivel inferior de arenas y gravas de alta conductividad hidráulica, con un espesor de unos 5 m (Samper et al., 2019).

Hidrológicamente, los depósitos de relleno de origen antrópico no se encuentran consolidados, por lo que se trata de un material poroso y permeable, mientras que las capas de limos situadas por debajo son impermeables y funcionan como capas confinantes del acuífero aluvial presente bajo la balsa de lixiviados (Figura 9). Por debajo de los limos hay unos depósitos de gravas y arenas aluviales de elevada permeabilidad que constituyen un acuífero libre (el acuífero aluvial del río Gállego) excepto en las áreas en la que se sitúan sobre ellos las capas de limos. Finalmente, las margas de la formación Larrés (capa FAD) presentan escasas propiedades hidráulicas, aunque la permeabilidad y, por tanto, la conductividad hidráulica aumenta en las

capas más fracturadas (Freire, 2018).

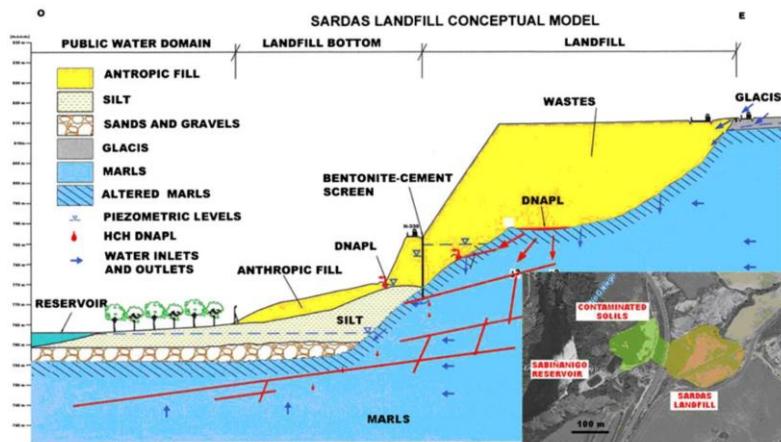


Figura 9. Modelo hidrogeológico del acuífero localizado bajo el vertedero de Sardas (Fernández et al., 2013).

El nivel freático del acuífero aluvial del río Gállego está condicionado por las frecuentes oscilaciones de nivel del embalse del río Gállego debido a la explotación hidroeléctrica. El acuífero está conectado directamente con el río por lo que aumenta el riesgo de dispersión de la contaminación en caso de producirse fugas en la balsa (Freire, 2018). Las escasas entradas de agua al vertedero de Sardas se producen principalmente por la infiltración de agua de lluvia por los barrancos situados aguas arriba del vertedero y, en menor medida, mediante la infiltración por escorrentía superficial y subsuperficial a través de las cunetas que rodean la capa de cobertura del vertedero. Los flujos de salida de los depósitos de relleno del vertedero se producen principalmente por flujos de agua subterránea bajo la pantalla frontal de bentonita, a través de las capas FAD de la formación margas de Larrés. Estos flujos son escasos al estar limitados por un sustrato geológico de baja permeabilidad (Samper et al., 2019).

2 Remediación electroquímica o electrorremediación

La **electrorremediación** es una novedosa técnica físicoquímica de restauración *in situ* de suelos contaminados basada en la aplicación de un campo eléctrico generado por una fuente de alimentación de corriente continua conectada a dos o más electrodos de carga opuesta (ánodo y cátodo) (Acar et al., 1995). La aplicación del campo eléctrico genera la atracción de los iones positivos hacia el electrodo de carga negativa (cátodo) y de los iones negativos hacia el electrodo con carga positiva (ánodo). El objetivo principal de la electrorremediación es el movimiento, ya sea hacia el ánodo o hacia el cátodo, de los contaminantes presentes en el lodo/suelo (Virkutyte, 2002).

Bajo el término de "electrorremediación" se engloban toda la serie de procesos, reacciones y mecanismos de transporte que tienen lugar en el sistema al inducir el campo eléctrico. Se trata

de procesos de naturaleza física, electroquímica y electrocinética. Entre ellos destacan el calentamiento eléctrico, las reacciones de电解质 del agua y tres mecanismos de transporte electrocinético: la electromigración, la electroósmosis y la electroforesis (López-Vizcaíno, 2013; Probstein, 2014).

El calentamiento eléctrico se produce como consecuencia de la resistencia que opone el suelo a ser atravesado por un campo eléctrico. Parte de la energía eléctrica suministrada se transforma en calor, aumentando la temperatura del sistema, sobre todo en las inmediaciones del ánodo. El aumento de la temperatura disminuye la viscosidad del agua y favorece la volatilización de los contaminantes organoclorados de bajo peso molecular, como los monocloro-, dicloro- y triclorobencenos (López-Vizcaíno, 2013).

Las reacciones de电解质 del agua se producen en la superficie de los electrodos, de manera que en el ánodo el agua se oxida a O_2 y H^+ y en el cátodo se reduce a H_2 y OH^- . Tanto el O_2 generado en el ánodo como el H_2 generado en el cátodo se desprenden en forma de gas, mientras que los hidrogeniones formados en el ánodo hacen disminuir el pH de los lodos y los grupos OH^- formados en el cátodo lo hacen aumentar. La migración del frente ácido (H^+) desde el ánodo hacia el cátodo y del frente básico (OH^-) desde el cátodo y hacia el ánodo, a través de los lodos, genera un cambio dinámico en el pH del suelo durante las primeras etapas al inducir el campo eléctrico (Reddy & Cameselle, 2009).

El transporte electrocinético del agua y los contaminantes es también un proceso inducido por el campo eléctrico entre los electrodos. Se produce por tres mecanismos principales (electromigración, electroósmosis y electroforesis), que afectan de manera distinta al agua, a las especies disueltas con carga, a las especies disueltas neutras y a los coloides (Figura 10).

- **La electromigración** afecta a las especies cargadas (iones) en solución y los hace desplazarse hacia el electrodo de carga opuesta como consecuencia del campo eléctrico inducido (López-Vizcaíno, 2013): los aniones se mueven hacia el ánodo y los cationes hacia el cátodo. Es el mecanismo de transporte principal para metales en forma iónica pero también para moléculas orgánicas polares (Reddy & Cameselle, 2009). La velocidad a la que migran los iones por electromigración depende de la carga del ion y de su coeficiente de difusión, además de la intensidad del campo eléctrico aplicado. En nuestros experimentos la electromigración tiene solo un papel secundario, ya que casi todos los compuestos organoclorados de los lodos no se disocian ni son polares, salvo los derivados del fenol (di-, tri- y tetraclorofenoles), que son minoritarios. Su mayor importancia radica en ser la causante de la generación de los frentes ácido y básico explicados anteriormente.

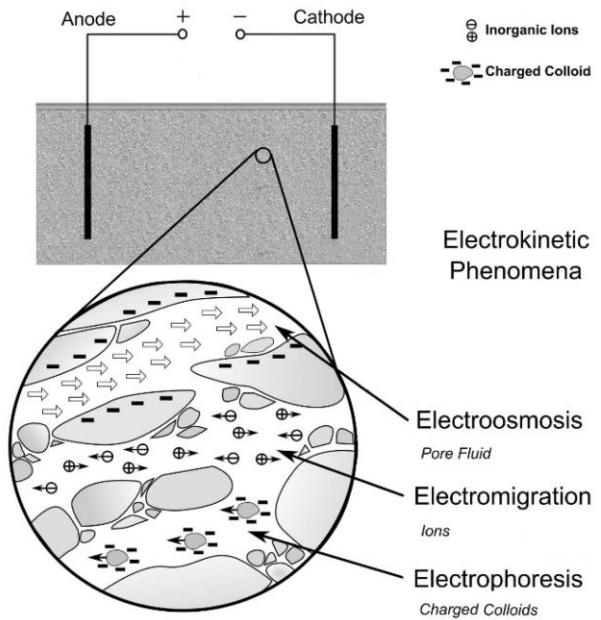


Figura 10. Procesos electrocinéticos durante la electrorremediación de un medio poroso (<https://encyclopedia.pub/7753>).

- **La electroosmosis** es el movimiento advectivo del agua intersticial de los lodos al imponer un campo eléctrico entre dos electrodos y afecta a todas las especies químicas disueltas, tanto cargadas como neutras, ya que se van a mover de manera pasiva junto con el agua. Es importante en medios porosos de granulometría muy fina (limo y arcilla) como los lodos de Sardas, en los que el armazón sólido que compone el medio poroso está formado por partículas con una carga neta superficial. Esta carga superficial provoca la formación, en la disolución justo en contacto con las superficies sólidas, de una capa de espesor nanométrico compuesta mayoritariamente por iones de carga opuesta a la carga superficial (capa de Stern), que responde al campo eléctrico moviéndose hacia el ánodo (si las partículas del armazón están cargadas positivamente) o hacia el cátodo (si las partículas del armazón están cargadas negativamente), lo que hace que también se mueva el resto del fluido como consecuencia de las fuerzas viscosas. Como las arcillas suelen tener una carga superficial negativa (salvo a valores muy bajos de pH), esto hace que el agua tienda a moverse hacia el cátodo en los experimentos de electrorremediación de lodos. La velocidad del flujo electroosmótico depende tanto de las propiedades de la disolución (permitividad y viscosidad) como de las propiedades de las partículas sólidas del armazón (potencial zeta, que es una medida de la carga eléctrica en la capa de Stern), así como de la intensidad del campo eléctrico aplicado entre los electrodos (Reddy y Cameselle, 2009).
- **La electroforesis** es el transporte de *partículas cargadas* (no de iones), como coloides y micelas, debido a la aplicación de un campo eléctrico. Se puede considerar como el caso

opuesto a la electroósmosis, en el sentido de que en la electroósmosis el armazón sólido está fijo y lo que se mueve es el agua intersticial, mientras que en la electroforesis el agua está inmóvil y lo que se mueven son las partículas coloidales. Las partículas con una carga neta negativa se mueven hacia el ánodo y las que tienen una carga neta positiva hacia el cátodo, que es el sentido opuesto al del movimiento del agua por electroósmosis. Comparado con los dos mecanismos de transporte explicados anteriormente, la electroforesis es despreciable en materiales de baja permeabilidad como los lodos de Sardas, ya que el tamaño de los poros es demasiado pequeño para permitir el paso de las partículas coloidales.

En el Anexo A se da una explicación más detallada de todos los procesos involucrados en la electrorremediación. Además, se comenta su efectividad, los usos a los que se ha dedicado, y sus ventajas e inconvenientes comparadas con otras técnicas de remediación *in situ*.

3 Metodología

Este apartado consta de tres partes en las que se describen (1) la metodología de muestreo de los lodos de la balsa de lixiviados de Sardas; (2) los experimentos de electrorremediación y (3) las técnicas analíticas utilizadas para la caracterización física y química de los lodos.

3.1 Muestreo de la balsa de lixiviados

Para poder recoger de forma segura las muestras de lodo de la balsa de lixiviados del vertedero de Sardas, se ha utilizado un equipo de protección individual (EPI) y una mascarilla protectora de gases tipo mosca, 3M.

La recogida de muestras de lodos de la balsa de lixiviación se ha realizado de manera aleatoria. Un muestreo sistemático de los lodos de la balsa hubiera sido imposible debido al peligro y dificultad de acceder a toda la extensión de la balsa. El muestreo se ha realizado desde una plataforma flotante que conecta la orilla con el interior de la balsa (Figura 11). Se ha tratado de recoger muestras a lo largo de todo el perímetro de la plataforma. Para ello se ha utilizado una barrena con la que se han extraído muestras de los primeros 20 cm del espesor de lodo. Con la ayuda de una pala se ha introducido la muestra en un cubo de 25 L, posteriormente lavado y sellado herméticamente con cinta aislante.

En total se han recogido 4 cubos de 25 L, para poder realizar los 6 experimentos de electrorremediación.



Figura 11: Recogida de muestras de lodos de la balsa de lixiviados del vertedero de Sardas.

3.2 Experimentos de electrorremediación

Un porcentaje importante del tiempo dedicado a este Trabajo Fin de Máster se ha invertido en el diseño y la realización de los experimentos de electrorremediación. Al no ser la electrorremediación una técnica de uso generalizado en la descontaminación de suelos, a continuación se hace una descripción pormenorizada de los experimentos, abordándose primero su diseño, luego la descripción de cada experimento y, por último, el protocolo de muestreo de sólidos, líquidos y gases durante y después de terminar cada experimento.

3.2.1 Diseño de los experimentos de electrorremediación

El experimento consta de los siguientes componentes (Figura 12):

- **Celda electroquímica**, una caja de plástico PVC con una tapa hermetizada.
- **Fuente de alimentación**, encargada de proporcionar al sistema una corriente continua que puede ajustarse para proporcionar un voltaje o un amperaje constante. Como en los experimentos la resistencia de la celda electroquímica cambia conforme el lodo pierde agua y, por la ley de Ohm, la resistencia, la intensidad de la corriente (amperaje) y el voltaje están relacionados, se puede mantener constante el amperaje y por tanto, el voltaje irá cambiando o se puede mantener constante el voltaje por lo que el amperaje irá cambiando. Todos los experimentos se han realizado a voltaje constante, el amperaje pasa a ser una de las variables que se monitorizan.
- **Electrodos** (ánodo y cátodo), situados en los extremos de la celda electroquímica y conectados a la fuente de alimentación mediante cables eléctricos. Son los encargados de transmitir la corriente eléctrica a los lodos en el interior de la celda.

- **Aireador**, conectado a la celda electroquímica mediante un tubo de poliamida y cuya finalidad es transportar los compuestos volatilizados al depósito de carbón activo.
- **Depósito de carbón activo**, conectado a la celda electroquímica por un tubo de poliamida. Recoge los compuestos volatilizados para posteriormente ser analizados mediante cromatografía de gases.

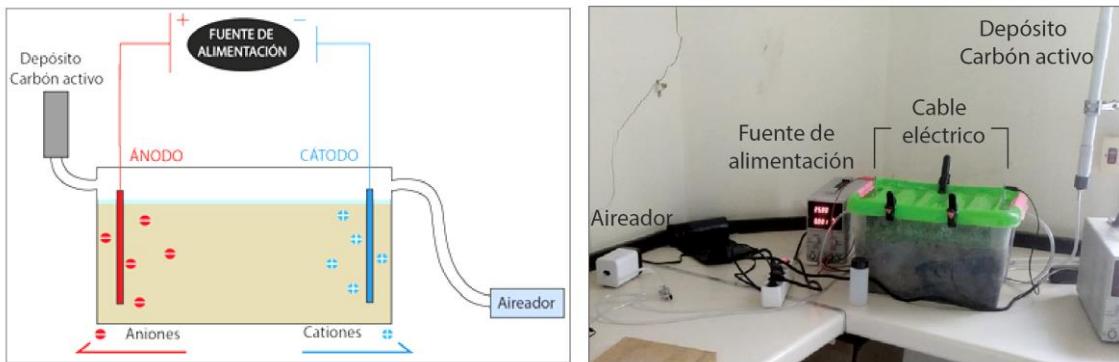


Figura 12: Esquema de los componentes de la celda electroquímica diseñada

Los experimentos se han construido de la siguiente manera: en primer lugar, con la ayuda de un taladro, se ha perforado un agujero en cada extremo de la caja. Para asegurar que el sistema es hermético, se ha utilizado en cada perforación un pasamuros sellado con juntas y teflón. Al tornillo exterior del pasamuros en cada perforación se ha conectado un tubo de poliamida flexible; uno de los tubos se conecta al aireador (en un extremo de la celda) y el otro a la base del depósito de carbón (en el extremo opuesto de la celda).

El depósito de carbón activo se ha realizado con tuberías de PVC llenas de pellets de carbón activo, selladas en ambos extremos con malla metálica de 1 mm. Para las celdas electroquímicas pequeñas (P) se ha utilizado un depósito de carbón activo de 20 cm de longitud mientras que para los experimentos grandes (G) se han unido, mediante una pieza de enlace y pegamento especial para PVC, dos depósitos de carbón de 20 cm.

En la tapa de la celda electroquímica se han perforado dos agujeros para dejar salir al exterior las varillas metálicas unidas a los electrodos, necesarias para conectar los cables eléctricos de la fuente de alimentación. Los bordes de la tapa de la celda se han recubierto con burlete de silicona para garantizar que el sistema se mantiene hermético.

Una vez terminadas las celdas electroquímicas, se ha procedido a introducir en ellas las muestras de lodo. Para manipular de manera segura los lodos contaminados se ha utilizado un equipo de protección individual (EPI) y una mascarilla protectora de gases tipo mosca, 3M.

Para asegurar la representatividad, las muestras de lodo se han extendido en una bandeja de

plástico donde han sido cuarteadas y homogeneizadas con la ayuda de un cuchillo y una pala. Luego, se han introducido en la celda extendiéndolas de manera uniforme con la ayuda de dos paletas. En la superficie del lodo se ha moldeado una ligera pendiente hacia el ánodo con el objetivo de acumular el agua en un recipiente de plástico perforado, inmerso junto al electrodo, a modo de pozo. Tras introducir la muestra de lodo en la caja, se insertan los dos electrodos y se coloca la tapa hermética, haciendo coincidir las varillas de los electrodos con los agujeros perforados en la tapa, sellando con silicona ambos agujeros. Para conseguir una mejor hermeticidad, se colocan varias pinzas sujetadoras en el perímetro de la tapa. Finalmente, se conectan los cables de la fuente de alimentación a las varillas de los electrodos por medio de pinzas de cocodrilo. El experimento está listo para su puesta en marcha.

3.2.2 Descripción de los experimentos de electrorremediación

Se han realizado 6 experimentos diferentes de electrorremediación. Cada uno de ellos difiere en alguna de las siguientes variables de operación (además de la variable, se incluye la abreviatura que se usa para construir la sigla que identifica a cada experimento):

- Tamaño de la celda electroquímica
 - 37Lx25Wx19H (P)
 - 45Lx30Wx22H (G)
- Material del electrodo
 - Acero (a)
 - Grafito/fibra de carbono (g)
- Separación, d , de los electrodos
 - $d = 25$ cm (25)
 - $d = 20$ cm (20)
 - $d = 18$ cm (18)
- Geometría de los electrodos y diámetro, D .
 - Cilíndricos macizos (m) de $D = 2$ cm de diámetro
 - Cilíndricos huecos (h) de $D = 5$ cm de diámetro
- Intensidad del campo eléctrico, E (funcionamiento de la fuente de alimentación a voltaje constante y, por tanto, a amperaje variable)
 - $E = 75$ V/m (75)
 - $E = 100$ V/m (100)
 - $E = 200$ V/m (200)
- Polaridad del campo eléctrico
 - Polaridad constante

- Cambio de polaridad durante el experimento

Para facilitar la comprensión y entendimiento de las diferencias entre cada uno de los 6 experimentos la Tabla 2 muestra las variables de operación de cada uno de ellos y su correspondiente nomenclatura.

*Tabla 2: Descripción y sigla de cada experimento realizado en función de sus variables de operación. *: experimento blanco en el que no se ha realizado la electrorremediación.*

	Sigla	Tamaño (cm)	d (cm); D (cm)	Material electrodos	E (V/m)	Cambio polaridad	Duración (días)
TANDA 1	P20	37L×25W×19H (P)	*	*	*	*	*
	P20-am-100	37L×25W×19H (P)	20; 2	acero macizo (am)	100	No	15
	P20-gm-100	37L×25W×19H (P)	20; 2	grafito macizo (gm)	100	No	15
TANDA 2	G25-gm-100	45L×30W×22H (G)	25; 2	fibra carbono macizo (gm)	100	No	31
	G25-gm-200	45L×30W×22H (G)	25; 2	fibra carbono macizo (gm)	200	No	31
	G18-gh-75	45L×30W×22H (G)	18; 5	fibra carbono hueco (gh)	75	Si	18 + 7

Atendiendo a la Tabla 2 se diferencian los experimentos de la tanda 1, con un tamaño menor de la celda electroquímica, de los experimentos de la tanda 2, con un tamaño mayor. Por ello, la primera letra de la sigla que identifica cada experimento es una P ("pequeño") en la Tanda 1 y una G ("grande") en la Tanda 2.

TANDA 1. La celda electroquímica de los tres experimentos de la Tanda 1 tienen las siguientes dimensiones: 37 cm de largo (L), 25 cm de ancho (W) y 19 cm de alto (H). El espesor de los lodos en la celda ha sido de 15 cm, por lo que el volumen de lodos en los experimentos de la tanda 1 es de 14 litros. En todos los casos la separación entre los electrodos es de 20 cm. De ahí que la primera parte de la sigla sea P20 para los tres experimentos de esta tanda.

- **Experimento P20.** Al igual que el resto de experimentos, la muestra de lodo de P20 se ha introducido en una celda hermética, se ha seguido el mismo protocolo de medición y muestreo periódico que en el resto de experimentos, pero no se ha realizado el tratamiento de electrorremediación (es decir, no se ha hecho pasar una corriente eléctrica). Este experimento nos va a servir para comparar las propiedades físicas y químicas de los lodos no electrorremediados con los electrorremediados, por lo que nos vamos a referir a él como "experimento blanco".
- **Experimento P20-am-100.** Con electrodos de acero macizo separados 20 cm. Se ha inducido un campo eléctrico con una intensidad de 100 V/m y se han tratado los lodos durante 15 días.
- **Experimento P20-gm-100.** La duración del tratamiento, la separación de electrodos y la intensidad del campo eléctrico son idénticas a la del experimento P20-am-100. La única

diferencia entre estos experimentos es la naturaleza de los electrodos, en este caso son de grafito macizo.

TANDA 2. Presentan unas dimensiones de celda electroquímica de 45 cm de largo (L), 30 cm de ancho (W) y 22 cm de alto. El espesor de los lodos en la celda ha sido de 18 cm, por lo que el volumen de lodos en los experimentos de la tanda 2 es de 24 litros. Todos los experimentos de la Tanda 2 se han realizado con electrodos de fibra de carbono que, desde el punto de vista químico, se comportan de la misma manera que los de grafito, pero tienen la ventaja de ser más estables mecánicamente. Debido a la similitud química, la sigla con la que se distinguen es la misma que para los electrodos de grafito (g). Se han realizado tres experimentos en esta segunda tanda.

- **Experimento G25-gm-100.** Electrodos de fibra de carbono macizos, separados 25 cm. Se ha aplicado una intensidad de campo eléctrico de 100 V/m. El tiempo de tratamiento ha sido de 31 días.
- **Experimento G25-gm-200.** Mismas características que el experimento anterior, pero con un campo eléctrico aplicado de 200 V/m.
- **Experimento G18-gh-75.** Electrodos de fibra de carbono *huecos*, con un diámetro de 5 cm y separados 18 cm (la separación es la distancia entre las paredes de los electrodos, no entre los ejes de los electrodos). Se ha aplicado una intensidad del campo eléctrico de 75 V/m. A mitad del tratamiento, el día 9, se ha realizado un cambio de polaridad intercambiando los cables eléctricos de los electrodos, de manera que el antiguo cátodo ha pasado a ser el ánodo y el antiguo ánodo, el cátodo. En total se han tratado los lodos durante 18 días. Una vez finalizado el tratamiento, se ha dejado secar durante 7 días dentro de la celda electroquímica. El uso de electrodos huecos (y perforados) permite introducir disoluciones electrolíticas con aditivos (por ejemplo, surfactantes), que aumentan la eficiencia del tratamiento. No obstante, en este TFM no se ha añadido ningún aditivo.

3.2.3 Protocolo de muestreo de gases, líquidos y sólidos en los experimentos

3.2.3.1 *Muestreo de sólidos*

Una vez terminado el tratamiento de electrorremediación de cada experimento se ha procedido a diseccionar el lodo del interior de las celdas electroquímicas (Figura 13).

Se ha evitado extraer las dos rodajas de cada extremo de la celda en las que se situaban los electrodos y por tanto, no circulaba la corriente eléctrica. El muestreo de lodos se ha dividido en dos capas: la capa A corresponde a los 6 cm más superficiales del lodo y la capa B a los 6 inferiores. Cada rodaja (Figura 13) presenta una anchura aproximada de 3-4 cm. De esta forma

se han recogido 7 muestras de la capa superior A y 7 muestras de la capa inferior B. Una vez extraídas con la ayuda de un cuchillo y una paleta, se han introducido en botes de plástico herméticos con cierre de seguridad, que han sido previamente pesados y siglados, para su posterior análisis mediante cromatografía de gases.



Figura 13: Muestra la disección de las muestras una vez electrorremediadas. Se han diferenciado dos capas, A y B y 7 rodajas, siendo la 1 la más próxima al ánodo y la 7 la más próxima al cátodo. Cuando se tomó la fotografía ya se habían extraído las tres primeras rodajas.

3.2.3.2 Muestreo de gases

Tras finalizar el tratamiento de remediación de los lodos, se han desmontado los depósitos de carbón activo (de 20 y 40 cm de longitud, en función de las dimensiones de la celda electroquímica). Para las celdas de la Tanda 1, de menor tamaño, se han utilizado depósitos de carbón activo de 20 cm de longitud y para las celdas de la Tanda 2, de mayor tamaño, se han utilizado depósitos de 40 cm. De cada depósito de la Tanda 1 se han recogido los 10 cm inferiores de pellets en un recipiente de plástico hermético con cierre de seguridad sellado y los 10 cm de pellets superiores en otro recipiente de las mismas características. De igual forma se han muestreado los pellets de los depósitos de carbón de la segunda tanda, pero en este caso se han recogido los 20 cm inferiores de pellets de carbón activo en un recipiente de plástico hermético y los 20 cm superiores en otro recipiente, para su posterior análisis mediante cromatografía de gases.

3.2.3.3 Muestreo de líquidos

La recogida de las muestras de líquido se ha llevado a cabo con la ayuda de jeringuillas de distinta capacidad y de recipientes de plástico herméticos de capacidad 20 ml. En los experimentos de la Tanda 1, con una duración del tratamiento de 15 días, la extracción del líquido acumulado en las inmediaciones del ánodo y en el recipiente de plástico perforado se realizó diariamente. En la Tanda 2 de experimentos, con una duración del tratamiento de 30 días, la recogida de líquido se realizó cada 2 días. Se extrajo el agua mediante una jeringuilla y se guardó en recipientes de plástico sellados. Para evitar la pérdida de volátiles, se separaron cada día 20 mL del líquido extraído y se guardaron en recipientes de plástico de la misma capacidad, cerrados

herméticamente para su posterior análisis mediante cromatografía de gases.

La recogida del agua del experimento G18-gh-75 de la Tanda 2 se ha realizado de distinta forma, ya que su finalidad es conseguir la máxima movilización de los iones y no el secado del lodo. Al ser un experimento con electrodos huecos perforados, la extracción del líquido se realizaba directamente del interior del cátodo, con cuidado de dejar suficiente cantidad de líquido en su interior, aproximadamente 130 mL, para que su conductividad eléctrica no fuera cero. La extracción se llevó a cabo con la ayuda de una jeringuilla y una cánula de 15 cm de longitud. Una vez finalizada cada extracción, se rellena el ánodo hueco con una disolución de sulfato de sodio hasta enrasar con la superficie del lodo, para facilitar la movilización de los iones. Tras 9 días de tratamiento se extrajo la totalidad del líquido acumulado tanto en el ánodo como en el cátodo, para intercambiar los cables eléctricos de los electrodos y generar un cambio de polaridad. A partir de este momento se ha continuado realizando la extracción del líquido en el nuevo cátodo y el relleno de sulfato de sodio en el nuevo ánodo. Transcurridos otros 9 días se finalizó el tratamiento de electrorremediación, y se apagó la fuente de alimentación. Por último, se ha dejado secar 7 días para conseguir una mejor manipulación del lodo para el análisis post-mortem.

En el Apartado D.2 del Anexo D se muestra el seguimiento realizado de cada uno de los experimentos, en el que se registra el volumen extraído diariamente y las medidas de amperaje, pH y temperatura.

3.3 Técnicas analíticas

En este apartado se describen de forma somera los aparatos y las técnicas usadas para caracterizar física y químicamente los lodos de la balsa de lixiviados. El Anexo B proporciona detalles adicionales.

Los **compuestos organoclorados** de los lodos se han analizado en el laboratorio *Pirenarium* de Sabiñánigo mediante cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas (GCMS), siguiendo el protocolo descrito en Santos et al. (2018). La Tabla 3 lista los 38 compuestos analizados junto con la abreviatura que se usará para referirse a ellos y el peso molecular. El color del fondo de cada compuesto está relacionado con su volatilidad: los compuestos volátiles aparecen con fondo naranja claro (14 compuestos), los semivolátiles con fondo naranja medio (5 compuestos) y los compuestos poco volátiles con fondo naranja oscuro (19 compuestos). Los diferentes isómeros de HCH están incluidos en esta última categoría. En el Anexo C se proporciona una tabla con las propiedades más importantes de cada compuesto relativas a su

comportamiento y movilidad en el medio exógeno.

Tabla 3. Listado completo de los 38 compuestos organoclorados analizados en los lodos de la balsa de lixiviados de Sardas, coloreados por volatilidad, desde los más volátiles (fondo naranja claro) a los menos volátiles (fondo naranja oscuro).

Compuesto	Abreviatura	Peso molecular
Clorobenceno	CB	112.56
1,3-Diclorobenceno	1,3-DCB	147.01
1,4-Diclorobenceno	1,4-DCB	147.01
1,2-Diclorobenceno	1,2-DCB	147.01
1,3,5-Triclorobenceno	1,3,5-TCB	181.45
1,2,4-Triclorobenceno	1,2,4-TCB	181.45
1,2,3-Triclorobenceno	1,2,3-TCB	181.45
Fenol	FENOL	94.11
2-Clorofenol	2-CFENOL	128.6
3-Clorofenol	3-CFENOL	128.6
4-Clorofenol	4-CFENOL	128.6
2,6-Diclorofenol	2,6-DCFENOL	163
2,4-Diclorofenol	2,4-DCFENOL	163
2,4,6-Triclorofenol	2,4,6-TCFENOL	197.45
2,3,5,6-Tetraclorofenol	2,3,5,6-TetraCFENOL	231.9
2,3,4,6-Tetraclorofenol	2,3,4,6-TetraCFENOL	231.9
2,3,4,5-Tetraclorofenol	2,3,4,5-TetraCFENOL	231.9
Tetraclorobenceno-A	TetraCBs_A	215.9
Tetraclorobenceno-B	TetraCBs_B	215.9
Pentaclorofenol	PCFENOL	266.34
Pentaclorobenceno	PCB	250.3
Pentaclorociclohexano-a	PentaCXa	256.4
Pentaclorociclohexano-b	PentaCXb	256.4
Pentaclorociclohexano-c	PentaCXc	256.4
Pentaclorociclohexano-d	PentaCXd	256.4
Pentaclorociclohexano-e	PentaCXe	256.4
Hexaclorociclohexeno-a	HexaCXa	288.8
Hexaclorociclohexeno-b	HexaCXb	288.8
Hexaclorociclohexeno-c	HexaCXc	288.8
Hexaclorociclohexeno-d	HexaCXd	288.8
Heptaclorociclohexano-1	HeptaCH1	325.3
Heptaclorociclohexano-2	HeptaCH2	325.3
Heptaclorociclohexano-3	HeptaCH3	325.3
Hexaclorociclohexano- α	alpha-HCH	290.9
Hexaclorociclohexano- β	betaHCH	290.9
Hexaclorociclohexano- γ	gamma HCH	290.9
Hexaclorociclohexano- δ	delta-HCH	290.9
Hexaclorociclohexano- ϵ	epsilon-HCH	290.9

El **pH** de los lodos en los experimentos ha sido medido con un peachímetro móvil de la marca Orion, modelo 230 A, y un electrodo de la misma marca, modelo 8175 BMWP, calibrado según las directrices del fabricante y utilizando las soluciones patrón de pH 7.00 y 10.01 (dados que los lodos tienen, salvo excepciones, un rango de pH entre neutro y básico).

La **temperatura** se ha medido mediante el propio electrodo termocompensador del peachímetro.

La **conductividad eléctrica** se ha medido con la propia fuente de alimentación usada para inducir el campo eléctrico entre los electrodos. La fuente dispone de una pantalla que proporciona la lectura de la intensidad de la corriente eléctrica (I , en amperios) y el voltaje (V , en voltios). Como todos los experimentos se han realizado a voltaje constante, a partir de éste, del valor

instantáneo de la intensidad y de las dimensiones de la celda electroquímica, se ha obtenido la conductividad eléctrica de los lodos, en siemens/metro (S/m):

$$\sigma = \frac{V}{I} \frac{d}{W h}$$

donde d es el espaciado entre los electrodos (m), W es la anchura de la celda (m) y h es el espesor del lodo en la celda (m).

La **granulometría** de los lodos se ha realizado con dos técnicas diferentes: tamizado para la fracción mayor de 63 micras (arena) y difracción láser para la fracción menor de 63 micras (limo y arcilla). Para el tamizado de la fracción arena se ha utilizado una columna de tamices de 0.063, 0.125, 0.250, 0.500 y 1 mm. Por otro lado, la fracción < 63 micras se ha analizado por difracción láser mediante el analizador Malvern Mastersizer 3000 del Área de Cristalografía y Mineralogía, que permite medir el tamaño de partículas entre 0.3 micras y 3 mm, aunque en nuestro caso se ha limitado al rango 0.3-63 micras, que ha sido dividido en 43 fracciones granulométricas con anchuras que van desde 0.04 a 7 micras.

El contenido en humedad de los lodos se ha estimado por secado en una mufla durante 24 h a una temperatura de 110 °C. La diferencia entre el peso de la muestra a temperatura ambiente y el peso a 110 °C proporciona el contenido en humedad.

El contenido en materia orgánica de los lodos se ha estimado por calcinación en un horno, previa eliminación de los carbonatos con HCl. Primero la muestra ha permanecido durante 2 h a una temperatura de 110°C y luego se ha elevado lentamente la temperatura hasta alcanzar los 550°C, temperatura que se ha mantenido durante 2 h; por último, se ha disminuido la temperatura hasta < 200°C antes de extraer la muestra del horno y dejarla enfriar en un secador hasta la temperatura ambiente. El porcentaje de materia orgánica en la muestra se obtiene por diferencia de peso entre la muestra sin carbonatos a 110 °C y la muestra sin carbonatos a 550 °C.

La permeabilidad de los lodos se ha medido por medio de un permeámetro de carga variable diseñado y construido para la ocasión, compuesto por un tubo piezométrico de 3.2 mm de diámetro y 50 cm de longitud conectado a la parte superior de una jeringa de 26 mm de diámetro mediante un tapón de caucho. En la parte inferior de la jeringa se ha introducido la muestra de lodo. El extremo inferior de la jeringa está en contacto con un depósito de agua de volumen constante. Tras conseguir que el sistema sea estacionario, se ha cronometrado el descenso del nivel de agua en el piezómetro, lo que ha permitido estimar la conductividad hidráulica (m/s), que luego se ha transformado en permeabilidad (m^2) haciendo uso de la densidad y la viscosidad

del agua a la temperatura del experimento.

La composición mineralógica de la fracción arcilla de los lodos se ha determinado de manera semicuantitativa mediante difracción de rayos X por el método del polvo cristalino. La mineralogía de los filosilicatos se ha determinado mediante la técnica de los agregados orientados. El análisis se ha llevado a cabo en una muestra de lodo sin tratar y en las muestras de lodos electrorremediadas más cercanas a ambos electrodos (ánodo y cátodo) de la capa A (la capa más superficial) de cada experimento de electrorremediación. Las determinaciones se han realizado con el difractómetro PW1729 del área de Cristalográfia del Departamento de Ciencias de la Tierra, equipado con rendija automática, monocromador de grafito y radiación CuK α a 40 Kv y 20 nA. El análisis de las fases minerales presentes en cada muestra analizada se ha realizado mediante el método normalizado de Chung (1974), a partir de los poderes reflectantes o valoies de RIR de Schultz (1964), Biscaye (1965) y Barahona (1974).

La **plasticidad** de los lodos se ha estimado con el método de Pfefferkorn (Pfefferkorn, 1924), más preciso y fiable que el método de la cuchara de Casagrande, aunque mucho más laborioso. El método de Pfefferkorn define el índice de plasticidad como el contenido en humedad al cual una probeta de muestra con forma cilíndrica sufre una deformación axial del 70%.

4 Resultados

Para la descripción de los resultados comenzaremos con la caracterización física y química de los lodos no electrorremediados y luego pasaremos a describir los cambios físicos y químicos que la electrorremediación ha provocado, con el objetivo final de estimar la eficacia de la electrorremediación como técnica de descontaminación y secado de los lodos.

4.1 Caracterización de los lodos

La caracterización de los lodos de la balsa de lixiviados de Sardas se ha realizado con un doble objetivo: (1) conocer las propiedades físicas y químicas *in situ* de los lodos, para tener una buena idea de cómo pueden comportarse cuando se proceda a su extracción para desmantelar la basa; y (2) tener unos valores de referencia que nos sirvan para luego compararlos con los valores de los lodos electrorremediados.

La caracterización ha consistido en lo siguiente: (1) granulometría, (2) contenido en humedad; (3) contenido en materia orgánica; (4) permeabilidad (y porosidad); (5) plasticidad; (6) mineralogía; y (7) contenido en compuestos organoclorados. Los parámetros 1 a 5 corresponden a la caracterización física, que nos permite conocer cómo se van a comportar geotécnicamente

los lodos, mientras que los parámetros 6 y 7 corresponden a la caracterización química, que nos permite conocer su grado de contaminación y servir de referencia para comparar posteriormente con los lodos electrorremediados.

4.1.1 Granulometría

La Figura 14 muestra la curva granulométrica de una muestra de lodos no electrorremediados. La curva está construida a partir del análisis realizado por difracción láser (fracción limo y arcilla, curva azul) y del tamizado (fracción arena, curva naranja). El tamaño de grano se expresa en la escala phi, $\phi = -\log_2(\text{tamaño en mm})$; el límite entre las fracciones grava y arena corresponde a $\phi = 1$, entre arena y limo (63 micras) a $\phi = -4$, y entre limo y arcilla (3.9 micras) a $\phi = -8$. Cada intervalo granulométrico se ha representado en el centro del intervalo, de forma que el punto en $\phi = -3.5$, corresponde al intervalo de tamaños entre $\phi = -3$ y $\phi = -4$ (es decir, entre 125 y 63 micras) y representa el límite inferior de la fracción arena. La escala vertical de la curva es una densidad de probabilidad, lo que implica que el área debajo de la curva está normalizada a 1. Esto es necesario porque cada intervalo granulométrico tiene un tamaño diferente en la parte de la curva realizada por difracción láser.

Vemos que el máximo de la curva está en $\phi = -7.4$ (= 6 micras), lo que implica que la fracción limo es la mayoritaria. De hecho, el 75% de la masa del lodo es fracción limo, el 21% es fracción arcilla, y solo el 4% es fracción arena. Por tanto, los lodos tienen una textura franco-limosa en el triángulo USDA de clases texturales. El predominio de la fracción limo tiene importantes implicaciones para el comportamiento mecánico y las propiedades físicas de los lodos de Sardas, como se verá más adelante.

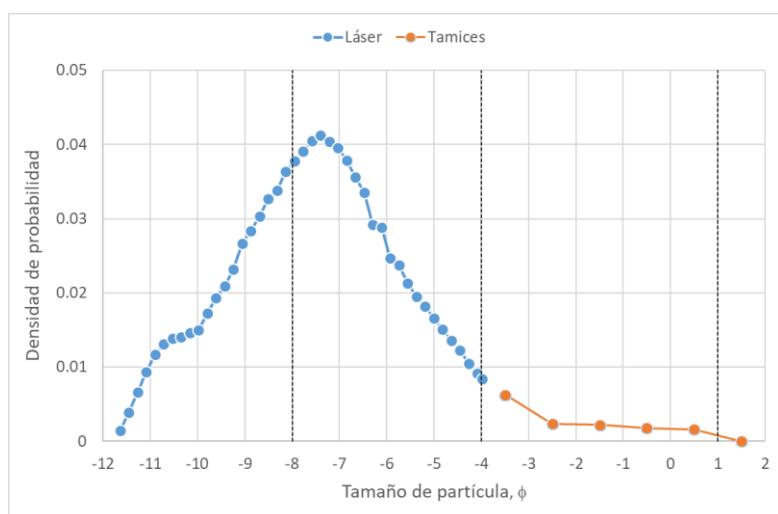


Figura 14. Curva granulométrica en escala ϕ de los lodos de la balsa de lixiviados de Sardas. Los tamaños hasta 63 micras (azul) han sido medidas mediante la técnica del láser y los mayores de 63 micras (naranja) por tamizado.

4.1.2 Contenido en humedad y en materia orgánica

El contenido en humedad y en materia orgánica de los lodos de la balsa han sido medidos en una muestra de cada uno de los seis experimentos, antes de su puesta en marcha. Los resultados se muestran en la Tabla 4. El porcentaje de humedad varía entre 35 y 42% y el de materia orgánica entre 4.7 y 6.6%. La última fila de la tabla proporciona los valores promedio junto con la desviación estándar, valores que nos servirán para compararlos con los de los lodos electrorremediados.

Tabla 4: Contenido en humedad y en materia orgánica (MO) en los lodos de los diferentes experimentos antes de comenzar la electrorremediación.

Experimento	% humedad	% MO
P20	36.8	4.7
P20-am-100	35.0	4.7
P20-gm-100	36.7	5.7
G18-gh-25	39.3	6.4
G25-gm-100	38.0	6.6
G25-gm-200	41.8	6.0
Promedio	37.9±2.4	5.7±0.8

El porcentaje de humedad está relacionado con la porosidad de los lodos *in situ*, ya que, al estar por debajo de una lámina de agua en la balsa, están saturados. El contenido en materia orgánica es bastante alto ($5.7\% \pm 0.8$), lo que tiene gran importancia a la hora de retener los contaminantes orgánicos, ya que los contaminantes organoclorados (y en particular el HCH) tienen una fuerte tendencia a adsorberse sobre la materia orgánica (y sobre las arcillas). Esto es positivo mientras no se produzca la dispersión de los lodos, ya que los contaminantes van a permanecer retenidos en el complejo de cambio de las arcillas y la materia orgánica, impidiendo su lixiviado hacia el nivel freático. Sin embargo, si se produjera la dispersión de los lodos (por cambios en el pH), los coloides formados podrían transportar con facilidad los contaminantes, aumentando mucho su movilidad y su potencial contaminante.

4.1.3 Permeabilidad y porosidad

Se ha medido con un permeámetro de carga variable (cuyos detalles de diseño y funcionamiento se dan en el Anexo B, apartado B.3.3) la permeabilidad y la porosidad de una muestra de lodos no electrorremediados de la Tanda 1. La medida de los tiempos de descenso del agua en el piezómetro se ha repetido 5 veces y los resultados que se muestran en la Tabla 5 son el promedio (y la desviación estándar) de todas las repeticiones.

El procesado de la curva tiempo-altura del permeámetro (como se explica en el apartado B.3.3) proporciona directamente el valor de la conductividad hidráulica, K , en m/s. Para obtener el valor de permeabilidad hay que multiplicar la conductividad hidráulica por la viscosidad del agua

(a la temperatura del experimento) y dividir por la densidad del agua y la aceleración de la gravedad. En cuanto a la porosidad ϕ , su valor se ha estimado a partir del volumen total de la muestra de lodo colocada en el permeámetro, de la masa de la muestra una vez secada al aire y de la densidad del armazón sólido (calculada a partir de la mineralogía obtenida por DRX).

Tabla 5: Valores de la conductividad hidráulica, la permeabilidad y la porosidad de los lodos de la balsa de Sardas.

Parámetro	Valor
Conductividad hidráulica (K)	$2.91 \times 10^{-8} \text{ m/s}$
Permeabilidad (k)	$2.65 \times 10^{-15} \text{ m}^2$
Porosidad (ϕ)	0.622 ± 0.023

La permeabilidad de los lodos de Sardas, $\log(k, \text{m}^2) = -14.6$ es baja, como es de esperar para un lodo con predominio de la fracción < 63 micras, pero no excepcionalmente baja para un sedimento arcilloso, cuyos valores de permeabilidad están dentro del rango 10^{-15} a 10^{-22} , como pone de manifiesto la recopilación exhaustiva de datos de permeabilidad y porosidad realizada por Neuzil (2019) y que se muestra en la parte izquierda de la Figura 15. Vemos que la permeabilidad de los materiales geológicos lutíticos abarca aproximadamente unos 8 órdenes de magnitud, mientras que la porosidad está limitada al intervalo [0,1]. Sin embargo, a pesar de esta gran diferencia en rango, existe una relación entre la permeabilidad y la porosidad (Schneider et al., 2012; Neuzil, 2019). Normalmente esta relación se cuantifica asumiendo una relación lineal entre el *logaritmo* de la permeabilidad y la porosidad, de la forma $\log k = \gamma\phi + \log k_0$, con $\gamma = 9 \pm 1.5$ (líneas de trazo en la Figura 15).

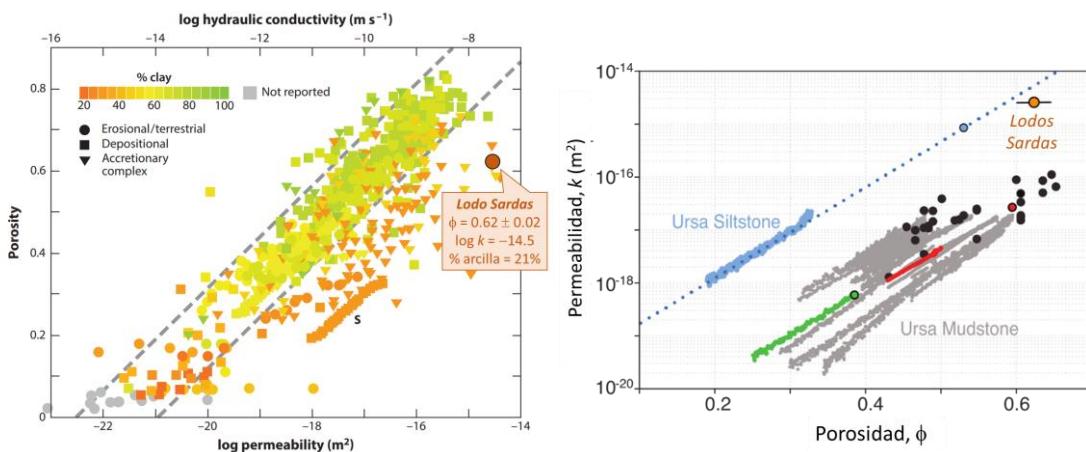


Figura 15: Izquierda: recopilación de datos de permeabilidad y porosidad de rocas y sedimentos lutíticos de todos los ambientes geológicos y de todas las edades. El color de cada punto refleja el porcentaje de fracción arcilla de la muestra. Sobre la gráfica se ha añadido la posición de los lodos de Sardas (figura modificada de Neuzil, 2019). Derecha: relación porosidad-permeabilidad para muestras de sedimentos de la cuenca de Ursa, en el Golfo de México (modificado de Schneider et al., 2012, Fig. 2). Todas las muestras excepto una son sedimentos con predominio de la fracción arcilla (Ursa Mudstone). La excepción es una muestra con predominio de la fracción limo (66%), muy similar a los lodos de la balsa de lixiviados de Sardas (círculo naranja).

Si reducimos la comparación a materiales lutíticos *no consolidados* (gráfica de la derecha en la

Figura 15), el límite inferior de permeabilidad y porosidades sube ($k > 10^{-19}$ y $\phi > 0.2$). Esta gráfica recoge los resultados obtenidos por Schneider et al. (2012) para muestras de sedimentos lutíticos de la cuenca de Ursa en el Golfo de México, recogidas a partir de sondeos. La mayor parte de las muestras corresponden a lutitas en sentido estricto (Ursa Mudstones), salvo una de ellas, que es de un limo (Ursa Silstone). En la figura se ha añadido el dato correspondiente a los lodos de Sardas que, como era de esperar por su granulometría (75% de limo), se sitúa muy cerca de la recta $\log k-\phi$ del sedimento limolítico "Ursa Silstone". Esta comparación nos permite comprobar dos cosas importantes: (1) que las medidas de permeabilidad realizadas con el permeámetro "casero" son coherentes; y (2) que los lodos de la balsa de lixiviados tienen una porosidad alta ($\phi = 62 \pm 2\%$) y una permeabilidad también alta para un sedimento lutítico. La porosidad alta es consecuencia de la forma en que se deposita el material que llega a la balsa de lixiviados (sin compactación) y de su carácter saturado. Esta alta porosidad se traduce en una permeabilidad alta para un sedimento lutítico, a lo que se añade su granulometría principalmente limosa.

4.1.4 Plasticidad

Se han realizado 5 ensayos de plasticidad de Pfefferkorn con una muestra de lodos no electrorremediados. La muestra inicial se ha dividido en cinco submuestras y a cada una se le ha añadido un porcentaje de agua diferente, para así poder reconstruir la curva %humedad-deformación que es la que permite estimar la plasticidad (véase el apartado B.3.4 para más detalles sobre la forma de estimar la plasticidad por el método de Pfefferkorn). La Figura 16 muestra la gráfica humedad-deformación obtenida a partir de las cinco submuestras. Por definición, la plasticidad de Pfefferkorn es el porcentaje de humedad para el cual la deformación de Pfefferkorn es de 3.3.

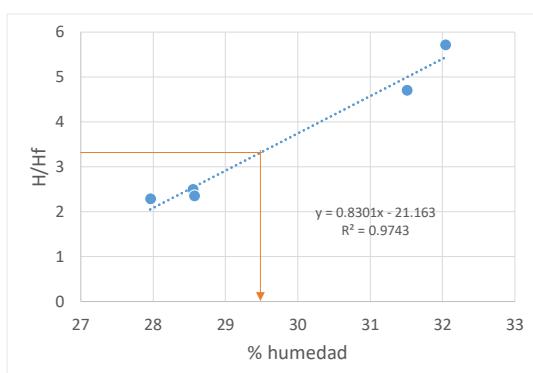


Figura 16: Estimación de la plasticidad de Pfefferkorn de los lodos de la balsa de lixiviados de Sardas. La estimación se ha realizado a partir de cinco submuestras con diferente contenido en humedad. En la figura aparece también la recta de regresión y sus parámetros de ajuste ($x = \% \text{ humedad}$; $y = H/H_f$; R^2 es una medida de la bondad del ajuste). La plasticidad de Pfefferkorn es el contenido en humedad que produce una deformación H/H_f de 3.3.

A partir de la ecuación de la recta del ajuste a los datos, $y = -21.163 + 0.8301x$ se ha estimado $\%w$ para el valor de 3.3 de H_0/H_f , obteniéndose una plasticidad de $\%w = 29.5$.

Para tener una mejor idea del significado de este valor de plasticidad, la Figura 17 muestra una recopilación de datos de plasticidad de Pfefferkorn tomados de la bibliografía (en el Anexo D se proporciona la tabla con los datos y las referencias bibliográficas). Se observa que el índice de plasticidad para sedimentos de grano fino está en el rango 17-54, por lo que los lodos de la balsa de lixiviados de Sardas ocupan una posición intermedia (cuadrado naranja), aunque algo más cercana al límite inferior.

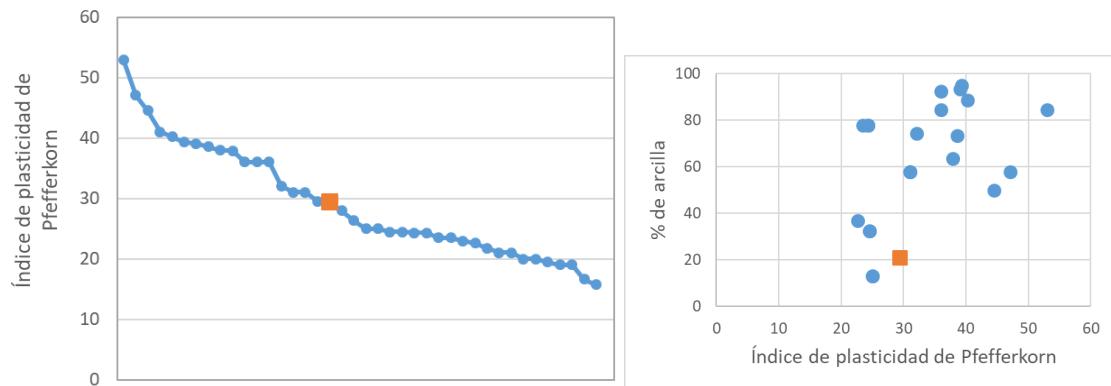


Figura 17. Índice de plasticidad de Pfefferkorn de varias muestras tomadas de la bibliografía (junto con su porcentaje de fracción arcilla), comparado con el índice de plasticidad de la muestra de lodos de Sardas. Los datos de las muestras usadas para confeccionar las gráficas se recogen en el 0.

Como se muestra en la parte derecha de la Figura 17, no existe una buena correlación entre el índice de plasticidad de Pfefferkorn y el % en arcilla de la muestra, aunque en líneas generales la plasticidad aumenta con el contenido en arcillas, como cabría esperar. Aunque los lodos de la balsa de lixiviados tienen un contenido en arcilla bajo, su plasticidad es más alta que la de otras muestras con menos contenido en arcillas.

4.1.5 Mineralogía

La mineralogía original de los lodos se ha estimado por difracción de rayos X en una muestra no electrorremediada de la Tanda 1. Los resultados se muestran en la Tabla 6, a la izquierda para la muestra total (fracción < 63 micras) y a la derecha para la fracción < 2 micras (técnica de agregados orientados).

Tabla 6. Mineralogía (DRX) de una muestra de los lodos no electrorremediados (fracción < 63 micras: método del polvo cristalino; fracción 2 micras: agregados orientados). Abreviaturas: Cal-calcita, Qtz-cuarzo, Dol-dolomita, Pl-plagioclasa, Chl-clorita, Kln-caolinita, Sm-esmectita.

Muestra total (< 63 micras) (%)					Fracción < 2 micras (%)		
Cal	Qtz	Dol	Pl	Filosilicatos	Illita	Chl-Kln	Sm
36	22	5	<5	35	86	11	<5

En la muestra total se observa que el porcentaje mayor de los lodos está formado por carbonatos (41%, suma de calcita y dolomita), seguido de filosilicatos (35%), cuarzo (22%) y plagioclasa (<5%). Esta mineralogía es compatible con la procedencia de los lodos, que son el resultado del

lavado durante las épocas de lluvia del vertedero situado al este de la carretera que, como se explicó en la Introducción, está situado en una cárcava erosionada sobre la Fm. margas de Larrés. En cuanto a la composición de los filosilicatos, estimada por el método de los agregados orientados, el porcentaje mayoritario (86%) corresponde a la illita, seguido de clorita/caolinita (11%; no es posible distinguir ambos ya que sus picos en el difractograma se superponen), con menos de un 5% de esmectita. Si tenemos en cuenta que el origen principal de los lodos de la balsa de lixiviados de Sardas la Fm. margas de Larrés, es mucho más probable que se trate de clorita, ya que la caolinita no ha sido descrita en las margas de la Cuenca de Jaca (Bauluz et al., 2008).

En resumen, los lodos de la balsa de lixiviados de Sardas son limos carbonatados con un 40% de carbonatos y un 35% de minerales de la arcilla, entre los que predomina la illita.

4.1.6 Contenido en contaminantes organoclorados

De cada uno de los seis experimentos realizados se extrajo, previamente al comienzo de la electrorremediación, una muestra de lodo, con el objetivo de servir de estándar con el que comparar las concentraciones de los lodos una vez sometidos a electrorremediación. La Figura 18 muestra la media y la desviación estándar de cada uno de los contaminantes organoclorados analizados (cfr. Tabla 3, pág. 21, en el apartado de Metodología). Los cinco últimos puntos corresponden a los diferentes isómeros del HCH. La barra de error representa la desviación estándar. Tanto los promedios como la desviación estándar se han calculado para los valores log-transformados, y luego los resultados se han transformado de vuelta a mg/kg.

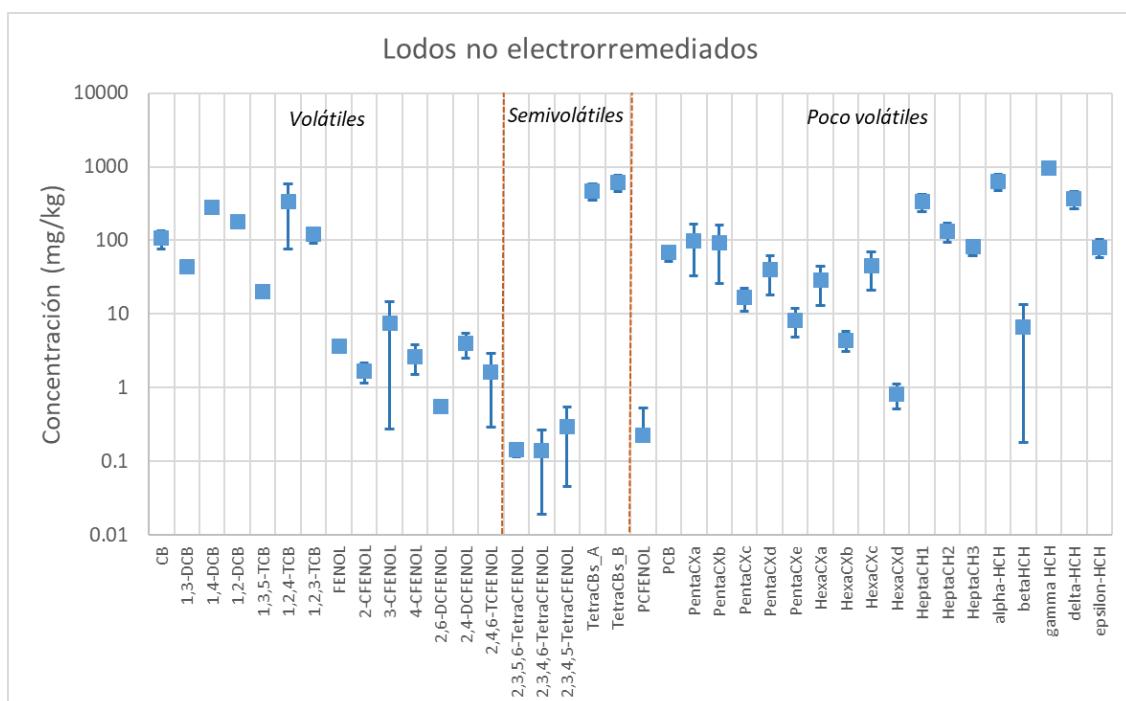


Figura 18. Concentración, en mg/kg, de los compuestos organoclorados analizados en los lodos no electrorremediados de la balsa de lixiviados de Sardas.

La suma de todos los compuestos organoclorados arroja un total de 5748.3 mg/kg, que son casi 6 gramos de contaminantes organoclorados por kilo de lodo, de los cuales 2.25 gramos corresponden a los diferentes isómeros de HCH. Esto son cantidades muy grandes. En comparación, las concentraciones de HCH en los suelos contaminados del vertedero de Bailín son del orden de 0.01 a 0.5 mg/kg de suelo, 10,000 veces menores (Hernández Espinal, 2017). Se trata, por tanto, de una zona altamente contaminada que requiere de precauciones especiales a la hora de su remediación, desmantelamiento y transporte.

4.2 Experimentos de electrorremediación

Los experimentos de electrorremediación han tenido dos fases claramente distintas: (1) la monitorización periódica del pH, la temperatura y la intensidad de la corriente eléctrica, junto con el muestreo periódico del agua intersticial, realizado durante toda la vida del experimento; y (2) el *análisis post-mortem* del experimento, para poder analizar la cantidad de contaminantes en los lodos después de la electrorremediación y en el depósito de carbón activo (que recoge la información de los gases desprendidos).

4.2.1 Monitorización periódica de los experimentos

Durante el funcionamiento de los experimentos de electrorremediación se ha llevado a cabo la monitorización de la temperatura, el pH y la conductividad eléctrica de los lodos, además del volumen de agua extraído de recipiente de plástico perforado sumergido en el lodo. La Figura 19 resume los resultados obtenidos para los tres experimentos de la Tanda 1, mientras que la Figura 20 hace lo mismo para los de la Tanda 2. En todos los gráficos el eje horizontal representa el tiempo, en días, desde el comienzo del experimento, mientras que el eje vertical muestra la temperatura (primera fila de gráficos), el pH (segunda fila de gráficos), la conductividad eléctrica (tercera fila) y el volumen de agua extraído (última fila).

Los gráficos de la primera columna en la Figura 19 corresponden al experimento "blanco", durante el cual no se pasó corriente eléctrica por los electrodos, aunque sí que se realizaron el resto de procedimientos de monitorización (medida de temperatura, pH y extracción de agua). En los gráficos de temperatura y pH, las medidas se tomaron en cuatro puntos entre el cátodo y el ánodo en los experimentos de la Tanda 1 y en cinco puntos en los de la Tanda 2. Los puntos intermedios que aparecen en las gráficas tienen un espaciado constante de $d/4$ en los experimentos de la Tanda 1 y de $d/5$ en los de la Tanda 2 (siendo d la distancia entre los electrodos). En el Anexo D se puede consultar la tabla con todas las medidas realizadas.



Figura 19. Resultados de la monitorización periódica de los experimentos de la Tanda 1. El experimento P20 es el experimento "blanco", durante el cual no se pasó corriente eléctrica por los electrodos (por eso no hay gráfica resistividad-tiempo).

Temperatura. En todos los experimentos se observa un aumento de la temperatura de los lodos con respecto a la temperatura del experimento "blanco" P20. Las subidas y bajadas que se observan en la temperatura son debidos al cambio de temperatura en la habitación donde se realizaron los experimentos que, como consecuencia del fuerte olor desprendido por los lodos, se mantuvo en todo momento con la ventana abierta. Para poder evaluar el *aumento* de temperatura debido al paso de la corriente eléctrica, es conveniente restar a la temperatura medida en los experimentos P20-am-100 y P20-gm-100 la correspondiente al experimento "blanco". Esto se muestra para los experimentos de la Tanda 1 en la Figura 21 (algo que no se ha podido hacer para los de la Tanda 2 al no haberse medido la temperatura de la habitación durante la realización de los experimentos). Para los experimentos de la Tanda 1 se observa que las diferencias mayores de temperatura se producen en los primeros días del experimento (día

2) y son de unos 8 grados para el experimento con el electrodo de acero (P20-am-100) y de unos 5 grados para el de grafito (P20-gm-100). En cuanto a los *gradientes* de temperatura, se constata que las temperaturas más altas corresponden casi siempre al ánodo y las más bajas al cátodo, con diferencias ($T_{\text{ánodo}} - T_{\text{cátodo}}$) menores de 3 grados en todos los casos, lo que implica unos gradientes de temperatura menores de $15^{\circ}\text{C}/\text{m}$. Es importante recordar que la única diferencia entre los dos experimentos de la Tanda 1 es el material de los electrodos. Por tanto, las diferencias que se observan tienen que ser debidas a los diferentes cambios fisicoquímicos inducidos en los lodos por los electrodos de acero y grafito.

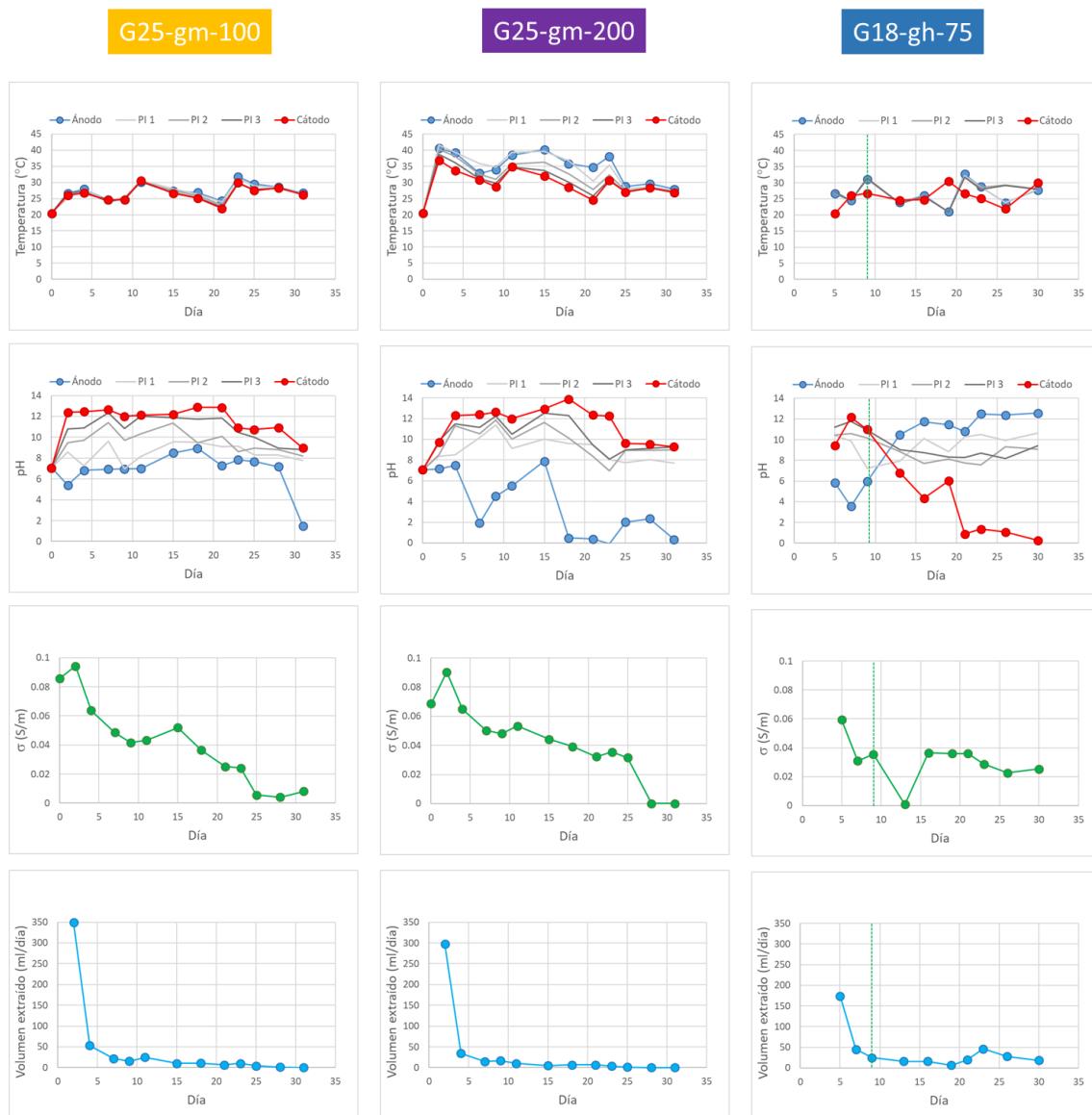


Figura 20. Resultados de la monitorización periódica de los experimentos de la Tanda 2. El experimento G18-ch-100 se ha realizado con electrodos huecos y cambio de polaridad a partir del quinto día de experimento (línea verde de trazos).

Para los experimentos de la Tanda 2 (Figura 20) no se cuenta con valores de referencia de la temperatura por lo que es más difícil evaluar los cambios debidos al paso de la corriente. De

manera *cualitativa*, podemos tomar como temperatura de referencia la medida en el momento del comienzo de cada experimento y restar esa temperatura a la del resto de días. El resultado se muestra en la Figura 22.

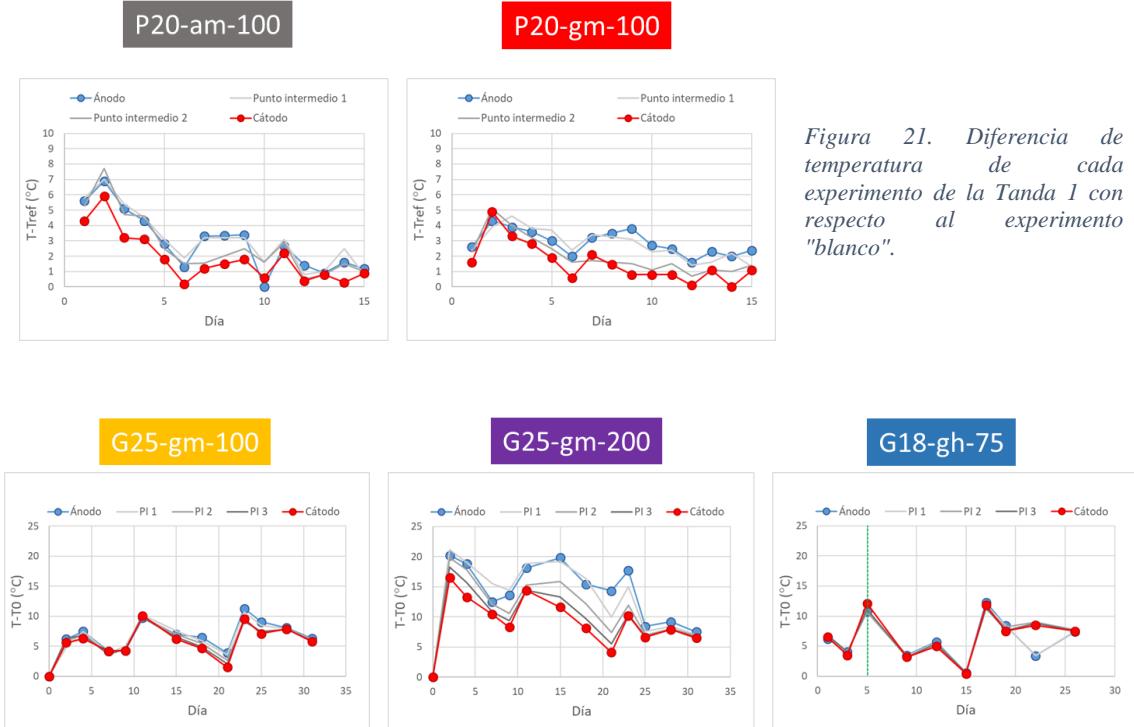


Figura 22. Diferencia de temperatura de cada experimento de la Tanda 2 con respecto a la temperatura medida justo antes de conectar la corriente eléctrica (T_0). Para el experimento G18-gh-75 se ha usado esa misma temperatura inicial aunque el experimento se comenzó 7 días más tarde que los otros dos.

Las variaciones de temperatura que muestra la gráfica hay que interpretarlas cualitativamente, y son más fiables las de los primeros días que las posteriores, ya que cuantos más días han transcurrido, más cambios en la temperatura ambiente ha podido haber. De hecho, son evidentes dos aumentos fuertes de la temperatura ambiente los días 11 y 23 en los experimentos G25-gm-100 y G25-gm-200, por lo que los valores de $(T-T_0)$ pueden estar sobreestimados para esos días. Si asumimos, como ocurre en los experimentos de la Tanda 1, que los aumentos mayores de temperatura se producen al comienzo de los experimentos, el incremento máximo de T debido al paso de la corriente es del orden de 8 grados en el experimento G25-gm-100 y del orden de 20 grados para el G25-gm-200. Como la única diferencia entre ambos experimentos es la intensidad del campo eléctrico aplicado, que es el doble en el G25-gm-200, parece evidente que el mayor incremento de T en este experimento se debe a la mayor intensidad del campo eléctrico, como cabía esperar. Por lo que respecta a los gradientes de temperatura, su estimación es más precisa ya que en este caso no hace falta una temperatura de referencia. Se observa que son mayores en el experimento G25-gm-200, con valores de hasta 40°C/m, mientras que para el experimento G25-gm-100 no pasan de 12°C/m

(similares, por otro lado, a los del experimento P20-gm-100 de la Tanda 1, con el que comparte el material de los electrodos y la intensidad del campo eléctrico).

pH. La segunda fila de gráficos de la Figura 19 y la Figura 20 muestran la evolución del pH en los mismos puntos en los que se midió la temperatura. En el experimento "blanco" el pH de los lodos es de 6.5 ± 1.5 y las variaciones temporales son pequeñas (unas tres unidades de pH), mientras que las variaciones espaciales ánodo-cátodo son prácticamente nulas. Esto es lógico teniendo en cuenta que se trata del experimento "blanco", sin corriente eléctrica. De todas formas, la magnitud de las variaciones temporales del experimento "blanco" nos sirve para tener una idea de la incertidumbre en el valor de pH medido en el resto de experimentos.

Con respecto a los experimentos de la Tanda 1, se observa una diferencia importante en los gradientes espaciales de pH ánodo-cátodo entre el experimento con electrodo de acero y el experimento con electrodo de grafito: en el primero (P20-am-100) las diferencias de pH ánodo-cátodo no pasan de 4 unidades para un mismo día (salvo para el día 7, momento en el que el electrodo de pH falló y la medida realizada en el ánodo no es fiable; de hecho, hubo que cambiar de electrodo de pH y ese es el motivo por el que el día 8 no hay datos), mientras que en el segundo (P20-gm-100) llegan a 7 unidades. El pH más alcalino es del orden de 14 en ambos experimentos, mientras que el pH más ácido es de 6 con el electrodo de acero y de 0.5 con el electrodo de grafito. Vemos, por tanto, que la diferencia más importante entre ambos experimentos es el desarrollo y propagación de un frente ácido mucho más intenso cuando se usa un electrodo de grafito, mientras que el frente básico tiene más intensidad en el experimento con electrodo de acero. Si nos fijamos en el pH de los puntos intermedios, podemos apreciar que el frente básico (que se mueve desde el cátodo en dirección al ánodo) se propaga con mucha rapidez, de manera que, a las 24 horas del comienzo, en el experimento P20-am-100 el pH había subido de 7.5 a 13.5 en el cátodo, a 12 en el Punto intermedio 2 (el más próximo al cátodo) y a 10.5 en el Punto intermedio 1 y en el ánodo, siendo que el pH inicial era de 6.5 ± 1.5 . En el experimento P20-gm-100, donde el frente ácido tiene más intensidad, el pH había subido hasta 12.5 en el cátodo y a 10 en el Punto Intermedio 2, pero en el Punto intermedio 1 y en el ánodo el pH seguía siendo de 6, próximo al inicial. Como se observa en las gráficas, el frente ácido se propaga de forma más lenta, no alcanzándose valores de pH claramente inferiores al inicial hasta pasados 10 días en el experimento con electrodo de grafito, y en ningún momento en el experimento con electrodo de acero.

Es evidente que el hierro del electrodo de acero inhibe el frente ácido producido por la oxidación electrolítica del agua a O_2 y H^+ , como consecuencia de la reacción $Fe^0(s) + 3/2O_2(g) + 3H^+(aq) \rightarrow$

$\text{Fe}^{3+}(\text{OH})_3$ (s), durante la cual el hierro en estado nativo del electrodo se oxida a Fe (III) formando un hidróxido férrico que va consumiendo el electrodo de acero. Esta reacción deja evidentes muestras de su funcionamiento, puesto que al terminar el experimento el ánodo de acero había perdido una gran parte de su masa y su color era anaranjado, como pone de manifiesto las fotos de la Figura 23. Este es uno de los motivos por el que todos los experimentos de la Tanda 2 se realizaron con electrodos de grafito.



Figura 23. Electrodos de acero del experimento P20-am-100 al término de los 15 días de electrorremediación. El ánodo es el electrodo de la izquierda y el cátodo el de la derecha. Nótese que es el ánodo el que está más oxidado y ha perdido una mayor cantidad de masa.

En los experimentos de la Tanda 2, todos ellos con electrodo de fibra de carbono (= grafito), el comportamiento del pH es cualitativamente similar al del experimento P20-gm-100 (también con electrodo de grafito) de la Tanda 1 que se acaba de describir: una rápida propagación del frente básico y una más lenta propagación del frente ácido. Como la celda de electrorremediación en estos experimentos es mayor que en los de la Tanda 1 (24 litros frente a 14 litros), el experimento G25-gm-100, que solo se diferencia del P20-gm-100 en el tamaño de la celda (y, por tanto, en la separación de los electrodos), el tiempo de llegada de los frentes es mayor, necesitándose más de 15 días para que todos los puntos intermedios tengan un pH por encima de 10 y para que el pH en el entorno del ánodo sea sistemáticamente menor de 2. De hecho, un $\text{pH} < 2$ solo se alcanza el último día en el experimento G25-gm-100, mientras que en el G25-gm-200 lo hace a partir del día 17. Como la única diferencia entre ambos experimentos es la intensidad del campo eléctrico (100 V/m frente a 200 V/m), es evidente que la mayor intensidad del campo eléctrico en el experimento G25-gm-200 es la responsable de la mejor propagación del frente ácido.

En cuanto al experimento G18-gh-75, su comportamiento es más complejo como consecuencia del cambio de polaridad a partir del noveno día de experimento, pero, en esencia, se compone de dos tendencias: hasta el día 9 se observa un aumento del pH en el electrodo que funcionaba de ánodo al comienzo del experimento y un descenso en el que funcionaba de cátodo, para luego invertirse esta tendencia (al cambiarse la polaridad), de forma que a partir de ese momento el pH desciende desde 12 a casi cero en el nuevo ánodo y aumenta de 3 a 12 en el

nuevo cátodo.

Conductividad eléctrica. La conductividad eléctrica de los lodos está directamente relacionada con su contenido en agua y, más específicamente, con el agua que es capaz de moverse por electroosmosis (cfr. Apartado 2, pág. 10). Como ya se ha explicado en el apartado de Metodología, durante el funcionamiento de los experimentos se extrajo periódicamente el agua acumulada en la superficie y en el recipiente perforado inmerso en los lodos. Esto quiere decir que la cantidad de agua de los lodos ha disminuido con el paso de los días, lo que se refleja claramente en el descenso de la conductividad eléctrica (Figura 19 y Figura 20, tercera fila de gráficas) de todos los experimentos salvo del G18-gh-75 que, debido a sus especiales características, será descrito después. Comparando los experimentos de la Tanda 1 con los de la Tanda 2 se observa que, en éstos últimos, que tuvieron una duración de un mes, la conductividad es prácticamente cero los últimos días, lo que implica que ya no hay conexión hidráulica entre ambos electrodos, lo que provoca una resistencia muy elevada al paso de la corriente eléctrica. En cambio, en los experimentos de la Tanda 1, de solo 15 días de duración, la conductividad al terminar los experimentos era todavía mayor que cero y, en el caso del experimento con el electrodo de grafito, había aumentado con respecto a los dos días previos. Es decir, en estos experimentos todavía había un flujo electroosmótico de agua entre los electrodos.

En cuanto al experimento G18-gh-75, el cambio de polaridad hace que la conductividad eléctrica tenga un comportamiento extraño los días posteriores a dicho cambio, descendiendo bruscamente a cero para luego recuperarse hasta valores muy similares a los previos al cambio de polaridad. La razón de este comportamiento parece estar en el cambio de sentido del flujo electroosmótico, que es siempre hacia el cátodo si la carga superficial de las partículas del armazón es negativa. Al cambiar la polaridad, el cátodo pasa a ser el ánodo y el agua pasa a moverse en sentido opuesto. Esto provoca un transitorio durante el cual casi no hay movimiento del agua, lo que produce una bajada en la conductividad eléctrica hasta que el flujo electroosmótico se restablece.

Volumen de agua extraído. La última fila de gráficas en la Figura 19 y Figura 20 corresponde al volumen de agua extraído de la superficie del lodo y del recipiente perforado, en mililitros por día. Como era de esperar por la forma de las curvas conductividad-tiempo, el volumen de agua extraído disminuye rápidamente con el tiempo en todos los experimentos, correspondiendo al primer día de muestreo el volumen mayor extraído (que es del orden de 200 ml en los experimentos de la Tanda 1 y del orden de 300 ml en los de la Tanda 2). La Figura 24 (izquierda) muestra el volumen total de agua extraída de cada experimento, incluyendo el "blanco". En este

experimento se trajeron 95 ml de agua en los 15 días de duración, muy por debajo de los 524-1264 de los demás experimentos, lo que pone de manifiesto la importancia del flujo electroosmótico durante el proceso de electrorremediación de los lodos de la balsa de lixiviados de Sardas. El valor de unos 100 ml de agua extraídos del experimento "blanco" son la cantidad de agua que ha podido fluir simplemente por la existencia de un gradiente de presión y su bajo valor muestra que la permeabilidad de los lodos, aun siendo "alta" para un sedimento lutítico, es muy baja para un acuífero. Es precisamente en este tipo de materiales de grano muy fino donde el flujo electroosmótico debido a la existencia de un potencial eléctrico es mucho mayor que el flujo debido a la existencia de un potencial hidráulico (gradiente de presión).

La gráfica de la derecha en la Figura 24 muestra el volumen de agua extraído por cada ml de lodo; es decir, el volumen de agua extraído por unidad de volumen de lodo. De esta forma se tiene en cuenta la diferente cantidad de lodo en los experimentos de la primera y la segunda tanda. Se observa que, salvo en el experimento G18-gh-75, en el resto se ha extraído una cantidad similar de agua por unidad de volumen de lodo, del orden del 3.5%- 4.5%, independientemente del tamaño de la celda de electrorremediación. El experimento G18-gh-75 no puede compararse con los demás por la manera en la que se ha ido extrayendo el agua, como se ha explicado en el apartado 3.2.3.3, pág. 19, ya que en este caso el objetivo no era secar los lodos sino evaluar la eficacia del cambio de polaridad en las transformaciones de los compuestos organoclorados.

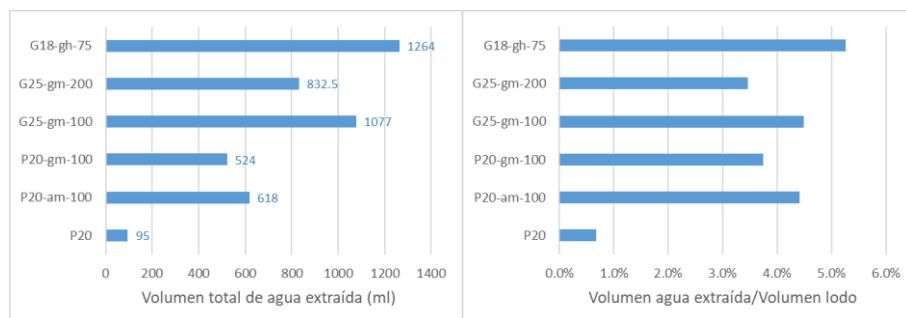


Figura 24. Volumen total de agua extraída de cada uno de los experimentos de electrorremediación. La gráfica de la izquierda expresa el volumen total en ml, mientras que la de la derecha lo expresa por mililitro de lodo.

Como uno de los objetivos de este trabajo es mejorar las características mecánicas de los lodos para poder ser manipulados con garantías durante el desmantelamiento de la balsa de lixiviados, da la impresión de que los diferentes valores de los parámetros usados en los experimentos no influyen demasiado y que, paradójicamente, un aumento de la intensidad del campo eléctrico no produce un secado mayor. De hecho, el volumen de agua extraído es pequeño comparado con el volumen de agua que permanece en los lodos al final del tratamiento de electrorremediación, ya que, como se verá a continuación, la humedad final de los lodos es del

orden del 30%, unas 6 veces mayor que la cantidad extraída. Parece, por tanto, que el flujo electroosmótico no es capaz de movilizar toda el agua intersticial, seguramente debido a que gran parte del agua presente está en poros de dimensiones muy pequeñas.

Por lo que respecta al análisis de los compuestos organoclorados de estas aguas extraídas durante los experimentos, la presentación de los resultados se va a hacer en el siguiente apartado, a la vez que la del análisis del carbón activo (gases) y de los lodos (sólidos), para poder tener una mejor visión de conjunto de cómo se reparten los contaminantes entre las tres fases.

4.2.2 Análisis *post-mortem* de los lodos electrorremediados

Una vez finalizado, cada experimento fue diseccionado (lo que hemos denominado análisis *post-mortem*) para poder analizar tanto sus características físicas (humedad, materia orgánica, mineralogía) como el contenido en contaminantes organoclorados, y poder así comparar los valores con los de referencia para los lodos no electrorremediados (que ya han sido presentados en el apartado 4.1 (pág. 23). De las características físicas, ni la permeabilidad ni la plasticidad se han medido en los lodos electrorremediados ya que el objetivo de ambas era solo caracterizar el comportamiento geotécnico de los lodos *in situ*.

4.2.2.1 Contenido en humedad y materia orgánica

La Tabla 7 recopila los resultados de los análisis del contenido de humedad y de materia orgánica de los diferentes experimentos una vez terminado el tratamiento de electrorremediación, y los compara con el valor inicial (tomado de la Tabla 4 del apartado 4.1.2).

Tabla 7: Contenido en humedad y en materia orgánica (MO) en los lodos de los diferentes experimentos una vez terminado el tratamiento de electrorremediación. Las dos últimas filas dan el promedio de los lodos electrorremediados y el promedio de los lodos antes de la electrorremediación.

Experimento	% humedad	% MO
P20 ("blanco")	35.7 ± 1.6	5.7 ± 1.2
P20-am-100	30.7 ± 7.1	5.8 ± 1.3
P20-gm-100	29.9 ± 3.2	5.7 ± 1.2
G25-gm-100	31.1 ± 2.7	5.3 ± 1.1
G25-gm-200	32.2 ± 3.2	5.2 ± 0.6
G18-gh-75	30.5 ± 2.4	4.9 ± 0.9
Promedio post-mortem	30.9 ± 1.9	5.4 ± 0.3
Promedio inicial	37.9 ± 2.5	5.7 ± 0.9

Por lo que respecta al **contenido en humedad**, la tabla pone de manifiesto que en todos los experimentos de electrorremediación se ha producido un descenso en el contenido en agua de los lodos, algo que ya hemos adelantado al comentar los resultados del volumen de agua extraído. En promedio, los lodos han perdido un 7% de agua en comparación con el contenido de agua de los lodos no electrorremediados (última fila de la Tabla 4). Este valor es algo mayor que el porcentaje de agua extraída (alrededor del 4.5-5%) y la diferencia puede deberse a

pérdidas por evaporación durante los experimentos. Esto lo podemos comprobar comparando el contenido en humedad inicial de los lodos con el del experimento "blanco" P20. Vemos que, en efecto, existe una diferencia de 2.2%, que es aproximadamente la misma que hay entre el porcentaje de agua post-mortem (30.9%) y el porcentaje de agua extraída durante los experimentos (4.5-5%).

Ya hemos dicho que el movimiento del agua se produce por electroósmosis, y que este movimiento, en la mayor parte de los materiales con gran cantidad de minerales de la arcilla (como los lodos de Sardas), se produce hacia el cátodo ya que la carga superficial de las partículas de arcilla es negativa. Este movimiento se pone de manifiesto por el gradiente de humedad que se ha observado, como muestra la gráfica de la izquierda en la Figura 25 para el caso del experimento G25-gm-200 de la Tanda 2. Los alrededores del ánodo tienen una humedad de solo el 25%, mientras que los alrededores del cátodo tienen una humedad del 35% (muy similar al valor del experimento "blanco", que hemos visto que se debe exclusivamente a una evaporación). De la Figura 25 (izquierda) también se extrae otra conclusión: en los 30 días del experimento solo se ha podido movilizar el agua de la parte cercana al ánodo (los dos primeros puntos de muestreo), mientras que el resto tienen una humedad muy similar a las del experimento "blanco".

La reducción del contenido en agua de los lodos electrorremediados es modesta y debe tenerse en cuenta a la hora de diseñar el protocolo de movilización y transporte de los lodos de la balsa de lixiviados.

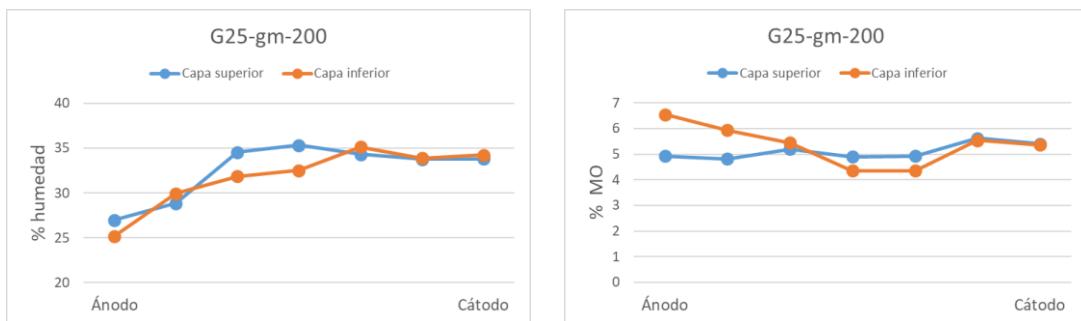


Figura 25. Izquierda: gradiente de humedad en los lodos del experimento G25-gm-200 después del tratamiento de electrorremediación. Derecha: variación del contenido de materia orgánica entre el ánodo y el cátodo en el experimento G25-gm-200.

En cuanto a la **materia orgánica**, parece observarse un ligero descenso en su porcentaje después de la electrorremediación, de 5.7 a 5.4, pero no es significativo estadísticamente, ya que el valor final promedio está dentro del rango definido por la desviación estándar del valor inicial, cuyo valor medio tiene un error estándar de $0.9/\sqrt{6} = 0.37$. No obstante, el pequeño descenso podría ser real, puesto que el aumento de temperatura que produce el paso de la corriente

eléctrica, junto con la entrada de oxígeno conforme se van secando los lodos puede producir la degradación de una pequeña parte de la materia orgánica. La variación del porcentaje de materia orgánica en función de la distancia al ánodo parece apoyar esta interpretación (Figura 25, derecha). En la gráfica se observa que la capa inferior de lodo tiene más materia orgánica que la superior en los dos puntos de muestreo más cercanos al ánodo, lo que puede explicarse como una oxidación de la materia orgánica favorecida por el mayor secado de esta zona del experimento.

4.2.2.2 Mineralogía

Los resultados de DRX (polvo cristalino) de ocho muestras de lodos electrorremediadas se muestran en la primera columna de datos de la Tabla 8. Las muestras han sido tomadas cerca de ambos electrodos, en la capa superficial (capa A) del muestreo *post-mortem*. La segunda columna de datos es la mineralogía inicial de los lodos (cfr. Tabla 6, pág. 28) y la última proporciona la diferencia entre ambos valores (% final - % inicial). Se observa un aumento del orden del 5% en el porcentaje de calcita y un descenso comparable en el de filosilicatos, mientras que el resto de minerales no varía su cantidad (dentro del error establecido por la desviación estándar de la mineralogía final). Al tratarse de unos valores en porcentaje, cuya suma es siempre 100, la suma de las diferencias tiene que ser cero, como así es. Lo que no puede saberse es qué mineral, la calcita o los filosilicatos, ha cambiado realmente su porcentaje (aumentando la calcita por precipitación o disminuyendo los filosilicatos por transformación). Lo más probable, considerando el proceso de secado, el aumento de temperatura y los cambios de pH, es que haya habido una precipitación de calcita, puesto que con un 35-40% de calcita en los lodos, su índice de saturación en las aguas intersticiales tiene que estar próximo a cero.

Tabla 8: Mineralogía de los lodos de la balsa de lixiviados de Sardas por difracción de rayos-X (fracción > 63 micras: mineralogía completa; fracción < 2 micras: filosilicatos). Se compara la mineralogía inicial (antes de la electrorremediación) con la final. Los valores para los lodos electrorremediados son el promedio y la desviación estándar de 8 muestras analizadas. La última columna es la diferencia entre ambos valores.

Mineral	% final	% inicial	Diferencia, %
Calcita	41.1 ± 3.6	36	5.1
Cuarzo	22.4 ± 1.1	22	0.4
Dolomita	4.7 ± 0.9	5	-0.3
Plagioclasa	2.2 ± 0.4	2	0.2
Filosilicatos	29.7 ± 4.9	35	-5.3
Illita	89 ± 1.4	86	3
Clorita/caolinita	10.7 ± 0.9	11	-0.3
Esmectita	0	<5	--

Las diferencias entre los porcentajes de los diferentes filosilicatos no son significativas, aunque cabe destacar que la esmectita se detectó (<5%) en la muestra no electrorremediada pero no se detectó en ninguna de las 8 muestras electrorremedidas. Sin embargo, no se puede derivar

ninguna conclusión firme ya que solo se cuenta con una muestra inicial. El porcentaje de illita en todas las muestras electrorremediadas es muy constante (88-91%), mientras que el de la muestra inicial es algo menor (86%), pero la diferencia está dentro del error de la técnica de difracción del polvo cristalino.

4.2.2.3 Contenido en contaminantes del carbón activo (compuestos volátiles)

Durante los experimentos la celda de electrorremediación permanecía herméticamente cerrada entre cada muestreo. Como se ha explicado en el apartado de Metodología, unos 10 minutos antes de abrir la tapa de la celda en cada muestreo, se ponía en marcha el aireador para hacer pasar todo el aire por el tubo lleno de carbón activo para, de ese modo, adsorber los contaminantes que por su elevada volatilidad estuvieran en fase gaseosa. Por tanto, el análisis químico del carbón activo nos permite estimar la cantidad de cada contaminante organoclorado en fase gas.

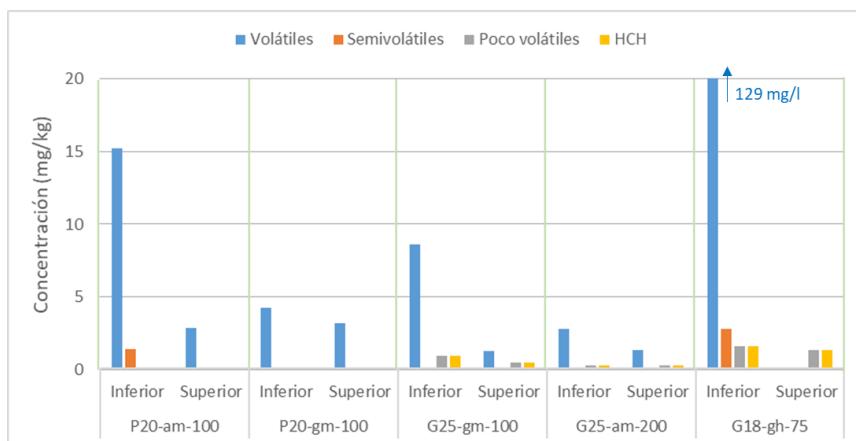


Figura 26. Concentración de contaminantes organoclorados en fase gas en los experimentos de electrorremediación de ambas tandas, medida en los depósitos inferior y superior de carbón activo. Nótese que la concentración de volátiles en el experimento G18-gh-75 se sale de la escala y su valor es de 129 mg/l.

En todos los experimentos se colocaron dos depósitos de carbón activo en serie, por si el primero se saturaba o parte de los contaminantes lograban atravesarlo sin quedar adsorbidos. Nos referiremos como depósito inferior al más cercano a la celda y como depósito superior al otro. Es de esperar, por tanto, que el depósito inferior tenga concentraciones más altas de contaminantes. La Figura 26 resume los resultados principales para todos los experimentos, con el eje de concentración expresado en mg de compuesto por kg de carbón activo. Como era de esperar, en todos los casos la cantidad de contaminantes organoclorados en el depósito inferior es mayor que en el superior y, además, los compuestos volátiles son mayoritarios. Es llamativa la diferencia entre los experimentos de las dos tandas: en la Tanda 1 solo se han detectado compuestos volátiles (y algo de semivolátiles en el experimento con electrodo de acero), mientras que en la Tanda 2 hay también una concentración no nula de compuestos poco

volátiles, fundamentalmente HCH, mientras que no aparecen los semivolátiles. La excepción es el experimento G18-gh-75, que comentaremos luego por separado. El desigual comportamiento puede deberse a la diferente duración de los experimentos de las dos tandas (15 días frente a 30 días), pero no está muy claro el porqué.

En cuanto al experimento G18-gh-75 (último grupo de columnas en la Figura 26), parece que las condiciones especiales de su funcionamiento (cambio de polaridad con electrodos huecos y el ánodo relleno de una sustancia electrolítica) han potenciado el paso a la fase gaseosa de los contaminantes de los lodos. Los compuestos volátiles tienen una concentración de 129 mg/kg, comparado con los valores en el resto de experimentos (entre 15 mg/kg del experimento P20-am-100 y los 3 mg/kg del experimento G25-am-200). El resto de compuestos también están todos en mayor concentración que en cualquiera de los otros experimentos. Además, las abundancias siguen la pauta esperable de volátiles > semivolátiles > poco volátiles. Entre los poco volátiles, prácticamente todo corresponde a los diferentes isómeros de HCH.

En cualquier caso, la masa total de compuestos organoclorados en fase gaseosa es pequeña. Esta masa se puede estimar (como se explica con detalle en el apartado de Discusión) a partir de la concentración de cada compuesto (en mg/kg_{carbón}) y de la masa de carbón activo en cada depósito (30 g). El resultado de esta operación se muestra en la Figura 27. Como era de esperar, la masa mayor corresponde al experimento G18-gh-75, con 3.9 mg de compuestos organoclorados en fase gaseosa, seguido, muy de lejos (0.6 mg), por el experimento con electrodo de acero (P20-am-100). Es llamativo que el experimento con el campo eléctrico más intenso (G25-gm-200) no haya volatilizado una mayor cantidad de compuestos organoclorados, y que su masa sea la *menor* de todos los experimentos. No está claro el porqué de este comportamiento.

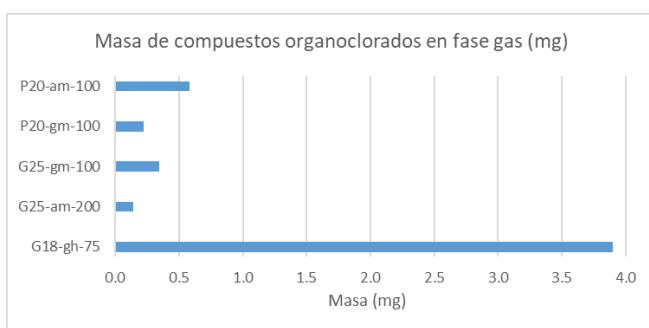


Figura 27. Masa (mg) de compuestos organoclorados en fase gas en cada uno de los experimentos de electrorremediación, estimada a partir de las concentraciones de cada compuesto en el carbón activo y de la masa de carbón activo en cada depósito (30 g).

4.2.2.4 Contenido en contaminantes de las muestras líquidas (muestreo periódico)

Las concentraciones de los compuestos organoclorados en la fase líquida son, en general, muy bajas (del orden de microgramos por litro), lo que ha dificultado mucho su análisis. De los

experimentos de la Tanda 1 se cuenta con un conjunto completo de datos (es decir, se tienen datos de todos los compuestos para todos los días que se tomaron muestras), pero para los experimentos de la Tanda 2 solo se tienen de un subconjunto de compuestos para los últimos 15 días de cada experimento, lo que dificulta la comparación con los experimentos de la Tanda 1.

1. La

Tabla 9 lista los compuestos analizados en la Tanda 2 (los que aparecen en negrita), separados en

Volátiles	Semivolátiles	Poco volátiles
BENCENO	FENOL	2,3,5,6-TetraCFENOL
CB	2-CFENOL	2,3,4,6-TetraCFENOL
1,3-DCB	3-CFENOL	2,3,4,5-TetraCFENOL
1,4-DCB	4-CFENOL	TetraCBs_A
1,2-DCB	2,6-DCFENOL	TetraCBs_B
1,3,5-TCB	2,4-DCFENOL	
1,2,4-TCB	2,4,6-TCFENOL	
1,2,3-TCB		

volátiles, semivolátiles y poco volátiles. Los dos compuestos que aparecen en cursiva (el benceno y el hexaclorobenceno, HCB) no fueron analizados en la Tanda 1 y no van a ser tenidos en cuenta (de todas formas, no se ha detectado HCB en ninguno de los análisis, aunque sí benceno).

Tabla 9. Compuestos organoclorados analizados en los experimentos de la Tanda 2 (en negrita; los compuestos en cursiva han sido analizados en la Tanda 2 pero no en la Tanda 1). Véase la Tabla 3 para el significado de las abreviaturas (HCB: hexaclorobenceno).

Volátiles	Semivolátiles	Poco volátiles
BENCENO	FENOL	2,3,5,6-TetraCFENOL
CB	2-CFENOL	2,3,4,6-TetraCFENOL
1,3-DCB	3-CFENOL	2,3,4,5-TetraCFENOL
1,4-DCB	4-CFENOL	TetraCBs_A
1,2-DCB	2,6-DCFENOL	TetraCBs_B
1,3,5-TCB	2,4-DCFENOL	
1,2,4-TCB	2,4,6-TCFENOL	
1,2,3-TCB		

Experimentos Tanda 1

Los gráficos de la fila superior de la

Figura 28 muestran la evolución temporal de la concentración en fase líquida de los compuestos organoclorados (agrupados por volatilidad) en los tres experimentos de la Tanda 1. En el experimento "blanco" (P20) los compuestos más abundantes en la fase líquida son los poco volátiles, en especial el HCH y los menos abundantes los semivolátiles (salvo el último día de muestreo). La concentración de los compuestos poco volátiles aumenta con el tiempo, pero en ningún momento se alcanzan valores próximos a la solubilidad de cada compuesto. No se

observa una tendencia de aumento o disminución en los compuestos volátiles y semivolátiles, a excepción del último día (en el que los compuestos volátiles bajan y los semivolátiles suben). El aumento de la cantidad de compuestos poco volátiles con el tiempo podría interpretarse como un proceso cinético de disolución lenta de éstos, mientras que la disminución de la cantidad de compuestos volátiles podría deberse a su pérdida por paso a la fase gaseosa (hemos visto en el apartado anterior que en el carbón activo los compuestos más abundantes son los volátiles).

En cuanto a los dos experimentos de la Tanda 1 por los que sí se pasó corriente eléctrica, los resultados que arrojan son diferentes: el experimento con electrodo de grafito se comporta de manera similar al "blanco", con mayoría de compuestos poco volátiles disueltos. Sin embargo, así como en el experimento "blanco" la concentración de éstos aumenta con el tiempo y la de volátiles y semivolátiles permanece más o menos constante, en el P20-gm-100 los compuestos poco volátiles tienden a disminuir ligeramente y los volátiles y semivolátiles aumentan, sobre todo los semivolátiles (nótese que la escala vertical de las gráficas es logarítmica). Por lo que respecta al experimento con electrodo de acero, los compuestos mayoritarios son, sin embargo, los volátiles, aunque en los últimos días del experimento los poco volátiles tienen concentraciones parecidas (no obstante, los cambios bruscos de concentración de éstos en días



consecutivos, con variaciones de concentración de más de un orden de magnitud, no son muy justificables y podrían apuntar a algún tipo de error en el análisis por cromatografía).

Figura 28. Arriba: evolución temporal de la concentración de los compuestos organoclorados en la fase líquida durante el muestreo periódico de los experimentos de la Tanda 1. Abajo: evolución temporal de la concentración de los compuestos organoclorados en la fase líquida durante el muestreo periódico de los experimentos de la Tanda 2. En este caso solo se analizó un subconjunto de todos los compuestos, y solo para los últimos días de cada experimento.

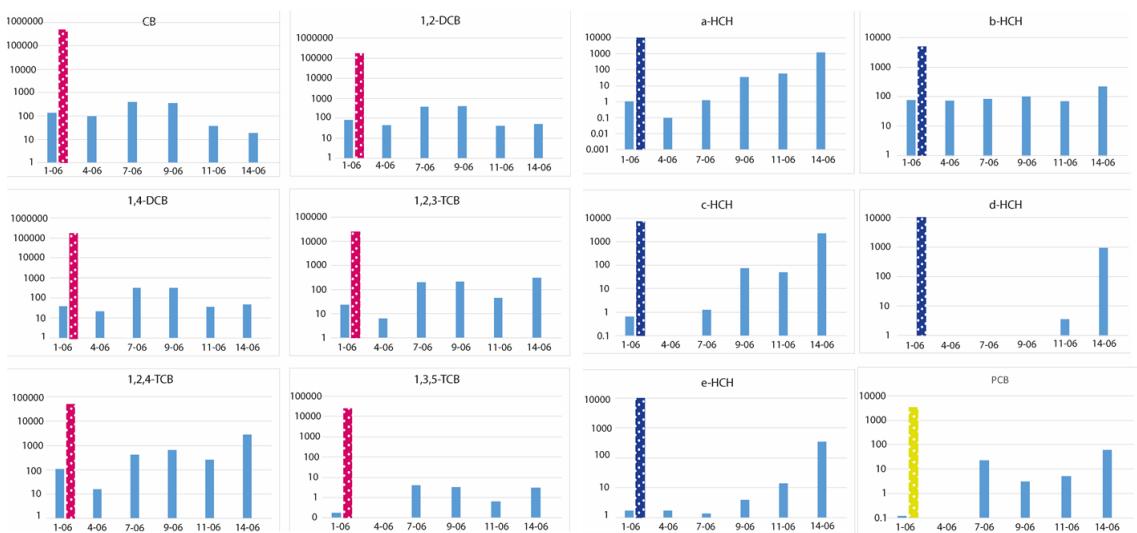
Un resultado inesperado de todos los experimentos (incluidos los de la Tanda 2) es que la concentración de *todos* los compuestos organoclorados en la fase líquida está muy por debajo

de su solubilidad. De hecho, las concentraciones son entre 2 y 5 órdenes de magnitud inferior a la solubilidad, lo que implica una ausencia de equilibrio químico con la fase sólida, a pesar del tiempo de contacto. Este resultado es muy llamativo, ya que lo esperable es que la concentración de cada compuesto en la fase líquida estuviera limitada por su solubilidad. Esto lo vamos a ver con más detalle a continuación.

Experimentos Tanda 2

La fila inferior de gráficos de la

Figura 28 muestra la evolución temporal de la concentración del subconjunto de compuestos organoclorados analizados en la Tanda 2. Además, solo se tienen datos para la segunda parte de



los experimentos, a partir del día 15. Como ocurría en los experimentos de la Tanda 1, no se observa un patrón claro en la evolución temporal, aunque, en general, son los compuestos volátiles los que están en concentraciones mayores.

Figura 29: Concentración ($\mu\text{g/l}$) de los diferentes compuestos en el experimento G25-gm-100. La barra de diferente color y trama de puntos representa la solubilidad de cada compuesto (rosa: compuestos volátiles; verde claro: semivolátiles; azul oscuro: isómeros de HCH). El eje horizontal indica la fecha del muestreo.

El único resultado que permanece invariable es que la concentración de todos los compuestos es muy inferior a su solubilidad, como muestra la Figura 29 para el experimento G25-gm-100. La escala vertical de todas las gráficas es logarítmica y la barra con un color diferentes y trama de puntos es la solubilidad (rosa para los compuestos volátiles, verde claro para los compuestos semivolátiles y azul oscuro para los diferentes isómeros de HCH). La escala horizontal proporciona la fecha en la que se realizó el muestreo (el día 1-06 fue el día 15 del experimento). Se observa que la concentración *máxima* de cada compuesto organoclorado es 10 a 500 veces menor que su solubilidad, pero que la concentración *mínima* puede ser hasta 100000 veces menor. Es evidente que no se trata de una concentración de equilibrio y que el fluido intersticial

está fuertemente subsaturado en todos los compuestos organoclorados. El compuesto que más se acerca a su solubilidad es el lindano (c-HCH en la figura). La solubilidad del lindano en agua es de 7300 µg/l y la máxima concentración en el agua del experimento G25-gm-100 es la medida el último día de muestreo, con un valor de 2300 µg/l, 3.2 veces menor. Incluso en este caso la subsaturación del agua en lindano es evidente.

En cualquier caso, con independencia de proceso específico que provoca esta subsaturación (siempre y cuando no sea un problema con los resultados de los análisis por cromatografía), el que la concentración de todos los compuestos organoclorados en la fase líquida sea baja es una buena noticia desde el punto de vista de la remediación. Este punto lo retomaremos en el apartado de Discusión cuando realicemos el balance de masas de los compuestos organoclorados en las tres fases (gas, líquido y sólido).

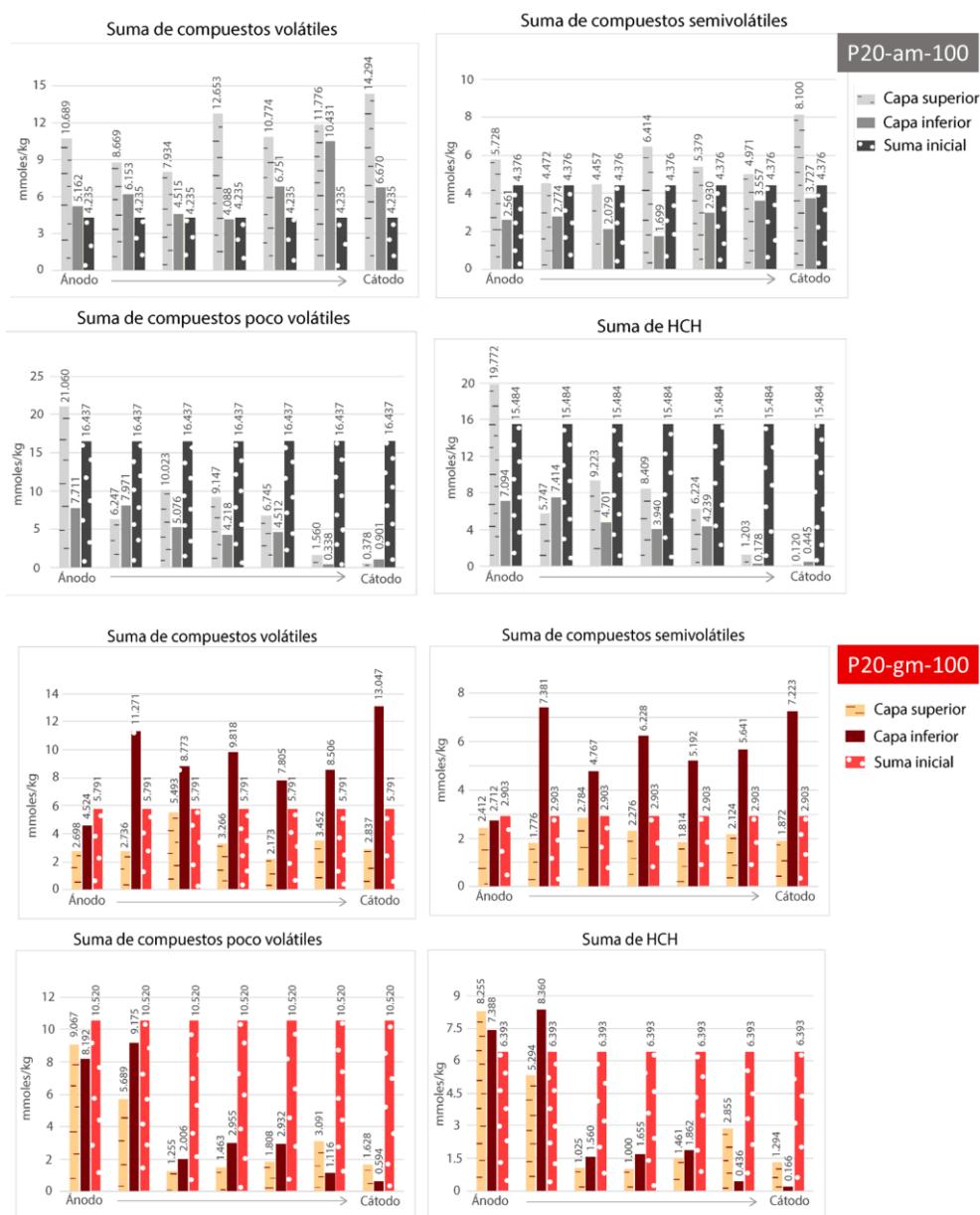
4.2.2.5 Contenido en contaminantes organoclorados en los lodos electrorremediatos

En esta última sección del apartado 4 vamos a presentar los resultados del contenido en contaminantes organoclorados de la fase sólida (es decir, de los lodos propiamente dichos), al final de los experimentos de electrorremediación. En el apartado de Metodología se ha explicado cómo se diseccionó cada experimento en dos capas (superior e inferior) y en 4 (P20), 5 (el experimento G18-gh-75) o 7 (los 3 experimentos de la Tanda 2) rodajas cortadas perpendicularmente a la línea que une ambos electrodos, para un total de 10 (Tanda 1) o 14 (Tanda 2) muestras por experimento. Como en total hay 6 experimentos y en cada muestra se analizaron 38 compuestos, esto hace un total de 2736 datos analíticos. Es difícil organizar y mostrar de forma clara tal cantidad de información (y más si se tiene en cuenta que la memoria del TFM tiene limitada su extensión a 60 páginas), por lo que solo se presentarán aquí los gráficos más importantes. Las tablas con los datos analíticos completos están recopiladas en el Anexo D.

Vamos a presentar los resultados en forma de gráficos de barras, con la concentración en el eje vertical (en mmol/kg de lodo) y la posición con respecto al ánodo en el eje horizontal. Para cada posición hay tres columnas: la primera es la concentración en la capa superior, la segunda la concentración en la capa inferior y la tercera la concentración en la muestra de lodo no electrorremediado tomada de cada experimento antes del comienzo (cfr. Apartado 4.1.6, pág. 29). La altura de esta columna es la misma en todas las posiciones, ya que solo depende del compuesto. De esta manera es fácil comparar visualmente si un compuesto ha aumentado o disminuido su concentración con respecto a su valor inicial, y si lo ha hecho en mayor o menor grado en la capa inferior o en la superior. Los gráficos que se presentan en este apartado, uno

para cada experimento, no muestra la concentración de cada compuesto por separado sino agrupados por volatilidad en las categorías denominadas "suma de compuestos volátiles", "suma de compuestos semivolátiles" y "suma de compuestos poco volátiles". Dentro de esta última están los isómeros del HCH. Debido a su importancia, éstos se muestra en una gráfica independiente, identificada como "suma de HCH". Por tanto, para cada experimento hay cuatro gráficas, todas reunidas en la Figura 30.

En la figura se observa, en general, que la mayor parte de los compuestos organoclorados *poco volátiles* tienen una concentración menor después de la electrorremediación, lo que confirma la validez de la técnica. Esta disminución es más importante para los isómeros del HCH, lo que también son buenas noticias, ya que éstos son los contaminantes más persistentes y, por tanto, los más peligrosos desde un punto de vista medioambiental.



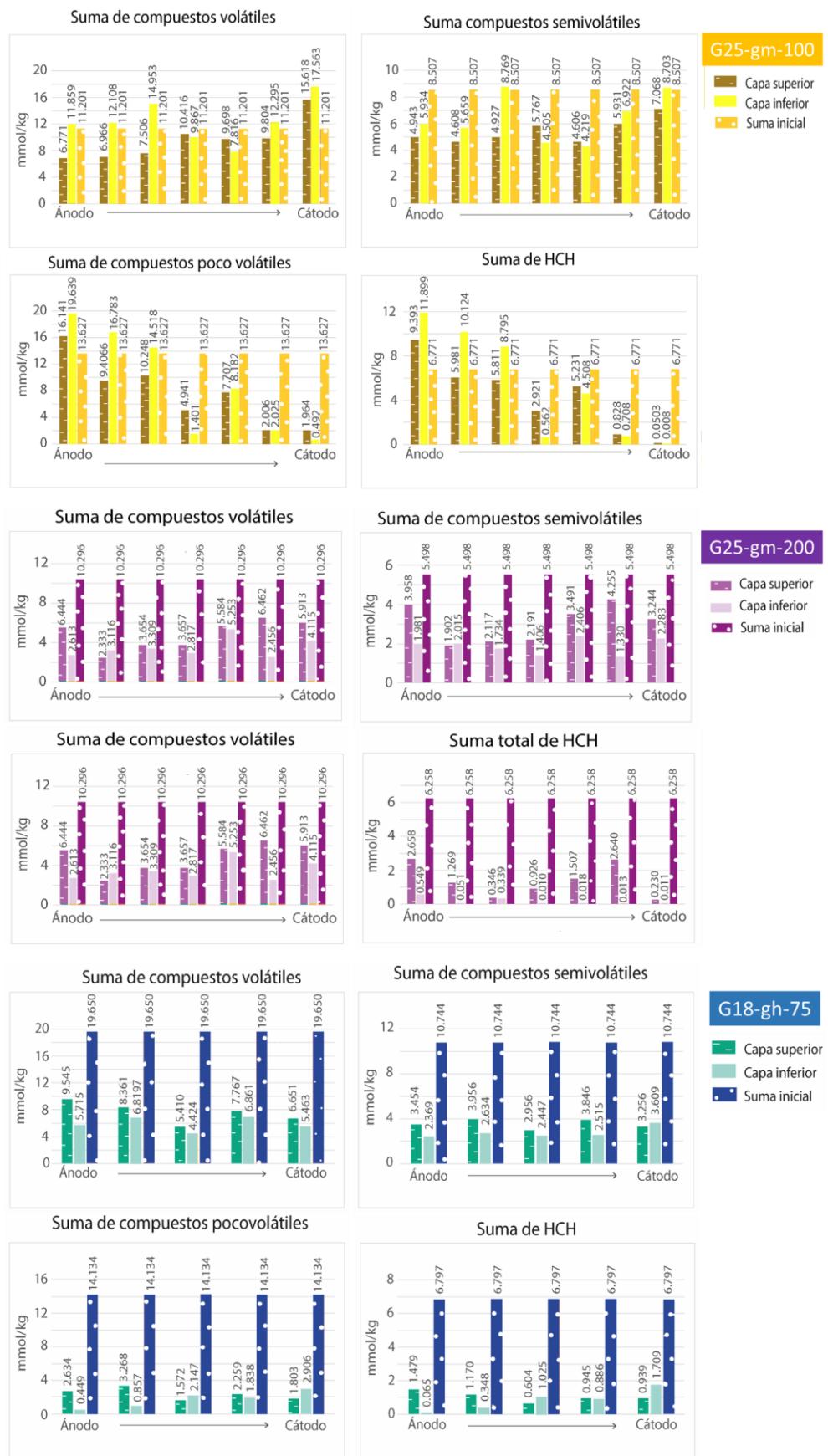


Figura 30. Concentración (en milímoles por kilogramo de lodo) de los compuestos organoclorados en todos los experimentos antes y después de la electrorremediación. Las dos primeras barras muestran la concentración final y la tercera la concentración inicial.

Existe una diferencia muy clara entre los experimentos con un campo eléctrico de 100 V/m, en los que se observa un claro gradiente de concentración de HCH, con valores muy bajos en el cátodo y altos en el ánodo, incluso mayores que el valor inicial. Sin embargo, en el experimento con un campo eléctrico de 200 V/m (G25-gm-200) y en el de cambio de polaridad (G18-gh-75) no se observa tal gradiente (o es muy pequeño) y, además, el descenso de concentración con respecto al valor inicial se produce en todas las rodajas. El aumento de la concentración de HCH en las inmediaciones del ánodo se debe al movimiento del agua por electroósmosis, que transporta de forma pasiva todos los compuestos neutros (como los isómeros del HCH). Como el aumento de concentración se produce en el ánodo, esto indica que la carga superficial mayoritaria en los lodos es positiva.

Por lo que respecta a los compuestos volátiles y semivolátiles, su comportamiento difiere entre experimentos, sobre todo en función de la intensidad del campo eléctrico aplicado. En los dos experimentos de la Tanda 1 y en el G25-gm-100, donde el campo eléctrico es de 100 V/m en los tres casos, la concentración de los compuestos volátiles y semivolátiles es *mayor* después de la electrorremediación, mientras que en el experimento G25-gm-200, con un campo eléctrico de 200 V/m, tanto los compuestos volátiles como los semivolátiles han *disminuido* su concentración. En cuanto al experimento G18-gh-75, aunque el campo eléctrico es el menor de todos (75 V/m), es el que sistemáticamente consigue disminuir más la concentración de los compuestos volátiles y semivolátiles, y hacerlo de forma homogénea en todo el volumen de lodos.

Suma de todos los compuestos

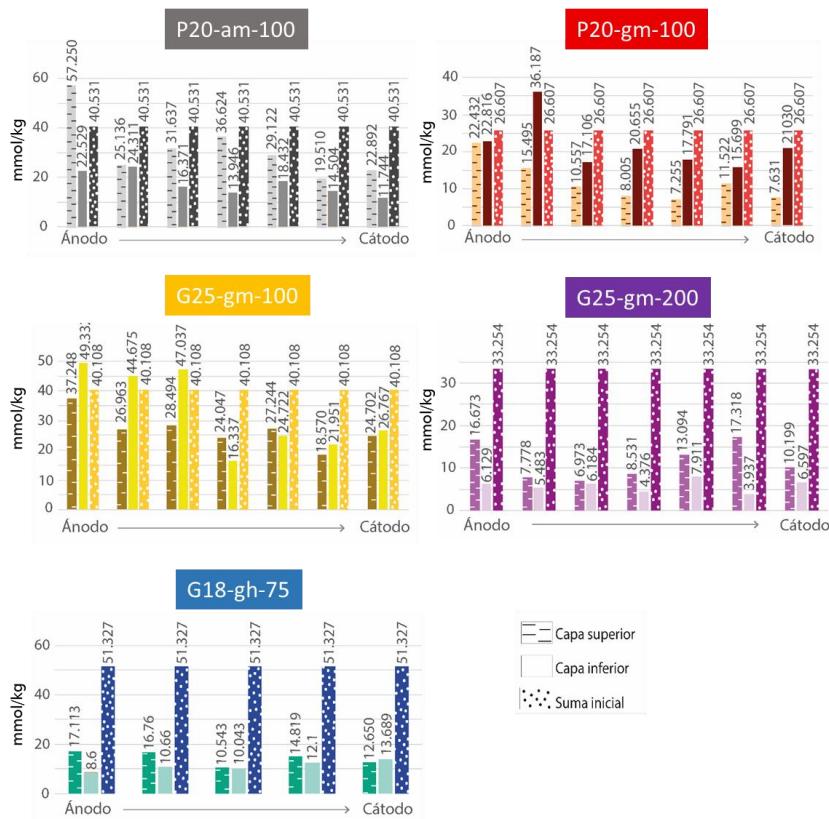


Figura 31: representación de la suma de todos los compuestos en cada posición , para cada uno de los experimentos.

Se observa también una diferencia interesante entre los dos experimentos de la Tanda 1 que, recordemos, solo se diferencian en el tipo de electrodo (acero en P20-am-100 y grafito en P20-gm-100). En el experimento con electrodo de acero el aumento de la concentración de compuestos volátiles y semivolátiles se produce principalmente en la capa superior, mientras que en el experimento con electrodo de carbono es la capa inferior la que tiene mayor concentración que el lodo inicial (salvo en la rodaja del ánodo, donde la concentración es menor que la inicial en ambas capas). Con menos intensidad, esto también se observa en el experimento de la Tanda 2 con 100 V/m de campo eléctrico y electrodo de grafito, pero restringido a los compuestos volátiles: la capa inferior tiene mayor concentración de estos compuestos que la capa superior, y ligeramente mayor que la inicial.

Debido a que se observan tanto disminuciones (mayoritarias) como aumentos (minoritarios) de concentración con respecto a los valores iniciales, en función del experimento y de la posición con respecto a los electrodos, aunque la impresión general es que se ha producido una disminución de la concentración de los compuestos contaminantes, más clara para los contaminantes poco volátiles, no queda clara la magnitud del cambio. Por ello, en la Figura 31 mostramos, para cada experimento, la suma de todos los contaminantes organoclorados. En las

gráficas de la figura se observa que la cantidad final de contaminantes es menor que la inicial en casi todos los puntos de muestreo de todos los experimentos, con la excepción de la zona adyacente al ánodo en los experimentos con un campo eléctrico de 100 V/m. Además, salvo en un caso (experimento con electrodo de acero), los incrementos son pequeños y no compensan, desde luego, los fuertes descensos en el resto de puntos de muestreo.

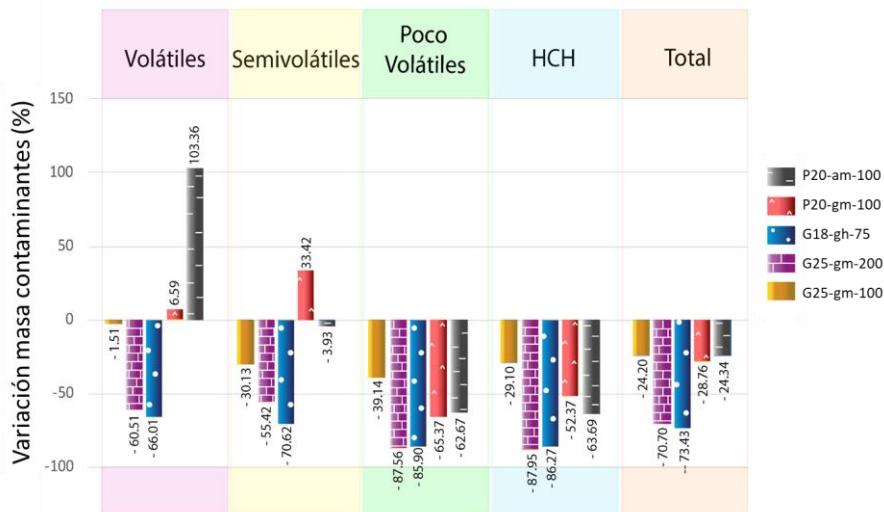


Figura 32. Diferencia, expresada en porcentaje, entre la masa de los contaminantes en el lodo inicial y en los lodos electrorremediados de cada experimento. Un valor positivo significa un aumento de masa y un valor negativo una disminución de masa.

Para cuantificar esta diferencia de contenido en contaminantes se ha realizado un balance de masa, calculando la masa de cada contaminante en cada rodaja a partir de su concentración y de la masa de la rodaja, y sumando luego las masas parciales de cada rodaja para obtener una masa total para cada contaminante. La Figura 32 muestra el resultado en forma de porcentaje de variación de la masa de cada grupo de contaminantes (volátiles, semivolátiles, poco volátiles y HCH) en cada experimento, así como el porcentaje de variación total (sumando todos los contaminantes). Esta figura nos permite no solo comprobar la efectividad de la técnica de electrorremediación, sino precisar qué experimento es el que ha dado mejores resultados. Se observa que, salvo para los compuestos volátiles en el experimento con electrodos de acero y los no volátiles en los dos experimentos de la Tanda 1, que han sufrido un aumento (pequeño para los compuestos semivolátiles, un factor 2 para los volátiles), los demás compuestos en el resto de experimentos han sufrido una reducción, en muchos casos significativa. Para el HCH esta reducción oscila entre el 40% del experimento G25-gm-100 y el 87% del experimento G25-gm-200. Son valores altos que atestiguan la efectividad de la técnica. En cuanto a los porcentajes totales, la reducción del conjunto de los contaminantes oscila entre el 25% del experimento G25-gm-100 y el 73% del experimento G18-gh-75, valores que son también muy significativos. En conjunto, los dos experimentos más efectivos en la reducción de la masa de contaminantes

en los lodos han sido el de mayor campo eléctrico (G25-gm-200) y el de inversión de la polaridad (G18-gh-75), con mucha diferencia respecto a los otros experimentos. El menos efectivo ha resultado ser el G25-gm-100, lo que indica que la intensidad del campo eléctrico es un parámetro fundamental para conseguir un resultado más satisfactorio. También es evidente que la inversión de polaridad aumenta mucho la efectividad de la técnica, evitando el uso de campos eléctricos muy altos, lo que puede ser importante a la hora de diseñar el dispositivo de electrorremediación para la balsa de lixiviados.

5 Discusión

En este apartado vamos a tratar un aspecto de gran importancia para entender mejor los resultados expuestos en el apartado anterior, relacionado con los cambios que se han observado en la concentración de los compuestos organoclorados y que puede enunciarse mediante la siguiente pregunta: ¿los cambios observados en la concentración de los compuestos organoclorados, se deben al transporte de cada compuesto de una fase a otra (masa total constante) o, por el contrario, se deben a transformaciones de unos compuestos en otros (masa total variable)?

En el apartado de Resultados hemos analizado por separado los cambios que la electrorremediación ha producido en la abundancia de contaminantes organoclorados en fase gaseosa, líquida y sólida, y hemos presentado estos resultados en forma de gráficas en las que se comparaba la concentración inicial de contaminantes con la final (y, en el caso de la fase líquida, con las concentraciones en días intermedios). Una de las conclusiones preliminares a los que se ha llegado es que ha habido cambios en la forma en la que los contaminantes se reparten entre las diferentes fases. Pero nada (o muy poco) se ha comentado sobre el porqué de estos cambios, y si son debidos simplemente a *cambios en el estado* de cada contaminante, o a *transformaciones* de unos compuestos en otros.

Para poder llegar a una conclusión más sólida, es necesario realizar un balance de masas y comprobar si la masa de cada compuesto ha permanecido constante o si, por el contrario, ha sufrido cambios (y si esos cambios son por aumento o por disminución). Una vez que comprobemos que, como parece, ha habido cambios en la masa de cada compuesto, en un apartado posterior abordaremos el problema de intentar deducir qué transformaciones son las que han tenido lugar y qué procesos son los responsables de tales transformaciones.

5.1 Balance de masas de los compuestos organoclorados en las distintas fases

Vamos a estimar la masa de cada contaminante en las tres fases analizadas (gas, líquido y sólido)

y compararla con la masa inicial. Como masa inicial vamos a tomar la del análisis realizado en los lodos de cada experimento antes de ser electrorremediados, ya que dicha muestra contiene el total de la masa que luego se reparte entre el carbón activo (gas), el fluido intersticial (líquido) y los lodos propiamente dichos (sólido). El que la muestra inicial contiene todo lo que luego pasa a fase gas es obvio, porque dicha muestra representa en tiempo cero y en el tiempo cero todavía no se ha vaporizado ningún compuesto. El que también contiene todo lo que luego se ha analizado en el líquido extraído durante el muestreo periódico puede no parecer tan obvio, pero igualmente cierto ya que, para analizar la muestra sólida, primero se procede a la eliminación del agua por secado, con lo que los compuestos disueltos en ella precipitan. Es posible que durante este proceso de secado una parte de los compuestos más volátiles se haya podido perder.

Masa en fase gaseosa (carbón activo). Para obtener la masa del compuesto *i* retenido en el carbón activo simplemente se ha sumado la concentración de cada compuesto, $C_{gas,i}$, en cada depósito (el inferior, más cercano al experimento, y el superior, más alejado) y se ha multiplicado por la masa de carbón activo, 30 g en cada depósito ($M_{CA} = 2 \times 30 \text{ g} = 0.06 \text{ kg}$):

$$M_{gas,i}^{final} = (C_{gas,i}^{inf} + C_{gas,i}^{sup}) \cdot M_{CA},$$

donde $C_{gas,i}^{inf}$ es la concentración del compuesto *i* en el depósito inferior, $C_{gas,i}^{sup}$ la concentración del compuesto *i* en el depósito superior y M_{CA} la masa total de carbón activo.

Masa en fase líquida. La masa del compuesto *i* en el líquido se ha obtenido a partir de la concentración del compuesto en el agua de cada muestreo periódico y del volumen extraído en cada uno de esos muestreos:

$$M_{w,i}^{final} = \sum_{j=1}^n C_{w,i}^j V_w^j,$$

donde $C_{w,i}^j$ es la concentración del compuesto *i* en el agua extraída en día *j*, V_w^j el volumen de agua extraída el día *j* y *n* el número de muestreos de agua.

En los experimentos de la Tanda 2, de los cuales solo se poseen análisis a partir del día 15 desde el comienzo de cada experimento, la concentración de los compuestos organoclorados en esos primeros días se ha estimado asumiendo una concentración para esos días igual a la concentración del primer día que se tienen datos. Es evidente que esto va a introducir errores en el balance de masa, pero se justificará si la masa total en fase líquida es mucho menor que la masa en fase sólida. Por tanto, para la Tanda 2 la masa del compuesto *i* se ha estimado de la siguiente manera:

$$M_{w,i}^{final} = C_{w,i}^1 \sum_{k=1}^m V_w^k + \sum_{j=1}^n C_{w,i}^j V_w^j,$$

donde $C_{w,i}^1$ es la concentración del compuesto i en el agua del primer muestreo del que se tienen datos y m el número de muestreos previos al primero del que se tiene análisis.

Masa en fase sólida. Para calcular la masa de los compuestos en la fase sólida (el lodo propiamente dicho), se ha sumado la contribución de cada rodaja:

$$M_{sólido,i}^{final} = \sum_{j=1}^n C_{sólido,i}^j M_s^j,$$

donde $C_{sólido,i}^j$ es la concentración del compuesto i en la rodaja j y M_s^j la masa de la rodaja j .

Masa total final. La masa total de compuestos organoclorados después de la electrorremediación de los lodos es la suma de las masas en las tres fases:

$$M_{total,i}^{final} = M_{gas,i}^{final} + M_{líquido,i}^{final} + M_{sólido,i}^{final}.$$

Esa masa total final para cada compuesto i es la que se muestra en las siguientes figuras, comparada con la masa inicial del compuesto i en los lodos antes de la electrorremediación (cfr. apartado 4.1.6), que se ha calculado de la misma forma que la masa final en la fase sólida: sumando la contribución de cada rodaja. Esto es así, como ya se ha explicado, porque la muestra inicial de lodo contiene todos los compuestos organoclorados (incluyendo los que hay en el fluido intersticial que satura *in situ* el lodo en la balsa, puesto que antes del análisis por cromatografía se ha procedido a secar las muestras). Por tanto, la masa inicial del compuesto i es:

$$M_{total,i}^{inicial} = \sum_{j=1}^n C_{sólido,i}^j M_s^j.$$

En las dos figuras siguientes (la Figura 33 para los experimentos de la Tanda 1 y la Figura 34 para los de la Tanda 2) la barra azul es la masa total inicial y la barra naranja la masa total final. El subconjunto de compuestos analizados en las aguas de la Tanda 2 (para los únicos que se puede hacer el balance de masas) se muestran en la Figura 33 con fondo verde.

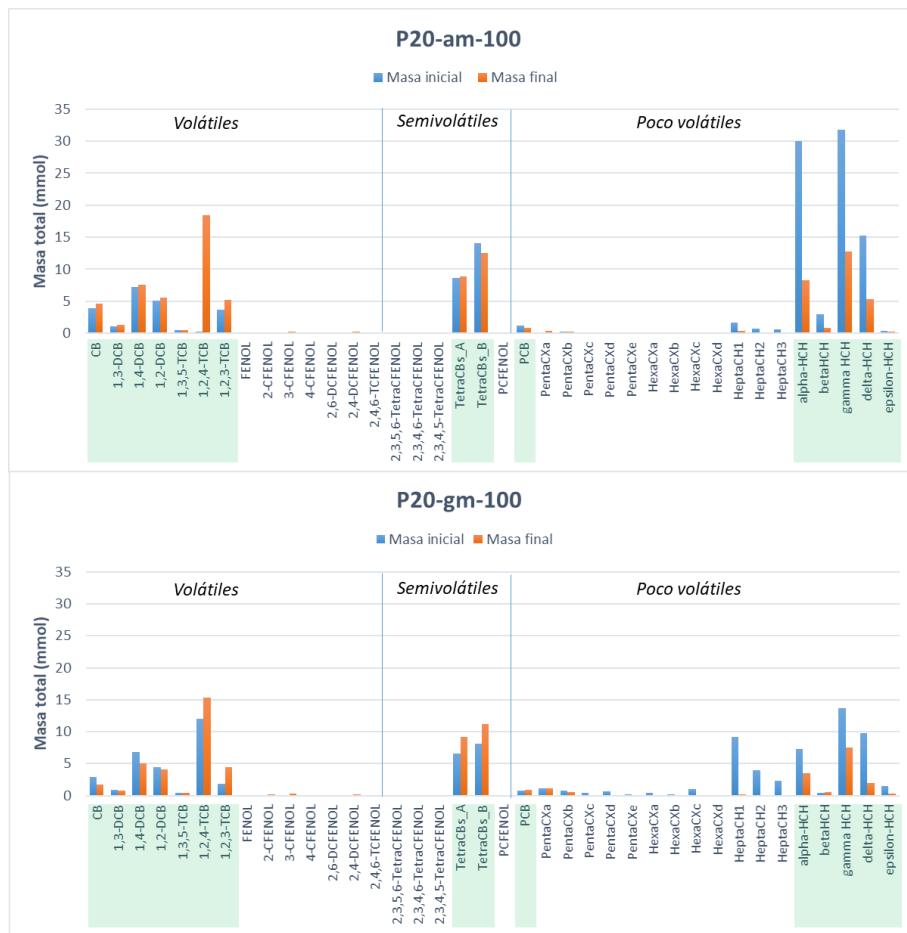


Figura 33. Masa total (milímoles) inicial (barra azul) y final (barra naranja) de los contaminantes organoclorados en los experimentos de la Tanda 1. Los compuestos con fondo verde son los únicos que han sido analizados en los experimentos de la Tanda 2.

En los experimentos de la Tanda 1 (Figura 33) lo primero que se observa es que los compuestos organoclorados derivados del benceno son mucho más abundantes que los derivados del fenol. Esto es importante porque en la Tanda 2 son precisamente los clorofenoles uno de los compuestos que no pudieron ser analizados. En cuanto a la variación de masa inicial-final, se observa que los compuestos volátiles y semivolátiles, en general, no cambian su masa o la aumentan con respecto a los lodos electrorremediados (sobre todo el 1,2,4-Triclorobenceno en el experimento con electrodo de acero), mientras que los compuestos poco volátiles la disminuyen, en algunos casos en una proporción muy importante. Este es precisamente el comportamiento de los isómeros del HCH, cuya reducción de masa es muy significativa, así como el de los heptacloros, aunque su masa inicial es pequeña. También es llamativa la diferencia en la masa inicial de los isómeros de HCH en los dos experimentos, algo que solo puede explicarse por heterogeneidades en la distribución de los compuestos organoclorados en la propia balsa.

En los experimentos de la Tanda 2 (Figura 34) lo primero que se observa es que la masa inicial de los isómeros de HCH es menor que en los lodos de la Tanda 1, y que los tetraclorobencenos (los únicos representantes de los compuestos semivolátiles en la Tanda 2) son los compuestos

más abundantes, algo que no ocurría en los experimentos de la Tanda 1. Nuevamente, esto apunta a heterogeneidades en los lodos de la balsa.

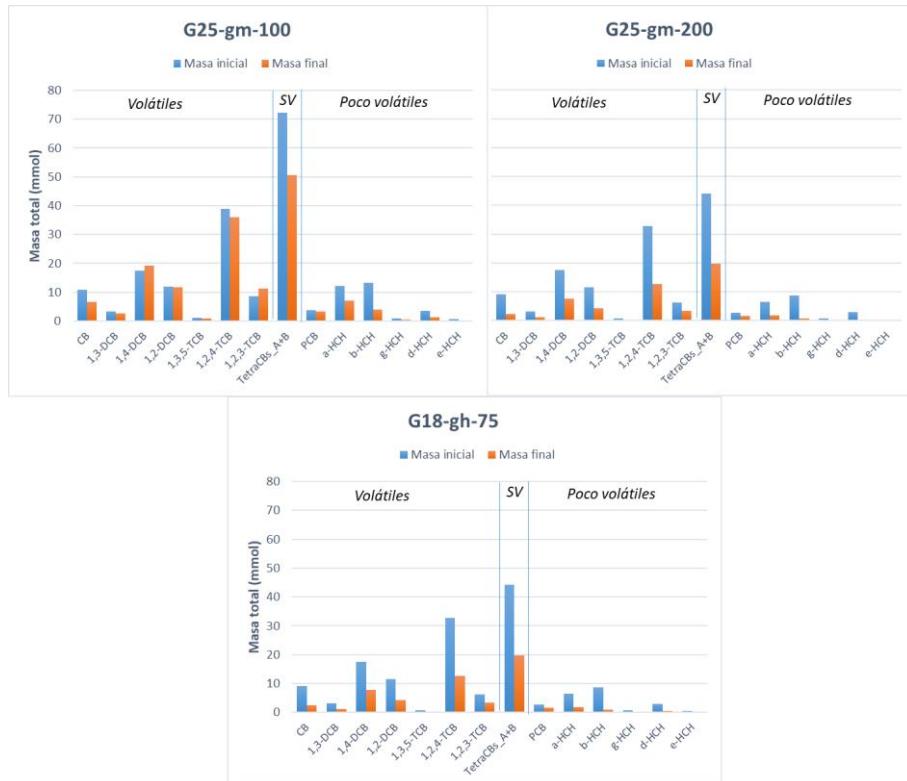


Figura 34. Masa total (milimoles) inicial (barra azul) y final (barra naranja) de los contaminantes organoclorados en los experimentos de la Tanda 2. "SV" es la abreviatura de "semivolátil".

Con respecto a las variaciones de masa, salvo en casos muy particulares (1,4-diclorobenceno en G25-gm-100), todos los compuestos han sufrido una disminución con respecto a la masa inicial. Como la diferencia entre el experimento P20-gm-100 de la Tanda 1 y el experimento G25-gm-100 de la Tanda 2 se diferencian fundamentalmente en la duración del experimento (15 días frente a 30 días), este resultado indica que la eliminación de los compuestos organoclorados se produce de forma lenta y que hace falta un tiempo prolongado para que la masa de los compuestos disminuya en una cantidad significativa.

Para apreciar con más claridad la variación de masa de cada compuesto, en la Figura 35 se muestran esas variaciones en forma de porcentaje. Para el elemento i , tenemos:

$$\text{Variación}(i) = 100 \times \frac{M_{\text{total},i}^{\text{final}} - M_{\text{total},i}^{\text{inicial}}}{M_{\text{total},i}^{\text{inicial}}}.$$

Se observan algunas variaciones muy importantes en los compuestos volátiles, con aumentos porcentuales del hasta el 6000% en uno de los isómeros del tricolorbenceno (TCB) y de casi 4000% en el caso un tetraclorofenol, ambos en el experimento de la Tanda 1 con electrodo de acero. En cuanto a los isómeros del HCH, en todos los experimentos se observan disminuciones

de su masa salvo por la excepción del β -HCH en el experimento P20-gm-100. Las disminuciones de masa van desde un mínimo del 41% por el α -HCH en el experimento G25-gm-100, hasta un máximo del 96% para el γ -HCH (lindano) en el experimento G18-gh-75. La última fila de la tabla indica la variación total de masa para cada experimento. Aquí se observan dos comportamientos: un descenso moderado, del 20-30%, para los experimentos con un campo eléctrico de 100 V/m, y un descenso mucho más importante, del 60-70%, para el experimento con un campo eléctrico de 200 V/m y para el experimento con cambio de polaridad.

Compuesto	P20-am-100	P20-gm-100
CB	18%	-42%
1,3-DCB	14%	-19%
1,4-DCB	5%	-27%
1,2-DCB	9%	-9%
1,3,5-TCB	10%	6%
1,2,4-TCB	6244%	28%
1,2,3-TCB	44%	147%
FENOL		
2-CFENOL	141%	172%
3-CFENOL	771%	966%
4-CFENOL	23%	
2,6-DCFENOL	259%	202%
2,4-DCFENOL	311%	307%
2,4,6-TCFENOL	904%	1408%
2,3,4,6-TetraCFENOL	-12%	0%
2,3,4,6-TetraCFENOL	3930%	5004%
2,3,4,5-TetraCFENOL	71%	146%
TetraCBs_A	3%	38%
TetraCBs_B	-11%	37%
PCFENOL	162%	23%
PCB	-24%	7%
PentaCx _a	85%	-9%
PentaCx _b	20%	-29%
PentaCx _c	-44%	-95%
PentaCx _d	-36%	-83%
PentaCx _e	-64%	-96%
HexaCx _a	-20%	-85%
HexaCx _b	-40%	-93%
HexaCx _c	-12%	-96%
HexaCx _d	-10%	-63%
HeptaCH1	-77%	-99%
HeptaCH2	-74%	-98%
HeptaCH3	-75%	-97%
alpha-HCH	-72%	-51%
betaHCH	-72%	21%
gamma HCH	-60%	-45%
delta-HCH	-65%	-80%
epsilon-HCH	-49%	-81%
Totales	-27%	-29%

Compuesto	G25-gm-100	G25-gm-200	G18-gh-75
CB	-39%	-74%	-83%
1,3-DCB	-18%	-68%	-63%
1,4-DCB	10%	-56%	-62%
1,2-DCB	-3%	-63%	-64%
1,3,5-TCB	-27%	-55%	-74%
1,2,4-TCB	-7%	-62%	-64%
1,2,3-TCB	29%	-45%	-47%
TetraCBs_A+B	-30%	-55%	-71%
PCB	-11%	-45%	-60%
α -HCH	-41%	-73%	-75%
β -HCH	-69%	-90%	-94%
γ -HCH	-62%	-90%	-96%
δ -HCH	-59%	-87%	-81%
ϵ -HCH	-55%	-85%	-83%
Totales	-22%	-62%	-70%

Figura 35. Variación porcentual de masa de los compuestos organoclorados en los experimentos de electrorremediación.

5.2 Reacciones responsables de la eliminación del HCH en los experimentos

El paso de corriente eléctrica entre los electrodos de la celda electroquímica de los experimentos de electrorremediación pone en marcha una serie de procesos de transporte y de reacción. De los procesos de transporte (electromigración, electroósmosis y electroforesis) se ha hablado en apartados anteriores, pero de las reacciones químicas que pueden transformar unos compuestos organoclorados en otros no se ha dicho nada. Y es evidente que reacciones de este tipo tienen que haber funcionado en los experimentos, dado que la masa total de HCH (los compuestos en los que más estamos interesados en eliminar) ha disminuido en todos los casos (entre un 30% y un 90%; cfr. Figura 32, pág. 51).

Dos son los mecanismos por los que los compuestos organoclorados pueden ser degradados en

estos experimentos: biodegradación bacteriana (tanto aerobia como anaerobia) y electrooxidación. Vamos a comentar brevemente cada uno de ellos.

5.2.1.1 Biodegradación

Quintero et al. (2005), estudian la biodegradación de HCH en lodos y *slurries* por medio de cultivos bacterianos en condiciones anaerobias. Consiguen unos altos grados de degradación de los diferentes isómeros de HCH, con los isómeros alfa y gamma degradándose en 20-40 días, mientras que los isómeros beta y delta necesitan más de 100 días. Proponen las vías de degradación que se muestran en la Figura 36, algo confirmado en otros estudios (Bhatt et al., 2009 y referencias citadas).

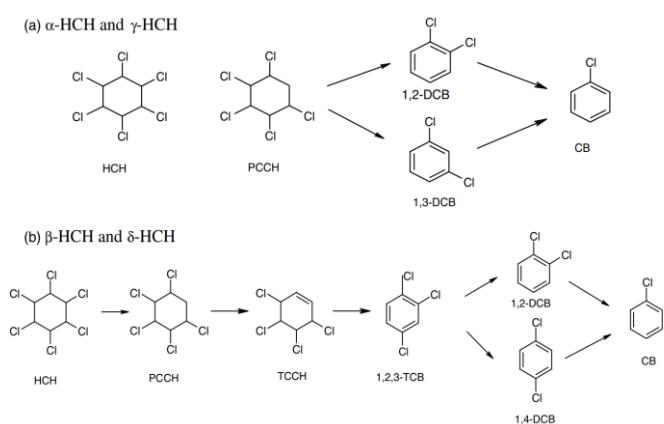


Figura 36. Vías de biodegradación anaerobia de los distintos isómeros de HCH (según Quintero et al., 2005). El producto final en todos los casos es el clorobenceno, un compuesto organoclorado con un solo átomo de cloro.

Se observa que en ambos casos los compuestos intermedios son pentaclorociclohexanos, diclorobencenos y clorobencenos. Además, en la biodegradación anaerobia de los isómeros beta y delta también se forman compuestos organoclorados con cuatro y tres cloros.

El producto final de la biodegradación por bacterias anaerobias es el clorobenceno para todos los isómeros del HCH. Se trata, por tanto, de una degradación por *descloración*, por pérdida sucesiva de átomos de cloro (y reconfiguración de la molécula, en ocasiones con la formación de nuevos enlaces dobles carbono-carbono). La biodegradación anaerobia es, pues, un proceso muy eficiente. De hecho, es más eficiente que la biodegradación aerobia, cuyos productos finales son compuestos organoclorados con tres, cuatro e incluso cinco átomos de cloro, como se muestra en la Figura 37. La entrada de oxígeno en los lodos de los experimentos, junto con los cambios de temperatura y pH inducidos por el paso de la corriente eléctrica, ha podido desencadenar la biodegradación anaerobia de parte de los isómeros de HCH, lo que explicaría los elevados contenidos de tricloro- y tetraclorobencenos (mayores que los valores iniciales) en la mayor parte de los experimentos (cfr. Figura 33 y Figura 34). Por otro lado, el aumento del clorobenceno y de varios isómeros del diclorobenceno en el experimento con electrodo de acero

puede ser indicativo de que en este experimento la oxigenación (debida en gran parte a la generación de oxígeno en el ánodo por电解) no ha sido tan importante como en los experimentos con electrodo de carbono, debido al consumo del oxígeno en la reacción de oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} en el ánodo.

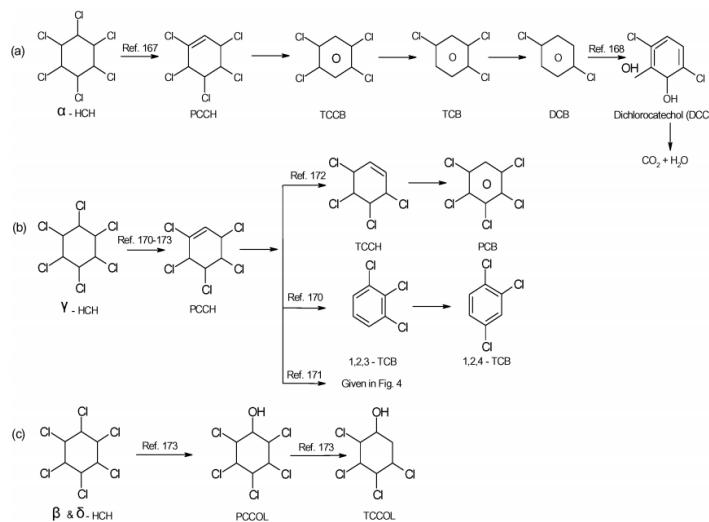


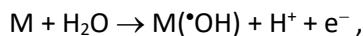
Figura 37. Vías de biodegradación aerobia de los diferentes isómeros del HCH (según Bhatt et al., 2009). En este caso los productos finales son compuestos organoclorados con tres, cuatro y hasta cinco átomos de cloro.

5.2.1.2 Electrooxidación

La **electrooxidación** (también conocida como oxidación aniónica, ya que se produce en el ánodo, o oxidación electroquímica) es uno de los procesos que se pone en marcha en una celda de electrolítica como consecuencia del paso de una corriente (Rodrigo et al, 2001; Panizza y Cerisola, 2009; de Araújo et al., 2014; Domínguez et al, 2018). Consiste en la formación de radicales $\cdot\text{OH}$ en la proximidad de la superficie del ánodo, radicales que tienen una enorme capacidad oxidativa y que atacan a los compuestos orgánicos, degradándolos en otros compuestos de menor peso molecular y, finalmente, en H_2O y CO_2 (mineralización). Es una técnica que se usa para el tratamiento de aguas residuales, aunque su coste es elevado.

Las reacciones que producen los radicales hidroxilo $\cdot\text{OH}$, y la cantidad formada, dependen mucho del tipo de material del ánodo. De los dos materiales que se han usado en los experimentos (acero y carbono), los de carbono son mucho más eficientes en la producción de radicales hidroxilo al tener una superficie específica mucho mayor que los de acero.

En la electrooxidación, los contaminantes organoclorados son degradados principalmente por los radicales hidroxilo adsorbidos en la superficie del ánodo, según la reacción (Domínguez et al., 2018):



donde M es el material del ánodo y M([•]OH) representa los radicales adsorbidos en la superficie del ánodo. Una vez formados estos radicales, los compuestos organoclorados se descomponen de acuerdo con la reacción:



La cinética y la eficiencia de la degradación de los contaminantes depende, sobre todo, de las propiedades del ánodo y de la intensidad de la corriente aplicada. La Figura 38 muestra los productos intermedios de la electrooxidación del HCH (si el proceso se realiza en condiciones óptimas y con una duración suficiente, el resultado puede ser la completa mineralización de los contaminantes organoclorados). En la parte izquierda de la Figura 38 se observa que muchos de los productos formados son los mismos que en la biodegradación (clorobencenos con uno a cuatro átomos de cloro, además de otros compuestos con cinco átomos de cloro). Pero, además, se forman también clorofenoles (parte derecha de la Figura 38), compuestos que también han sido detectados en los experimentos realizados en este TFM.

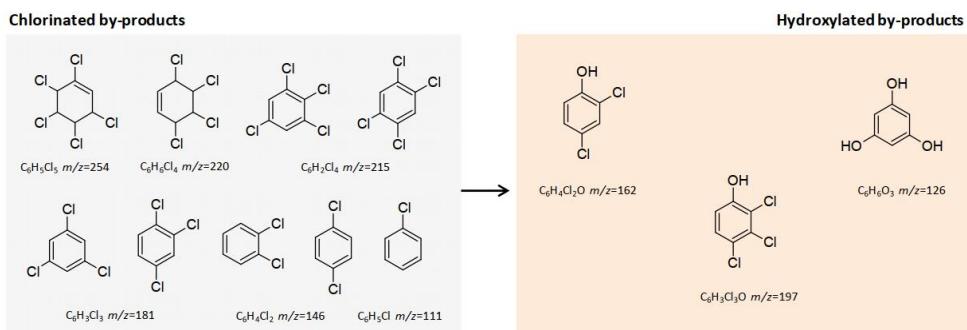


Figura 38. Productos de la electrooxidación del HCH (según Domínguez *et al.*, 2018)

6 Conclusiones

La balsa de lixiviados del vertedero de Sardas en Sabiñánigo contiene una gran cantidad de contaminantes organoclorados, procedentes del lavado de la parte principal del vertedero, situado al otro lado de la carretera N-330. Debido a su cercanía al río Gállego y a su inminente colmatación, el Gobierno de Aragón ha puesto en marcha un proyecto para su desmantelamiento. Entre las técnicas de remediación investigadas está la electrorremediaciⁿón *in situ* de los lodos. En este TFM hemos realizado una serie de experimentos a pequeña escala para evaluar la viabilidad de la t^ecnic^a, usando celdas electroquímicas de diferentes tamaños, material y geometría de los electrodos, e intensidad de la corriente eléctrica. Del análisis de los resultados obtenidos, tanto de la monitorización periódica como del muestreo post-mortem, hemos extraído las siguientes conclusiones:

- Los lodos de la Balsa de lixiviados son limos calcáreos con una textura franco-limosa, un

contenido en humedad próximo al 40% y alrededor de un 6% de materia orgánica. Su porosidad in situ es alta (62%) y su permeabilidad baja, como corresponde a un sedimento de grano muy fino ($2.65 \times 10^{-15} \text{ m}^2$). Estas propiedades les confieren una plasticidad de Pfefferkorn intermedia dentro del rango de los materiales arcillosos (índice de plasticidad: 29.5), que no debería causar problemas geotécnicos a la hora de su retirada de la balsa.

- La suma de todos los contaminantes organoclorados en los lodos no electrorremediados arroja un total de 5748.3 mg/kg, que son casi 6 gramos de sustancias contaminantes por kilogramo de lodo, de los cuales 2.25 gramos corresponden a los diferentes isómeros de HCH. Esto son cantidades muy grandes que requieren de una descontaminación previa antes de su retirada. La electrorremediación *in situ* es una de las posibles técnicas a utilizar para llevar a cabo esta descontaminación inicial.
- La electrorremediación solo consigue una reducción modesta del contenido en agua de los lodos (alrededor de un 20%) y esto debe tenerse en cuenta a la hora de diseñar el protocolo de movilización y transporte de los lodos de la balsa de lixiviados.
- La electrorremediación es capaz de eliminar un porcentaje importante de los contaminantes organoclorados, desde un 20% hasta un 90% dependiendo del experimento. El menos eficiente ha sido el experimento con electrodo de hierro y el más eficiente el de mayor campo eléctrico (con electrodo de grafito), junto con el experimento en el que se ha cambiado la polaridad a mitad del experimento, ambos con disminuciones próximas al 90%.
- La biodegradación (anaerobia como aerobia) y la electrooxidación son los dos procesos principales que pueden estar detrás de la eliminación de los compuestos organoclorados durante los experimentos de electrorremediación.

7 Bibliografía

- Acar, Y.b., Gale, R.J., Alshawabkeh, A.N., Marks, R.E., Puppala, S., Bricka, M. & Parker, R. (1995): Electrokinetic remediation: Basics and technology status. *Journal of Hazardous Materials*, 40: 117-137.
- Barahona, E. (1974): *Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada; evaluación de algunos ensayos de materias primas*. Tesis doctoral, Univ. de Granada, 398 págs.
- Bauluz, B., González, J.M., Yuste, A. y Mayayo, M.J. (2008). Evolución diagenética de las turbiditas del Grupo Hecho (Eoceno) en la Cuenca de Jaca (España). *Macla*, 9: 47-48.
- Bhatt, P., Suresh-Kumar, M. y Chakrabarti, T. (2009) Fate and Degradation of POP-Hexachlorocyclohexane, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39(8): 655-695, DOI: 10.1080/10643380701798306.

Biscaye, P. E. (1964): Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clays in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans. *Geological Society of America Bulletin*, 76: 803-831.

Calvelo, R., Monterroso, M.C. y Macías, F. (2008): El hexaclorociclohexano en Galicia: algunos datos sobre producción, uso y contaminación. *Edafología*, 15: 3-24.

de Araújo, D.M., Canizares, P., Martínez-Huitel, C.A., Rodrigo, M.A., 2014. Electrochemical conversion/combustion of a model organic pollutant on BDD anode: role of sp₃/sp₂ ratio. *Electrochemical Communications*, 47: 37-40.

Domínguez, C.M., Oturan, N., Romero, A., Santos, A., Oturan, M.A. (2018). Lindane degradation by electrooxidation process: Effect of electrode materials on oxidation and mineralization kinetics. *Water Research*, 135: 220-230.

EMGRISA (en línea). Seguimiento hidrogeológico y estudio de la problemática ambiental por la presencia de residuos de lindano en Sabiñánigo (Huesca), 2017 (fecha de consulta: 09/04/2021). Disponible en: <https://www.emgrisa.es/proyectos/seguimiento-hidrogeologico-y-estudio-de-la-problematica-ambiental-por-la-presencia-de-residuos-de-lindano-en-sabinanigo-huesca/>

FCC (en línea). FCC Ámbito descontamina el vertedero de Bailín, en Sabiñánigo (Huesca). Gobierno de Aragón, Sarga y FCC, 2015 (fecha de consulta: 10/05/2021). Disponible en: <https://www.yputube.com/watch?v=-SH8HMsmIY>.

Fernández, J., Arjol, M.A. y Cacho, C. (2013): POP-contaminated sites from HCH production in Sabiñánigo, Spain. *Environmental Science and Pollution Research International*, 20(4):1937-1950.

Freire, A. (2019): *Análisis tridimensional de la distribución de DNAPL en el emplazamiento de Sardas (Sabiñánigo)*. Trabajo Fin de Máster, Univ. Complutense de Madrid, 116 págs.

García-Sansegundo (en línea). Riglos, Sierra Exteriores, Prepirineos aragoneses (Zaragoza, España), 2010 (fecha de consulta: 14/07/2021). Disponible en: <http://j-g-sansegundo.over-blog.es/article-riglos-sierra-exteriores-prepirineos-aragoneses-zaragoza-espa-a-49557481.html>.

Gil Peña, I., Barnolas, A., Sanz López, J., García-Sansegundo, J. y Palau, J. (2001): Discontinuidad sedimentaria del Ordovícico terminal en los Pirineos centrales. *Sociedad Geológica de España* (29): 57-60.

Gobierno de Aragón, (2011): *Caracterización de suelos en la antigua planta de INQUINOSA (Sabiñanigo, Huesca)*. Departamento de Medio Ambiente. Sodemosa. N/ref.: 0202R00014.

Gobierno de Aragón, (2016): *Plan estratégico de lucha contra la contaminación de los residuos generados por la fabricación de lindano en Aragón*. Informe técnico elaborado por EMGRISA, 108 págs.

Gobierno de Aragón, (2017): *Estudio ambiental estratégico del plan de gestión integral de residuos de Aragón*. Departamento de Desarrollo Rural y Sostenibilidad, Gobierno de Aragón, 108 págs.

Hernández Espinal, D.M. (2017): *Relaciones suelo-vegetación-contaminación en entornos contaminados por hexaclorociclohexano (vertedero de Bailín, Sabiñánigo, Huesca)*. Trabajo de Fin de Máster, Univ. de Zaragoza, 116 págs.

Lin.Biovolt-Tech (2020). *Tratamiento electrocinético y biotratabilidad de los lodos contaminados con derivados de la fabricación de lindano de la balsa de Sardas*. Memoria del proyecto Lin-Biovolt-Tech del Gobierno de Aragón y la Obra Social "La Caixa", 68 págs.

López-Vizcaíno, R. (2013): *Remediación electrocinética de suelos de baja permeabilidad contaminados con compuestos orgánicos hidrófobos*. Tesis Doctoral, Univ. de Castilla la Mancha, 308 págs.

Millán, H. (2006). *Estructura y cinemática del frente de cabalgamiento surpirenaico en las Sierras Exteriores aragonesas*. Instituto de Estudios Altoaragoneses, España, 398 págs.

Panizza, M. y Cerisola, G. (2009). Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chemical Reviews*, 109: 6541-6569.

Pfefferkorn, K. (1924). Ein Beitrag zur Bestimmung der Plastizität in Tonen und Kaolinen. *Sprechsaal*, 57 (25), 297–299.

Probstein, R.F. (2014): *Physicochemical Hydrodynamics: An Introduction*. John Wiley & Sons, New York, 406 págs.

Puigdefàbregas, C. (1975): La sedimentación molásica en la cuenca de Jaca. *Revista Pirineos*, CSIC-Instituto de Estudios Pirenaicos, Jaca, 188 págs.

Quintero, J.C., Moreira, M.T., Feijoo, G. y Lema, J.M. (2005): Effect of surfactants on the soil desorption of hexachlorocyclohexane (HCH) isomers and their anaerobic biodegradation. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 89: 1005-1015.

Reddy, K.R. & Cameselle, C. (2009): *Electrochemical remediation technologies for polluted soils, sediments and groundwater*. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 757 págs.

Rodrigo, M.A., Michaud, P.A., Duo, I., Panizza, M., Cerisola, G., Comninellis, C. (2001). Oxidation of 4-chlorophenol at boron-doped diamond electrode for wastewater treatment. *Journal of the Electrochemical Society*, 148: 60-64.

Samper, J., Pisani, B., Guadaño, J., Naves, A., Sobral, B., & Fernández, J. (2019): Modelo hidrológico de balance del vertedero de sardas en Sabiñánigo (Huesca). *Estudios en la Zona No Saturada*, 14: 161-167 págs.

Sánchez Moreno, E.M. (2012): *Las sierras de Santo Domingo y Salinas como recurso de desarrollo rural: propuesta de guía divulgativa; propuesta de gestión y conservación*. Trabajo de Fin de Máster, Univ. de Zaragoza, 146 págs.

Santos, A., Fernández, J., Guadano, J., Lorenzo, D., Romero, A. (2018). Chlorinated organic compounds in liquid wastes (DNAPL) from lindane production dumped in landfills in Sabiñánigo (Spain). *Environmental Pollution*, 242: 1616:1624.

Schneider, J., Flemings, P.B., Dugan, B., Long, H. & Germaine, J.T. (2012): Permeability-porosity relationships of shallow mudstones in the Ursa Basin, northern deepwater Gulf of Mexico. *Journal of Geophysical Research*, 117(B12): 1-13.

Schultz, L.G. (1964): Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale. Geological Survey Professional Paper 391-C, 31 págs.

Smith, K.E.C., Jones, K.C. (2000). Particles and vegetation: implications for the transfer of particle-bound organic contaminants to vegetation. *Science of the Total Environment*, 246: 207-236.

Teixell, A. y Muñoz, J.A. (2000): Evolución Tectonosedimentaria del Pirineo meridional durante el terciario: una síntesis basada en la transversal del río Noguera Ribagorçana. *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 13(2):251-263 págs.

Trapp, S. & Mc Farlane, C. (1995): *Plant contamination: Modeling and simulation of organic chemical processes*. Lewis Publishers, Boca Raton, 254 págs.

Vijgen, J., Abhilash, P.C., Li, Y.F., Lal, R., Forter, M., Torres, J., Singh, N., Yunus, M., Tian, C., Schäffer, A. & Weber, R. (2011): Hexachlorocyclohexane (HCH) as new Stockholm Convention POPs—a global perspective on the management of Lindane and its waste isomers. *Environmental Science and Pollution Research*, 18(2): 152-162.

Virkutyte, J., Sillanpää, M. & Latostenmaa, P. (2002): Electrokinetic soil remediation – critical overview. *Science of the Total Environment*, 289: 97-121.

Wikipedia, (en línea). Lindano. The Free Encyclopedia (última modificación, 10/10/2021). Disponible en: <https://es.wikipedia.org/wiki/Lindano>.

Anexos

Anexo A La electrorremediación: descripción de los procesos y evaluación de su efectividad

En este Anexo se proporciona una descripción más detallada de los principales procesos físicos, electrocinéticos y electroquímicos que tienen lugar durante la electrorremediación de materiales porosos, con especial énfasis en los lodos de Sardas. Además, se analiza la efectividad de la técnica, sus usos, ventajas e inconvenientes en relación a otras técnicas de remediación in situ.

A.1 Calentamiento eléctrico

El paso de la corriente eléctrica entre el cátodo y ánodo producido al inducir el campo eléctrico, crea una diferencia de potencial a través del suelo. La potencia eléctrica suministrada al sistema genera: 1) reacciones electroquímicas en la superficie de cada electrodo; la oxidación del agua en el ánodo y su reducción en el cátodo (reacciones de hidrólisis) y reacciones de depósito de metales y 2) parte de la potencia suministrada se transforma en calor, aumentando las temperaturas del sistema, sobre todo, en la superficie del ánodo, por las caídas óhmicas generadas por la elevada resistencia del suelo. El aumento de la temperatura disminuye la viscosidad del agua y favorece la volatilización de los contaminantes de bajo peso molecular (López-Vizcaíno, 2013)

A.2 Reacciones de electrólisis del agua

Se trata de reacciones producidas en la superficie de los electrodos (Figura A.1). En el ánodo se forma oxígeno (gas) y se producen cationes H^+ debido a la oxidación del agua, y en la superficie del cátodo se lleva a cabo la reducción del agua, que genera hidrógeno (gas) y aniones OH^- (Reddy & Cameselle, 2009).

Oxidación del agua en el ánodo:



Reducción del agua en el cátodo:



Observando las reacciones anteriores, se entiende que en el ánodo se forme un frente ácido y en el cátodo una solución alcalina. Esto produce un aumento del pH en el cátodo y su

disminución en el ánodo. La migración del frente ácido (H^+) desde el ánodo hacia el cátodo y del frente básico (OH^-) desde el cátodo y hacia el ánodo, a través del suelo, genera un cambio dinámico en el pH del suelo durante las primeras etapas al inducir el campo eléctrico. Estas reacciones condicionan los mecanismos de transporte, transformación y degradación de los contaminantes durante la aplicación de la técnica (Reddy & Cameselle, 2009).

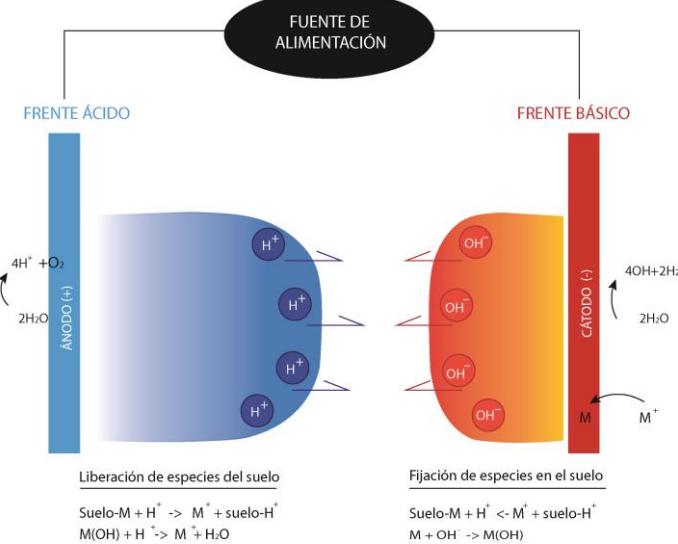


Figura A.1: Formación y desplazamiento de los frentes ácido y básico debido a la aplicación de un campo eléctrico (Modificado de López-Vizcaíno, 2013).

A.3 Procesos de transporte electroquímico

La aplicación del campo eléctrico provoca el movimiento del agua y los contaminantes (ya sea en forma iónica o coloidal) hacia los electrodos, como consecuencia de la activación de tres mecanismos de transporte diferentes: electromigración, electroósmosis y electroforesis (Reddy & Cameselle, 2009).

A.3.1 Electromigración (migración iónica)

Se define la **electromigración** como el fenómeno mediante el cual los iones en solución se desplazan hacia el electrodo de carga opuesta como consecuencia del campo eléctrico inducido (López-Vizcaíno, 2013). Los iones negativos o aniones se desplazan hacia el ánodo, mientras que los cationes o iones positivos se transportan hacia el cátodo. Es el mecanismo de transporte principal para metales en forma iónica y moléculas orgánicas polares (Reddy & Cameselle, 2009), además de ser el causante de la generación de los frentes ácido y básico explicados anteriormente.

La electromigración se ve condicionada por las características físico-químicas del propio suelo (conductividad hidráulica, porosidad y concentración inicial de especies) y de factores externos

al suelo, como el campo eléctrico aplicado y el gradiente de pH generado por las reacciones de hidrólisis. La velocidad de electromigración (v_{em}) de un ion es proporcional a la carga del ion y al gradiente eléctrico local. Dicha velocidad se define mediante la siguiente ecuación (Reddy & Cameselle, 2009):

$$v_{em} = uzFE. \quad (\text{A.3})$$

- u : movilidad del ion ($\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
- z : valencia iónica
- F : constante de Faraday (96.487 C/mol electrones)
- E : campo eléctrico (V/m)

La movilidad iónica (u) mencionada en la ecuación (3) se define como la velocidad de las especies iónicas bajo el efecto de un campo eléctrico de intensidad igual a 1 V/m y puede estimarse mediante la relación de Nernst-Einstein-Townsend (Reddy & Cameselle, 2009):

$$u = \frac{D|z|F}{RT}. \quad (\text{A.4})$$

- D : coeficiente de difusión molecular del ion
- R : constante de los gases (8.314J/K·mol)
- T : temperatura absoluta (K)

Por otro lado, la movilidad efectiva de un ion, u^* , considerada como el movimiento de un ion dado en un suelo de porosidad n y tortuosidad τ se define como (Reddy & Cameselle, 2009):

$$u^* = n\tau u, \quad (\text{A.5})$$

por lo que la velocidad efectiva por electromigración (v_{em}^*) en un suelo es en realidad:

$$v_{em}^* = u^* zFE = uzntFE. \quad (\text{A.6})$$

Los valores típicos de la movilidad iónica efectiva están en el rango $3 \cdot 10^{-9}$ a $1 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$ (Mitchell & Soga, 2005, Tabla 9.7), por lo que las velocidades de electromigración de iones monovalentes para una intensidad habitual de los campos eléctricos usados en electrorremediación de suelos (20-50 V/cm) son del orden de $0.6 \text{ a } 5 \text{ cm s}^{-1} = 20 \text{ a } 175 \text{ m/h}$.

A.3.2 Electroósmosis

La **electroósmosis** es el movimiento advectivo del fluido intersticial en el suelo al imponer un campo eléctrico entre dos electrodos y afecta a todas las especies químicas disueltas, tanto cargadas como neutras (Figura A.2). Es importante en medios porosos de granulometría muy fina (tamaño arcilla), en los que las partículas sólidas que componen el medio poroso tienen una carga neta superficial que provoca la formación, en la disolución en contacto con las superficies

sólidas, de una zona de espesor nanométrico compuesta mayoritariamente por iones (contraiones) de carga opuesta a la carga superficial (Figura A.3, izquierda). Esta zona está formada por dos capas: una interna, la **capa de Stern**, y otra externa, la **capa difusa**, con una carga neta que disminuye al aumentar la distancia a la superficie de la partícula (Probstein, 1994; Reddy & Cameselle, 2009). Al aplicar un campo eléctrico externo, la capa de Stern es inmóvil mientras que la capa difusa, junto con el resto de la disolución, se mueven en la dirección del cátodo (cuando la carga superficial es negativa) o del ánodo (cuando la carga superficial es positiva). La existencia de una carga neta hace que esa zona de la disolución cercana a la superficie sólida tenga un potencial eléctrico no nulo, potencial que disminuye con la distancia a la superficie (Figura A.3, derecha). El potencial en el plano definido por el contacto entre la capa de Stern (inmóvil) y la capa difusa (móvil) se denomina **potencial zeta**, y es una característica importante para estimar la velocidad del flujo electroosmótico.

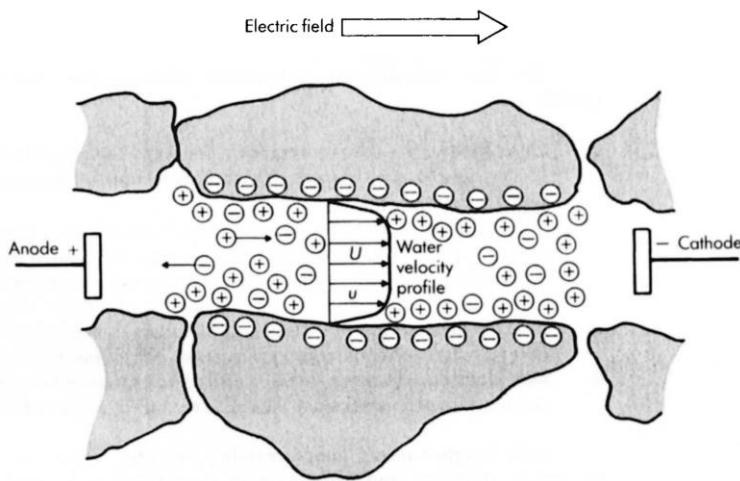


Figura A.2: Perfil de velocidades en los poros de un suelo durante el flujo electroosmótico. El campo eléctrico es horizontal y va del ánodo (izquierda) al cátodo (derecha). En este esquema se asume que la carga superficial de las partículas sólidas es negativa, por lo que los contraíones son positivos y se ven atraídos por el cátodo, resultando en un flujo electroosmótico de izquierda a derecha. En la capa difusa la velocidad aumenta desde cero (en el límite con la capa de Stern) hasta la velocidad máxima (U en la figura, v_{eo} en el texto), ya en la parte de la disolución que es eléctricamente neutra (Probstein, 1994, Fig. 6.5.1).

Como la capa difusa no tiene un límite neto con la disolución eléctricamente neutra, su anchura se define como aquella distancia a la que el potencial eléctrico ha disminuido en un factor e con respecto al potencial zeta (Figura A.3, derecha). Dicha distancia se denomina **longitud de Debye**, $1/\kappa$, y depende, entre otras cosas, de la concentración de iones en la disolución y de la carga de los mismos, de forma que al aumentar la concentración o la carga de los iones la anchura de la capa difusa disminuye.

La **velocidad del flujo electroosmótico**, v_{eo} , depende del coeficiente de conductividad electroosmótica (k_{eo}) y del campo eléctrico aplicado, E . A su vez, la conductividad

electroosmótica es una función de las propiedades de la disolución (permitividad y viscosidad) y de las partículas coloidales (potencial zeta) (Reddy y Cameselle, 2009):

$$\mathbf{v}_{eo} = -\frac{\epsilon \zeta}{\mu} \frac{\partial V}{\partial d} = k_{eo} \mathbf{E} \quad (\text{A.7})$$

- \mathbf{v}_{eo} : velocidad electroósrmica (m/s)
- ϵ : permitividad de la disolución (F/m)
- ζ : potencial zeta (V)
- μ : viscosidad de la disolución (Pa·s)
- V : Potencial eléctrico (V)
- d : camino recorrido a lo largo de la línea de flujo (m)
- k_{eo} : coeficiente de permeabilidad electroosmótica ($\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
- \mathbf{E} : campo eléctrico (= gradiente de potencial eléctrico) (V/m).

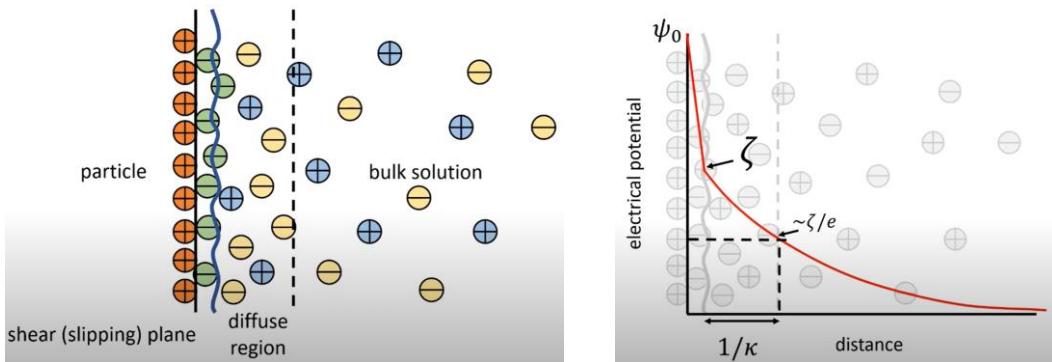


Figura A.3. Izquierda: Esquema de la doble capa eléctrica, compuesta por la capa de Stern (entre la superficie de la partícula sólida y el plano de cizalla) y la capa difusa. Derecha: el potencial zeta (ζ) es el potencial eléctrico en la interfase entre la capa de Stern y la capa difusa. El espesor de la capa difusa se define como la longitud de Debye, $1/\kappa$, que es del orden de unos pocos nanómetros y disminuye con el aumento de la carga en la capa difusa.

El flujo electroosmótico es independiente del tamaño de los poros (siempre y cuando dicho tamaño sea mucho mayor que la longitud de Debye, lo cual se cumple en la mayoría de los medios porosos naturales; Restrepo, 2014) y su magnitud, para un campo eléctrico dado, solo depende del coeficiente de permeabilidad electroosmótica, k_{eo} .

En un medio poroso de porosidad n el flujo no se produce en toda la sección transversal del suelo sino solo a través del volumen de poros, y además las líneas de flujo tienen una tortuosidad τ , por lo que la velocidad efectiva del flujo electroosmótico, \mathbf{v}_{eo}^* , es:

$$\mathbf{v}_{eo}^* = k_{eo} \frac{\tau}{n} \mathbf{E} = k_{eo}^* \mathbf{E}. \quad (\text{A.8})$$

A partir de gran cantidad de pruebas de laboratorio realizadas por varios autores, se han establecido los valores de coeficiente de permeabilidad electroosmótica efectiva (k_{eo}^*) para distintos tipos de suelos (Restrepo, 2014), como muestra la Tabla A.1. En la tabla se puede apreciar que k_{eo}^* está, para la mayor parte de los suelos de grano fino, en el estrecho rango 2-

$7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, lo que implica unas velocidades electroosmóticas, para un campo eléctrico típico en técnicas de electrorremediación de 20-50 V/cm, de aproximadamente $0.0004\text{-}0.004 \text{ cm/s} = 1.5\text{-}15 \text{ cm/h}$, valores que son unas mil veces menores que los correspondientes al flujo por electromigración.

Tabla A.1. Valores del coeficiente de permeabilidad electroosmótica efectiva para diferentes tipos de suelos (Restrepo, 2014). (1) La humedad de la montmorillonita sódica es mayor del 100% porque se contabiliza también el agua interlaminar.

Tipo de suelo	Humedad (%)	$k_{eo}^* \cdot 10^{-5} (\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s})$
Arcilla de Londres	52.3	5.8
Arcilla azul de Boston	50.8	5.1
Caolín comercial	67.7	5.7
Limo arcilloso	31.7	5
Roca molido	27.2	4.5
Montmorillonita sódica	170 ⁽¹⁾	2
Montmorillonita sódica	2000 ⁽¹⁾	12
Mica pulverizada	49.7	6.9
Arena fina	26	4.1
Cuarzo pulverizado	23.5	4.3
Arcilla blanda, rápida, en As, Noruega	31	2.5-20
Arcilla de Cove Bootiegger	30	2.4-5
Arcilla limosa, represa West Branch	32	3.0-6.0
Limo arcilloso, río Little Pic, Ontario	26	1.5

A.3.3 Electroforesis

La **electroforesis** es el transporte de partículas cargadas (coloides, micelas, etc.) debido a la aplicación de un campo eléctrico. Se puede considerar como el caso opuesto a la electroosmosis, en el sentido de que en la electroosmosis el armazón sólido está fijo y lo que se mueve es el agua intersticial (Figura A.4, izquierda), mientras que en la electroforesis el agua está inmóvil y lo que se mueve, al imponer un campo eléctrico, son las partículas coloidales como consecuencia de la carga neta de su capa difusa (Figura A.4, derecha). Cuando las partículas del suelo tienen una carga neta negativa, se mueven por electroforesis hacia el ánodo, y hacia el cátodo cuando tienen una carga neta superficial positiva. Este es el sentido opuesto al del movimiento del agua por electroosmosis, como pone de manifiesto la Figura A.4.

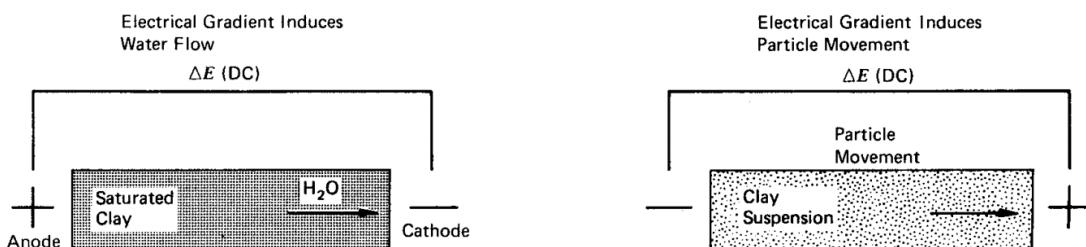


Figura A.4. Diferencia entre la electroosmosis (izquierda) y la electroforesis, asumiendo una carga neta superficial negativa para las partículas sólidas (Mitchell & Soga, 2005, Fig. 9.22)

Al ser un proceso enteramente análogo a la electroosmosis, pero intercambiando el movimiento del agua (electroosmosis) por el de las partículas coloidales (electroforesis), la velocidad del flujo electroforésico (\vec{v}_{ef}) es idéntica a la del flujo electroosmótico pero en sentido opuesto:

$$\vec{v}_{ef} = -\vec{v}_{eo} = -k_{eo} \mathbf{E}. \quad (\text{A.9})$$

Comparado con los dos mecanismos de transporte explicados anteriormente, la electroforesis es despreciable en suelos de baja permeabilidad (i.e., $v_{ef}^* \approx 0$), ya que el tamaño de los poros es demasiado pequeño para permitir el paso de las partículas coloidales naturales. Sin embargo, cobra mucha importancia en sistemas de suelos en suspensión (Reddy & Cameselle, 2009) y en la electrorremediación con surfactantes, ya que éstos forman micelas (sobre las que se adsorben los contaminantes), cuyo tamaño es suficientemente pequeño como para poder moverse por los canales intersticiales.

A.4 Efectividad de la técnica de electrorremediación

La electrorremediación se emplea principalmente para la movilización, por distintos mecanismos de transporte, de iones o coloides en un medio poroso mediante la aplicación de un campo eléctrico para lograr alcanzar los siguientes objetivos (López-Vizcaíno, 2013):

- Favorecer la transformación del compuesto tóxico en otros compuestos menos nocivos y fáciles de degradar.
- Liberar y fijar los contaminantes para realizar posteriores tratamientos de lavado y extracción de contaminantes.

La velocidad y la eficacia de la remediación de un suelo por técnicas de electrorremediación depende principalmente de tres aspectos: (1) el tipo de contaminante, concentración y su distribución en el medio a remediar; (2) la velocidad de transporte de los contaminantes por electromigración, electroosmosis y electroforesis; y (3) la interacción entre los procesos generados al aplicar el campo eléctrico y procesos adicionales añadidos para mejorar la eficacia general de la descontaminación (e.g., la adición de surfactantes, bacterias, partículas de hierro cero-valente, barreras reactivas permeables, etc.) (López-Vizcaíno 2013).

La electrorremediación es una técnica compleja que involucra una gran cantidad de variables, tanto intrínsecas al medio que se quiere descontaminar como específicas de la técnica electrocinética utilizada. Las variables más importantes son, según López-Vizcaíno (2013), las siguientes:

- **Electrodos.** Generalmente se emplean electrodos de materiales inertes para evitar

reacciones que interfieran en el resultado del proceso. Se emplean electrodos de diversa naturaleza, disposición, geometría y pueden ubicarse en el interior del suelo o en pozos de electrolito. Además, pueden ser macizos o huecos para inyectar fluidos surfactantes de mejora que aumenten la movilidad de los iones o de los coloides.

- **Fluidos de mejora.** Se inyectan en los electrodos huecos para inhibir reacciones secundarias no deseadas, como la precipitación de carbonatos en el frente básico del cátodo, añadiendo una disolución de ácido débil. El fluido de mejora más utilizado para lavar contaminantes mediante redisolución de precipitados, intercambio iónico y/o arrastre es el agua.
- **Modo de operación.** Se diferencian dos modos en el funcionamiento eléctrico de la electrorremediación:
 - Modo potencióstático: el potencial eléctrico entre los electrodos es fijo mientras que la intensidad de corriente se modifica conforme la resistividad del medio va cambiando. Es el modo de operación más utilizado.
 - Modo galvanostático: se mantiene una intensidad de corriente constante y es el potencial el que se va modificando al cambiar la resistividad del medio.
- **Conductividad.** La conductividad (eléctrica) del fluido intersticial del suelo condiciona algunos aspectos del proceso de electrorremediación. Elevados valores de conductividad generan el descenso de la resistencia eléctrica del medio, lo que favorece al aumento de las reacciones de electrólisis en la superficie de los electrodos y disminuyen el flujo electroosmótico al reducirse el espesor de la capa difusa. Por contra, valores bajos de la conductividad del fluido tienden a generar temperaturas altas, debido a la elevada resistencia del medio, lo que favorece la eliminación de determinados contaminantes, sobre todo los volátiles y semivolátiles.
- **pH.** Los frentes ácido y básico modifican el pH inicial del sistema de forma muy importante, generando valores extremos de pHs que influyen en la manera en la que los contaminantes se mueven (frente ácido) o se fijan (frente básico).

A.5 Usos de la técnica de electrorremediación

Los distintos procesos producidos al inducir un campo eléctrico al suelo, durante el tratamiento de electrorremediación, le confiere a la técnica un carácter multifuncional. A continuación se describen los usos que abarca dicho tratamiento:

- Estabilización de suelos y drenaje del nivel freático

Casagrande fue el primer científico en demostrar la utilidad de la técnica de

electrorremediación para la estabilización y drenaje de suelos. Introdujo en un suelo arcilloso una serie de tubos porosos a modo de cátodos e intercalados entre ellos, otros tubos funcionando como ánodos. Observó, cómo al inducir un campo y una corriente eléctrica determinada al sistema, el agua ascendía y se acumulaba en los tubos porosos (cátodos), diferenciándose una dirección del flujo de agua predominante; desde el ánodo hacia el cátodo. A partir del fenómeno de la electroosmosis acumuló el agua en el cátodo y la extrae de manera sencilla mediante su bombeo, consiguiendo un incremento de la resistencia y consolidación del suelo, al disminuir su humedad. Cuanto más salinas son las aguas, mayor volumen de agua podrá ser drenado al ser más efectivo el fenómeno de electroosmosis, al ser mayor la conductividad (Yepes, 2019).

- Remediación de suelos contaminados con metales pesados, nutrientes y especies orgánicas
La movilidad y remoción, como consecuencia de la inducción de un campo eléctrico mediante los distintos mecanismos de transporte (electromigración, electroforesis y electroosmosis) de partículas, moléculas y especies hacia el electrodo de carga opuesta, produce la transformación y degradación de los compuestos contaminantes. La extracción del líquido acumulado en el cátodo conlleva el lavado del suelo, disminuyendo la concentración de los contaminantes (López-Vizcaíno, 2012).
- Secado del suelo para mejorar y facilitar su manejo mecánico
En este Trabajo de Fin de Máster, se pretende utilizar la técnica de electrorremediación principalmente para secar las muestras de lodo de la balsa del vertedero de Sardas disminuyendo, de esta forma, su comportamiento plástico y, por tanto, garantizando un manejo mecánico del lodo contaminado más sencillo y seguro.

A.6 Técnicas de remediación de suelos

Existen numerosos tratamientos de remediación de suelos contaminados. A continuación se describen los tratamientos de remediación, clasificados en función de la naturaleza y objetivo del proceso (Figura A.2) (López-Vizcaíno, 2013):

- **Tratamientos biológicos:** microorganismos eliminan contaminantes biodegradables del suelo.
- **Tratamientos físico-químicos:** para eliminar contaminantes tóxicos persistentes no biodegradables. Transforman los contaminantes en compuestos menos peligrosos y más fáciles de degradar o concentran y aislan los contaminantes con el fin de movilizarlos y

extraerlos.

- **Tratamientos térmicos:** al aumentar la temperatura aumenta la velocidad de volatilización de los contaminantes semivolátiles. Esta técnica puede realizarse *ex situ* mediante hornos de temperatura variable en función del compuesto a eliminar o de la tecnología utilizada; o *in situ* mediante corriente eléctrica, ondas electromagnéticas, fibra óptica, radio frecuencia o inyección de vapor y aire caliente para calentar el subsuelo.

*Tabla A.2. Clasificación de los principales tratamientos de remediación según se realicen *in situ* o *ex situ**

	<i>In situ</i>	<i>Ex situ</i>
Tratamientos biológicos	Bioventeo	Biorreactores
	Biorremediación	Biopila
	Fitorremediación	Compostaje
Tratamientos físico-químicos	Oxidación Química	Extracción química
	Electrorremediación	Oxi-reducción química
	Extracción de vapores	Deshalogenación
	Enjuague de suelos	Lavado de suelos
Tratamientos térmicos	Vitrificación	Descontaminación por gases calientes
	Pirolisis	Incineración
		Pirolisis
		Deserción térmica

La elección del tratamiento de remediación depende principalmente del tipo de contaminante que se desee eliminar además de las características del medio a descontaminar. A continuación, se describen las características físico-químicas del medio que determinan la aplicación de una técnica de remediación u otra (López-Vizcaíno, 2013):

- La **permeabilidad** del suelo, expresada mediante el coeficiente de permeabilidad (*k*). Condiciona las características hidrodinámicas del medio a remediar. Presenta especial importancia para los tratamientos de remediación *in situ*.
- **Estratificación del suelo.** Los medios heterogéneos con capas de diferente permeabilidad y conductividad hidráulica pueden provocar el estancamiento de los contaminantes o, por el contrario, un flujo hidráulico muy elevado. La presencia de suelos estratificados determina la aplicación de técnicas de remediación basadas en el lavado del medio.
- Contenido en **materia orgánica**. Elevadas cantidades de materia orgánica disminuyen la movilidad de los compuestos orgánicos, al quedar retenidos por adsorción.
- Contenido en **humedad**. Una elevada saturación dificulta el flujo de aire en sistemas de extracción por vacío por lo que impide la aplicación de tratamientos térmicos al requerir

altos niveles energéticos que aumenten significativamente el coste del tratamiento. Altos contenidos en humedad favorecen, por tanto, la aplicación de tratamientos de remediación biológica y tratamientos electroquímicos *in situ*.

- **pH.** Los valores extremos de pH dificultan los intercambios iónicos. Un pH alcalino favorece la precipitación de contaminantes inorgánicos y la efectividad de tratamientos biológicos.
- Contenido en **carbón orgánico total** (COT), **demandas biológica de oxígeno** (DBO) y **demandas química de oxígeno** (DQO). La relación entre DQO/DBO indica la viabilidad del tratamiento biológico o de oxidación química.

A.7 Ventajas de la técnica de electrorremediación

A.7.1 Ventajas

Cabe mencionar las siguientes ventajas de la electrorremediación con respecto a otras técnicas de remediación de suelos (López-Vizcaíno, 2013):

- Flexibilidad para utilizar tanto técnicas *in situ* como *ex situ*.
- Capacidad de ser aplicada a distintos tipos de suelos: suelos de baja o alta permeabilidad, heterogéneos u homogéneos, saturados o no saturados.
- Elevada efectividad para diferentes contaminantes: compuestos inorgánicos iónicos, metales pesados, contaminantes orgánicos polares, y radionúclidos
- Técnica de carácter multifuncional: estabilización, drenaje del nivel freático y descontaminación de suelos
- Mejora de la efectividad del tratamiento mediante la aplicación de surfactantes y mediante la combinación con otras técnicas y tratamientos.

A.7.2 Desventajas

También deben de tenerse en cuenta las siguientes desventajas de la técnica de electrorremediación (Yepes, 2019):

- Alto costo energético
- Tratamiento peligroso para los trabajadores
- Escasa utilización de la técnica hasta el momento
- No aplicable para la estabilización de suelos en arenas finas con permeabilidad inferior a $3 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$
- Dificultad del éxito de la técnica en suelos contaminados por compuestos hidrófobos (López-Vizcaíno, 2012).

Bibliografía del Anexo A

- López-Vizcaíno, R. (2013): *Remediación electrocinética de suelos de baja permeabilidad contaminados con compuestos orgánicos hidrófobos*. Memoria para optar al grado de Doctor, Univ. de Castilla la Mancha, 308 págs.
- Mitchell, J.K. & Soga, K. (2005): *Fundamentals of soil behavior*. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 561 págs.
- Probstein, R.F. (2014): *Physicochemical Hydrodynamics An Introduction*. John Wiley & Sons, New York, 406 págs.
- Reddy, K.R. & Cameselle, C. (2009): *Electrochemical remediation technologies for polluted soils, sediments and groundwater*. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 757 págs.
- Restrepo, L.E. (2014): *Mejoramiento de suelos finos a partir de la electroósmosis*. Trabajo de Fin de Máster, Univ. Nacional de Colombia, 137 págs.
- Yepes, V. (en línea). Electroósmosis como técnica de drenaje del terreno, 2019. (fecha de consulta: 16/08/2021). Disponible en: <https://victoryepes.blogs.upv.es/2019/06/28/>

Anexo B Descripción de las metodologías de análisis

En este apéndice se describen con más detalle los aparatos y las técnicas usadas en este TFM para caracterizar los lodos de la balsa de lixiviados de Sardas

B.1 Análisis de los compuestos organoclorados en fase sólida, líquida y gaseosa en los lodos

Los compuestos organoclorados de los lodos se han analizado en el laboratorio Pirenarium de Sabiñanigo mediante cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas (GCMS), siguiendo el protocolo descrito en Santos et al. (2018). Se utilizó un cromatógrafo Agilent 6890N acoplado a un detector de espectrometría de masas (Agilent MSD 5975B), que funciona al vacío (Figura B.). Se usó una columna HP-5MS ($30\text{ m} \times 0,25\text{ mm DI} \times 0,25\text{ }\mu\text{m}$) para el análisis de estos compuestos. La columna HP-5MS es de tipo capilar no polar, con una fase estacionaria de (5%-fenil)-metilpolisiloxano. Se utilizó helio como gas portador con un caudal de 1.7 ml/min . La inyección de las muestras líquidas, de 1 ml , se automatizó mediante un inyector CTC combiPAL. La temperatura de inyección del cromatógrafo se fijó en 250°C . El horno del cromatógrafo trabajó a un gradiente de temperatura programado, comenzando a 80°C y aumentando la temperatura a una velocidad de 18°C/min hasta 180°C , y luego manteniéndola constante durante 15 min. Para la identificación de los compuestos se usó la base de datos NIST.

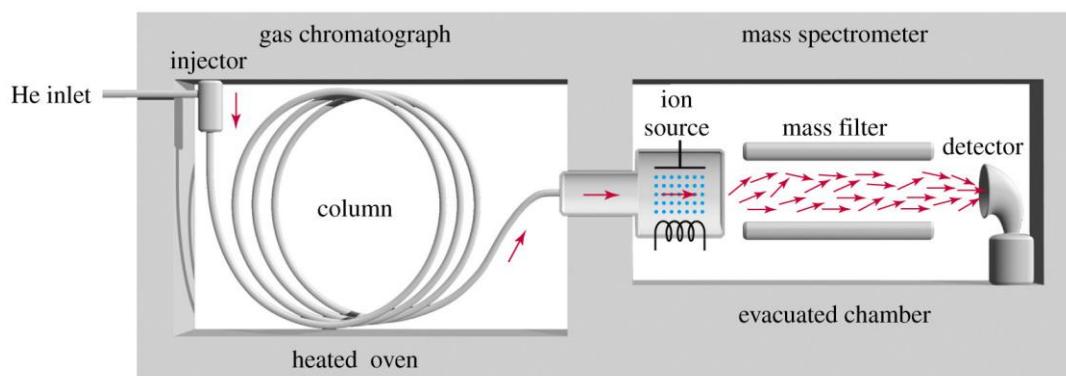


Figura B.1. Esquema del funcionamiento de un cromatógrafo de gases (izquierda) acoplado a un detector de espectrometría de masas (derecha). Las columnas del cromatógrafo se definen por su longitud, diámetro interno (DI) y tamaño de las partículas que la llenan, así como la fase estacionaria que recubre las partículas.

B.2 Medida del pH, la temperatura y la conductividad eléctrica

El **pH** ha sido medido con un peachímetro móvil de la marca Orion y modelo 230 A, calibrado según las directrices del fabricante y utilizando las soluciones patrón de pH 7.00 y 10.01 (dado que los lodos tienen, salvo excepciones, un rango de pH entre neutro y básico). Una vez

calibrado, la medida de pH se ha realizado sumergiendo en el lodo tanto el electrodo medidor del pH (también de la marca Orion, modelo 8175 BMWP) como el electrodo termocompensador, que sirve además para medir la **temperatura** de los lodos.

La **conductividad eléctrica** se ha medido con la propia fuente de alimentación que induce el campo eléctrico entre los electrodos. La fuente dispone de una pantalla que proporciona la lectura de la intensidad de la corriente eléctrica (I , en amperios) y el voltaje (V , en voltios). Como todos los experimentos se han realizado a voltaje constante, a partir de éste y del valor instantáneo de la intensidad se puede calcular la resistencia R (en ohmios, Ω) por medio de la ley de Ohm:

$$R = \frac{V}{I} \quad (B.1)$$

Una vez obtenida la resistencia, se calcula la resistividad del lodo (ρ), en $\Omega \cdot \text{m}$, a partir del espaciado d entre los electrodos, la anchura W de la celda electroquímica y el espesor h del lodo en la celda:

$$\rho = \frac{RWh}{d} \quad (B.2)$$

Finalmente, se calcula la conductividad eléctrica (σ), en S m^{-1} (siemens/metro), como la inversa de la resistividad (ρ):

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (B.3)$$

B.3 Medida de las propiedades físicas (geotécnicas) de los lodos

B.3.1 Granulometría

La granulometría de los lodos se ha realizado con dos técnicas diferentes: tamizado (fracción arena) y difracción láser (fracción limo y arcilla).

Fracción arena. Cada muestra de lodo se ha secado a temperatura ambiente durante varios días. A continuación, se ha desagregado con un rodillo de madera y una maza de goma para después tamizar la muestra a través de una luz de malla de 2 mm y eliminar la fracción de tamaño grava o mayor. Se ha pesado una alícuota de 15 gr de la fracción $< 2\text{mm}$, que ha sido atacada con peróxido de hidrógeno en caliente para eliminar la materia orgánica. Luego, se ha añadido a la alícuota una solución de dispersante (polifosfato sódico alcalino) durante 24 horas, trascorridas las cuales se ha separado la fracción arena con un tamiz de luz de malla de 63 micras. La fracción

mayor de 63 micras se ha secado en una estufa a 105° C; una vez seca, se ha tamizado por una columna de tamices de 0.063, 0.125, 0.250, 0.500 y 1 mm. Posteriormente, se ha pesado la muestra retenida en cada tamiz con una báscula de precisión de 0.0001 g. Conocido el peso inicial de la muestra y el peso retenido en cada tamiz, se ha calculado el porcentaje de muestra de cada fracción granulométrica para poder reconstruir la curva granulométrica.

Fracción limo-arcilla. La fracción menor de 63 micras se ha analizado por difracción láser mediante el analizador Mastersizer 3000 de la casa Malvern (Figura B.), que permite medir el tamaño de partículas entre 0.1 micras y 3 mm, aunque en nuestro caso se ha limitado al rango 0.1-63 micras. La muestra se añade con un cuentagotas a la unidad de dispersión (Figura 14b), donde un agitador incorporado permite formar y mantener una suspensión estable y homogénea. Desde la unidad de dispersión la muestra se desplaza a la unidad de medición (Figura 14a) por medio de un circuito cerrado de tubos, impulsada por una bomba centrífuga que evita su sedimentación y garantiza una medida sin sesgos. El haz del láser incide sobre la muestra a través de una ventana circular en la cámara de medición (Figura B.a) y los detectores miden la intensidad de la luz dispersada por las partículas de la muestra, para la longitud de onda de la luz roja y azul en una gran amplitud de ángulos. Finalmente, el *software* del analizador procesa los datos de los ángulos de dispersión y calcula la distribución de tamaño de partícula (Figura B.c).

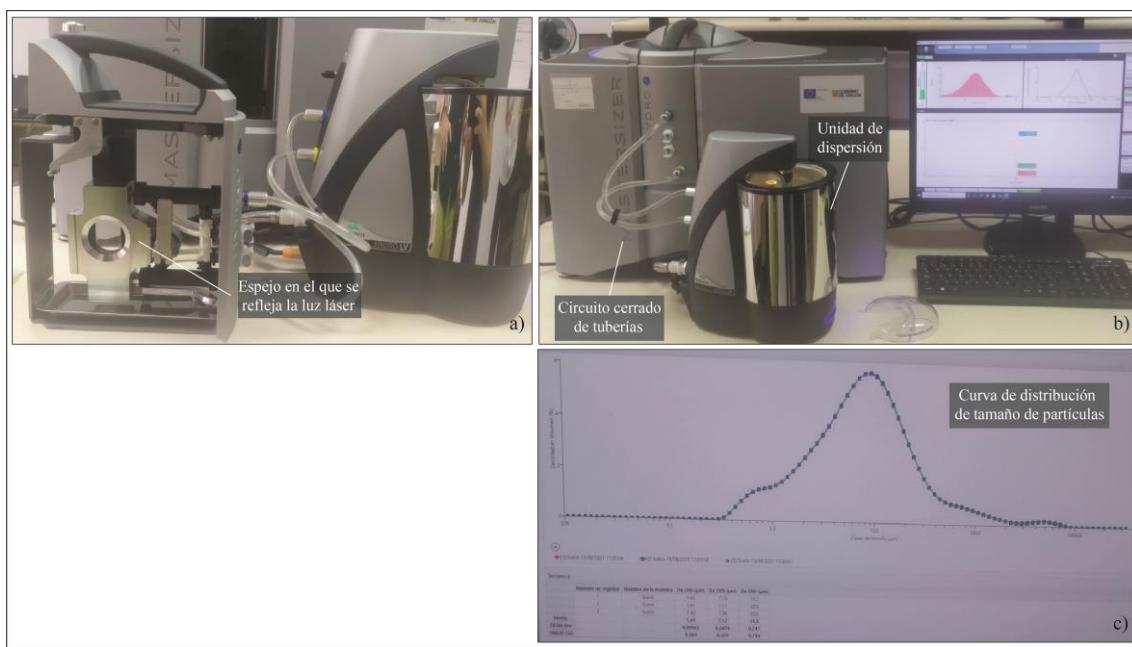


Figura B.2: se muestran los principales componentes del analizador Mastersizer 3000 de la casa Malvern. En la imagen a) se ha fotografiado el espejo que refleja la luz láser roja y azul que atraviesa la muestra. En la imagen b) se observa la unidad de dispersión, rellena de agua destilada, en la que se añade la muestra y el circuito cerrado de tuberías por el que circula para ser atravesada por la luz láser. En la imagen c) se ha fotografiado la curva de distribución de tamaño de partículas construida a partir del software Mastersizer 3000.

B.3.2 Contenido en humedad y materia orgánica

Contenido en humedad. El procedimiento para el cálculo de la humedad de cada muestra de los 6 experimentos de electrorremediación ha sido el siguiente: primero se ha homogeneizado la muestra de lodo y se ha introducido una cantidad en un recipiente hermético previamente pesado en una báscula de precisión de 0.01 g. La muestra en el interior del recipiente también ha sido pesada en la misma báscula de precisión. A continuación, se ha trasvasado a un recipiente de vidrio destapado y se ha colocado en una mufla durante 24 h a una temperatura de 110 °C. Se ha extraído la muestra seca de la mufla, se ha colocado en un desecador y se ha dejado enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente. Finalmente, se ha introducido de nuevo en el recipiente hermético para pesarla en la báscula de precisión. A partir de las masas obtenidas, se ha calculado el porcentaje en humedad (%W) de las muestras de lodo del vertedero de Sardas mediante la siguiente fórmula (Zagal y Sadzawka, 2007):

$$\%w = \frac{a - b}{a - c} \cdot 100$$

- *a*: masa (g) de la muestra de lodo a temperatura ambiente
- *b*: masa (g) de la muestra de lodo secada a 110°C
- *c*: masa (g) del recipiente hermético

Contenido en materia orgánica. Para obtener el contenido en materia orgánica de las muestras de lodo de cada experimento realizado se ha eliminado en primer lugar, la fracción carbonatada, ya que el análisis de DRX ha puesto de manifiesto que las muestras contienen hasta un 40% en peso de carbonatos. Para ello, se han calentado las muestras homogeneizadas colocadas en recipientes de vidrios destapados, de peso conocido, a 40°C en una mufla durante 5 días. La masa de muestra seca (+recipiente) se ha pesado en una balanza de precisión 0.01 g. Posteriormente, se han molido y tamizado las muestras a través de una malla de luz <2mm. A continuación, se han atacado 20 g de muestra tamizada con sucesivas adiciones de ácido clorhídrico 0.3N hasta conseguir el cese de la reacción $\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{Ca}^{2+} + \text{Cl}^-$ y, por tanto, la eliminación completa del carbonato. Una vez terminado este paso, la muestra resultante se ha colocado en un recipiente de vidrio destapado y se ha introducido en la mufla durante 2 h a una temperatura de 110°C para luego, elevar lentamente la temperatura hasta alcanzar los 550°C, temperatura que se ha mantenido durante 2 h; posteriormente se ha disminuido hasta alcanzar una temperatura inferior a 200°C. Por último, se ha extraído la muestra, se ha colocado en el desecador y se ha dejado enfriar hasta la temperatura ambiente. Una vez enfriada, se ha pesado la muestra con el recipiente. El contenido en materia orgánica (%MO) de las muestras de lodos con carbonatos se ha calculado a partir de la siguiente fórmula

(Zagal y Sadzawka, 2007):

$$\%MO = \frac{a - b}{a - c} \cdot 100 \cdot Fh_{lodo}$$

- *a*: masa (g) de lodo seco a 40°C + recipiente (muestra con carbonato)
- *b*: masa (g) de la muestra final + recipiente (muestra sin carbonatos)
- *c*: masa (g) del recipiente
- *Fh_{lodo}*: Factor de corrección por humedad

$$Fh_{lodo} = \frac{100 + \%w_{40}}{100}$$

- $\%w_{40}$: porcentaje de agua de la muestra seca a 40°C.

B.3.3 Permeabilidad

Para estimar la permeabilidad de los lodos de la balsa de lixiviados de Sardas se ha diseñado un permeámetro de carga variable (Figura B.3). El diseño del experimento consiste en una pipeta milimetrada, de radio (*r*) $1.65 \cdot 10^{-3}$ m, enrasada con agua destilada, conectada a un tapón de caucho unido a una jeringuilla, de radio (*R*) $1.325 \cdot 10^{-2} \pm 10^{-4}$ m, también enrasada con agua, en cuyo extremo inferior se ha situado la muestra de lodo del vertedero de Sardas (M_s), sellado con algodón, a modo de barrera “semi-impermeable” en la parte inferior. Se ha estimado un diámetro de muestra de $2.65 \times 10^{-2} \pm 2.5 \times 10^{-4}$ m. La masa en seco de la muestra es de $9.91 \times 10^{-3} \pm 10^{-5}$ kg y muestra una densidad en seco, estimada mediante el análisis de difracción de rayos X de 2720 ± 40 kg/m³.

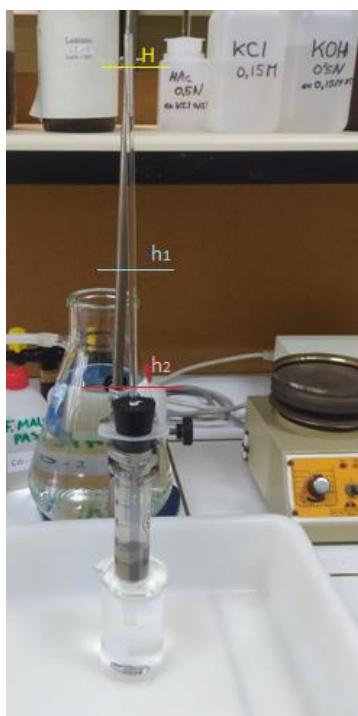


Figura B.3. Permeámetro de carga variable construido para estimar la permeabilidad de los lodos de la balsa de lixiviados de Sardas.

El extremo inferior de la jeringuilla está en contacto con un depósito de agua a nivel constante para conseguir que el potencial hidráulico de salida también sea constante.

Para estimar la permeabilidad, se marcan en el piezómetro tres alturas: la altura inicial del agua, H , la altura final, h_2 , y una altura intermedia h_1 en el punto $h_1 = \sqrt{H/h_2}$. Una vez marcado el piezómetro, se destapa la entrada de aire del piezómetro y el agua comienza a pasar por el permeámetro, saliendo por la parte inferior de la jeringa. Mediante la ayuda de un cronómetro, se ha contabilizado el tiempo que tarda en descender el agua cada cm en el piezómetro. Para tener la seguridad de que el sistema ha alcanzado el estado estacionario, se comprueba que el tiempo que tarda el agua en descender de H a h_2 es el mismo que de h_2 a h_1 .

Con los datos registrados del tiempo que tarda en descender el agua cada cm y mediante un ajuste necesario para hacer que la altura del agua sea cero para tiempos muy largos, se ha realizado una gráfica en la que se representa el tiempo frente a la altura del agua en el piezómetro (Figura B.4). En la gráfica de la figura se ha añadido el ajuste a una función exponencial decreciente de la forma $y = \alpha e^{R_0 x}$, donde la altura se corresponde con la variable y y del ajuste y el tiempo con la variable x . El parámetro R_0 es el que nos va a permitir estimar la **conductividad hidráulica, K** .

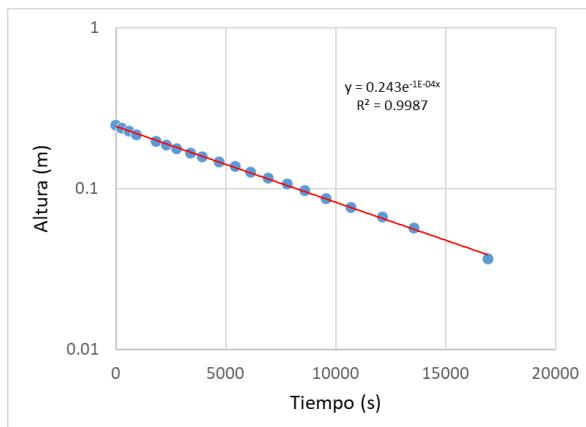


Figura B.4: gráfica exponencial que representa el tiempo frente a la altura del agua.

Esta se calcula mediante el área de la sección transversal de la jeringuilla (A) y del piezómetro (a), la longitud del sistema (L) y el parámetro de ajuste (R_0) de la siguiente forma:

$$K = \frac{R_0 a L}{A} \quad (B.4)$$

$$K = 2.91 \cdot 10^{-8} \text{ m/s}$$

- $R_0 = 1.07 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
- $a = 8.55 \times 10^{-6} \text{ m}^2$

- $L = 0.0175 \text{ m}$
- $A = 5.52 \times 10^{-4} \text{ m}^2$

Para obtener la **permeabilidad (k)**, además del valor de conductividad hidráulica obtenido en la ecuación 9, se ha utilizado el valor de la densidad del agua, de la gravedad y de la viscosidad del agua:

$$k = \frac{K\mu_{\text{agua}}}{\rho_{\text{agua}}g} \quad (B.5)$$

$$k = 2.65 \times 10^{-15} \text{ m}^2$$

- $K: 2.91 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$
- $\mu_{\text{agua}}: 8.9 \times 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$
- $\rho_{\text{agua}}: 997.2 \text{ kg/m}^3$
- $g: 9.8 \text{ m/s}^2$

Finalmente, se ha podido calcular la **porosidad (ϕ)** del lodo junto con su densidad a partir del volumen total de la muestra (V_T), de la masa de la muestra seca al aire (M_s) y de la densidad del armazón sólido (ρ_s):

- Volumen total (V_T):

$$V_T = \pi R^2 L = 9.65 \times 10^{-6} \pm 4.58 \times 10^{-7} \text{ kg}$$

- Densidad aparente en seco (ρ_{aparente}):

$$\rho_{\text{aparente}} = \frac{M_s}{V_{\text{total}}} = \frac{9.91 \times 10^{-3}}{9.65 \times 10^{-6}} = 1026.7 \text{ kg/m}^3$$

- Porosidad (ϕ):

$$\phi = \frac{V_p}{V_T}$$

$$- V_p = V_T - V_s$$

$$- V_s = \frac{M_s}{\rho_s}$$

$$\phi = \left(V_T - \frac{M_s}{\rho_s} \right) / V_T = 1 - \frac{M_s}{\rho_s V_T}$$

$$\begin{aligned} \phi &= 1 - \frac{9.91 \times 10^{-5} \pm 10^{-3}}{(2720 \pm 40)} = 1 - \frac{9.91 \times 10^{-3} \pm 10^{-5}}{2.62 \times 10^{-2} \pm 16 \times 10^{-3}} = 1 - (0.378 \pm 0.023) \\ &= 0.622 \pm 0.023 \rightarrow 60\% < \phi < 64.5\% \end{aligned}$$

- Volumen de poros (V_p):

$$V_p = \phi V_T = 0.62 \times 9.65 \times 10^{-6} = 5.98 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

- Masa de agua ($M_{\text{H}_2\text{O}}$):

$$M_{H2O} = \rho_{H2O} V_p = 997.2 \times 5.95 \cdot 10^{-6} = 5.97 \times 10^{-3} \text{ kg}_{H2O}$$

- Masa total (M_T):

$$M_T = M_s + M_{H2O} = 9.91 \times 10^{-3} + 5.97 \times 10^{-3} = 0.0159 \text{ kg}$$

- Densidad lodo saturado (ρ_{sat}):

$$\rho_{sat} = \frac{M_T}{V_T} = \frac{0.0159}{9.65 \times 10^{-6}} = 1645 \text{ kg/m}^3$$

- Densidad total (ρ_T):

$$\rho_T = \frac{M_s}{V_T} + \phi \rho_{H2O} = \frac{9.91 \times 10^{-3} \pm 10^{-5}}{9.65 \times 10^{-6} \pm 4.58 \times 10^{-7}} + (0.622 \pm 0.023) \times (997.2 \pm 0.4)$$

$$= (1026.9 \pm 49.8) + (620.26 \pm 23.2) = 1647.2 \pm 73 \text{ kg/m}^3$$

B.3.4 Plasticidad

La plasticidad de los lodos de la balsa de lixiviados de Sardas se ha estimado con el método de Pfefferkorn (Pfefferkorn, 1924), más preciso y fiable que el método de la cuchara de Casagrande, aunque mucho más laborioso (Ginés et al., 1997). El método de Pfefferkorn define el índice de plasticidad como el contenido en humedad al cual una probeta de muestra con forma cilíndrica sufre una deformación axial del 70%.

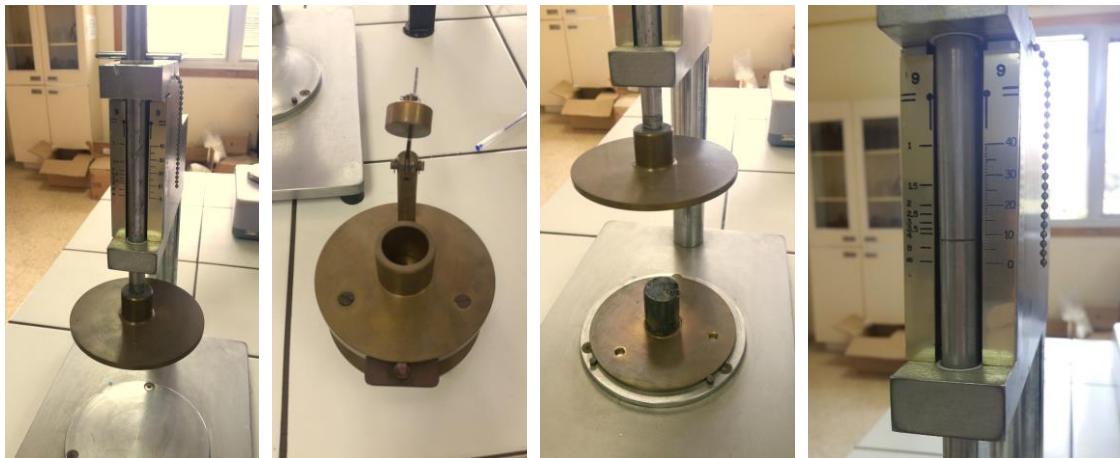


Figura B.5. Aparato de Pfefferkorn para la estimación de la plasticidad de un suelo. De izquierda a derecha: vista general del aparato; cilindro para moldear la probeta; aparato con la probeta moldeada y listo para dejar caer el disco sobre la muestra; escala de deformación usada en el test de Pfefferkorn (izquierda).

El ensayo de Pfefferkorn consiste en dejar caer un peso sobre una probeta cilíndrica de la muestra y medir la deformación axial resultante (Figura B.5). La probeta tiene una altura estándar de 40 mm y un diámetro de 33 mm y se moldea con ayuda de un cilindro metálico que es parte del aparato de Pfefferkorn. A continuación, se hace caer un disco metálico con una masa de 1.192 kg desde una altura estándar de 186 mm que producirá la deformación axial de la muestra (Querol, 1983; Andrade *et al.*, 2011). El experimento se repite al menos cuatro veces

usando submuestras con un contenido en humedad diferente. Por último, el índice de plasticidad de Pfefferkorn se calcula ajustando una recta a los puntos de las submuestras en un gráfico con el contenido en humedad en el eje horizontal y la deformación axial en el vertical, e interpolando el contenido de humedad necesario para alcanzar una deformación axial del 70%. La deformación en el aparato de Pfefferkorn se expresa como el cociente entre la altura inicial de la probeta H_0 y la altura final H (escala izquierda en la última fotografía de la Figura B.5). Esta deformación está relacionada con la deformación axial ε usada en Geología: $H_0/H = 1/(1 - \varepsilon)$, por lo que una deformación axial $\varepsilon = 0.7$ (70%) se corresponde con $H_0/H = 3.3$ en la escala de Pfefferkorn. El contenido en humedad que produce una deformación de 3.3 es el que define el índice de plasticidad de Pfefferkorn.

La Tabla B.1 muestra los valores de la longitud final de la probeta (H_f) en cada uno de los cinco ensayos. La deformación de Pfefferkorn, H_0/H_f (donde H_0 es la longitud inicial de la probeta), que también se muestra en la tabla, se ha calculado a partir de la longitud final de la probeta.

Tabla B.1: Deformación de las cinco submuestras de lodo. La longitud final de la muestra, H_f es lo que se ha medido durante el test; la deformación de Pfefferkorn se calcula luego a partir de su definición.

Submuestra	H_f (mm)	Def. de Pfefferkorn
1	17.5	2.28
2	16	2.5
3	17	2.35
4	7	5.7
5	8.5	4.7

Una vez terminado el test de Pfefferkorn se procede a estimar el contenido en humedad, $\%w$, de cada submuestra a partir del peso de la muestra húmeda, P_m , y el peso de la muestra tras un secado de 24 h a 110°C (P_s), $\%w = 100 \times \left(\frac{P_m - P_s}{P_m} \right)$. Los valores del porcentaje de humedad se muestran en la Tabla B.2.

Tabla B.2: Contenido en humedad (%w) de cada submuestra..

Submuestra	%w
1	27.96
2	28.55
3	28.57
4	32.04
5	31.51

Con el valor de la deformación y el contenido en humedad ya se puede construir la curva humedad-deformación y estimar el índice de plasticidad de Pfefferkorn.

B.3.5 Mineralogía

La composición mineralógica semicuantitativa de la muestra total y de los filosilicatos de los

lodos de Sardas se ha determinado mediante difracción de rayos X por el método del polvo cristalino. Para conocer la mineralogía de los filosilicatos se ha empleado la técnica de los agregados orientados. El análisis se ha llevado a cabo en una muestra de lodo sin tratar y en las muestras de lodos electrorremediadas más cercanas a ambos electrodos (ánodo y cátodo) de la capa A (la capa más superficial) de cada experimento de electrorremediación. Las determinaciones se han realizado con el difractómetro PW1729 del área de Cristalografía del Departamento de Ciencias de la Tierra, equipado con rendija automática, monocromador de grafito y radiación CuK α a 40 Kv y 20 nA.

Para la **técnica del polvo cristalino**, las muestras se han secado previamente en una mufla a 100°C durante 3 días y se han triturarlas con un mortero de ágata. A continuación, se ha homogeneizado y cuarteador cada muestra para separar aproximadamente 5 gramos. Esta cantidad de muestra se ha hecho pasar por un tamiz de malla de 53 μ . Una vez tamizadas, se volvieron a homogeneizar y se cuartearon para lograr conseguir un análisis representativo. Las muestras desorientadas en polvo se colocaron en un portamuestras metálico sellado por dos placas de vidrio. Una vez preparadas las muestras, se introducen en el difractómetro y se procesan mediante el *software* XPowderX. A partir de éstos difractogramas, se ha podido interpretar la composición mineralógica semicuantitativa de cada muestra, determinándose todos los minerales presentes, a excepción de los diferentes filosilicatos, que se han identificado con la técnica de los agregados orientados.

Para realizar el análisis de DRX de **agregados orientados** se han eliminado previamente los carbonatos de la muestra mediante lavados sucesivos con HCl 0.3 N, hasta el fin de la reacción. Tras el ataque, la muestra se ha lavado con agua destilada hasta eliminar los cloruros. También se ha procedido a oxidar la materia orgánica por tratamiento en caliente con H₂O₂ a 20 volúmenes, para después extraer las distintas fracciones por sedimentación (proceso que se rige por la ley de Stokes). La fracción inferior a 20 μ se obtuvo extrayendo los primeros 10 cm de la columna de agua, tras dejarla sedimentar durante aproximadamente 5 minutos. A partir de esta fracción, se separó la fracción menor de 2 μ por centrifugación a 3400 r.p.m. durante 3 minutos. Una vez centrifugada la muestra, se trajeron los 10 primeros cm de la columna de agua. Finalmente, se deposita sobre un portamuestras de vidrio una cantidad suficiente de muestra para cubrir toda la superficie del portamuestras. Para diferenciar entre filosilicatos expandibles y no expandibles una submuestra se deja secar al aire y otra se solvata con etilenglicol a 60°C durante 48 h (Mayayo, 2001).

Bibliografía del Anexo B

- Andrade, F.A., Al-Qureshi, H.A., Hotza, D. (2011). Measuring the plasticity of clays: A review. *Applied Clay Science*, 51: 1–7 págs.
- Ginés, F., Feliu, C., García-Ten, J. & Sanz, V. (1997): Análisis de los métodos tradicionales utilizados para evaluar la plasticidad. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 36(1): 25-30.
- Mayayo, M.J. (2001): *Mineralogía y geoquímica del yacimiento de sepiolita de Mara (Zaragoza)*. Tesis doctoral, Univ. de Zaragoza, 191 págs.
- Pfefferkorn, K. (1924). Ein Beitrag zur Bestimmung der Plastizität in Tonen und Kaolinen. *Sprechsaal* 57 (25), 297–299 págs.
- Querol, A.M. (1983): Aplicación del método de Pfefferkorn al control de la plasticidad en pastas de extrusión. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 22(2), 285-325 págs.
- Santos, A., Fernández, J., Guadano, J., Lorenzo, D., Romero, A. (2018). Chlorinated organic compounds in liquid wastes (DNAPL) from lindane production dumped in landfills in Sabiñánigo (Spain). *Environmental Pollution*, 242: 1616:1624.
- Zagal, E. y Sadzawka, A. (2007): *Protocolo de métodos de análisis para suelos y lodos*. Univ. de Concepción de Chile. Elaborado con la participación de la Comisión de Normalización y Acreditación de la Sociedad Chilena de la Ciencia del Suelo y el Gobierno de Chile. 103 págs.

Anexo C Propiedades de los compuestos organoclorados

Las propiedades que se incluyen en la tabla son las siguientes:

- Nombre completo del compuesto
- Abreviatura
- Fórmula química
- Fórmula estructural
- Peso molecular (PM)
- Presión de vapor (P_v)
- Densidad (en el estado que es estable a 25 grados y 1 atm)
- Solubilidad (en mg/l)
- Constante de la ley de Henry, K_H (en Pa m⁻³mol⁻¹ a 25 grados)
- Constante adimensional de la ley de Henry, K_H' (a 25 grados)
- Coeficiente de reparto octanol-agua en forma de logaritmo, log K_{ow}
- Factor de bioconcentración, en forma de logaritmo, log BCF
- Coeficiente de reparto carbono orgánico-agua, en forma de logaritmo, log K_{oc}
- Constante de disociación ácida, pK_a

Los valores mostrados en la tabla han sido recopilados a partir de tres bases de datos online de propiedades físicas y químicas:

- PubChem: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>.
- ChemSpider: <http://www.chemspider.com>.
- Chemicalize: <https://pass.chemaxon.com>. Esta base de datos requiere de una cuenta personal para poder usarse.

En muchos casos, los valores proporcionados por cada base de datos eran diferentes, por lo que en la tabla hemos reflejado el rango de valores en vez de un solo valor. Para algunos compuestos no se ha podido localizar el valor de alguna propiedad en ninguna base de datos (ni en otras fuentes bibliográficas consultadas), por lo que la casilla correspondiente aparece en blanco en la tabla.

El valor de la presión de vapor de los heptaclorociclohexanos, en rojo en la tabla, se ha extrapolado a partir de la presión de vapor de otros hexacloros y pentacloros.

Nombre	Abreviatura	Fórmula	Estructura	PM	PV	Densidad	Solubilidad	K _H	K' _H	log K _{ow}	log BCF	log K _{oc}	pKa
				Pa	g/cm3	mg/L	Pa m3/mol st 25°C	0.0244					
Clorobenceno	CB	C ₆ H ₅ Cl		112.556	1410	1.11	200-508	277.2-460	6.76368	2.18-3.05	1.08-3.23	1.73-2.6	
1,3-Diclorobenceno	1,3-DCB	C ₆ H ₄ Cl ₂		146.998	222.65	1.28	110-133	267-472	6.5148	3.44-3.95	1.82-3.86	2.14-4.5	
1,4-Diclorobenceno	1,4-DCB	C ₆ H ₄ Cl ₂		146.998	166.6	1.24	30.9-175	240-438	5.856	3.37-3.85	1.7-5.6	2.43-5	
1,2-Diclorobenceno	1,2-DCB	C ₆ H ₄ Cl ₂		146.998	160	1.3	92.3-169	193-375	4.7092	3.19-3.71	1.6-4.46	2.04-4.6	
1,3,5-Triclorobenceno	1,3,5-TCB	C ₆ H ₃ Cl ₃		181.44	74.4	1.38	2.4-25.03	192	4.6848	4.02-4.44	2.88-4.67	2.85-5.1	
1,2,4-Triclorobenceno	1,2,4-TCB	C ₆ H ₃ Cl ₃		181.44	39.9	1.45	19.4-52	101-375.2	2.4644	3.93-4.26	2.26-4.9	2.8-4.8	
1,2,3-Triclorobenceno	1,2,3-TCB	C ₆ H ₃ Cl ₃		181.44	34.7	1.45	16.3-25.1	72-147	1.7568	3.96-4.27	2.9-4.9	2.73-4.1	
Fenol	FENOL	C ₆ H ₅ OH		94.113	47	1.07	84000	0.03-0.15	0.000732	1.46	1	2.26	10.02
2-Clorofenol	2-CFENOL	C ₆ H ₅ ClOH		128.555	215	1.25	11300-28000	1.1-2.3	0.02684	2.15	1.48	2.5	7.97
3-Clorofenol	3-CFENOL	C ₆ H ₅ ClOH		128.555	13	1.245	2600-26000			2.47-2.52		8.79	
4-Clorofenol	4-CFENOL	C ₆ H ₅ ClOH		128.555	8.6	1.3	3200-24000			2.39		8.96	
2,6-Diclorofenol	2,6-DCFENOL	C ₆ H ₄ Cl ₂ OH		162.997	3.7	1.5	1130-1900			2.61	1.92	2.4-2.9	6.48
2,4-Diclorofenol	2,4-DCFENOL	C ₆ H ₄ Cl ₂ OH		162.997	10.4	1.4	614-4500			3.17		7.44	
2,4,6-Triclorofenol	2,4,6-TCFENOL	C ₆ H ₃ Cl ₃ OH		197.439	0.485	1.5-1.7	800			3.58		5.99	
2,3,5,6-Tetraclorofenol	2,3,5,6-TetraCFENOL	C ₆ HCl ₃ OH		231.881	0.095	1.6	55-193			3-3.9		5.25	
2,3,4,6-Tetraclorofenol	2,3,4,6-TetraCFENOL	C ₆ HCl ₃ OH		231.881	0.075	1.8	18-23			4.45		5.49	
2,3,4,5-Tetraclorofenol	2,3,4,5-TetraCFENOL	C ₆ HCl ₃ OH		231.881	0.02		29					6.33	
Tetraclorobenceno-A	TetraCBs_A	C ₆ H ₂ Cl ₄		215.882	0.71	1.86	3.5-5.9	77	1.8788	4.23	3.1	3.77	
Tetraclorobenceno-B	TetraCBs_B	C ₆ H ₂ Cl ₄		215.882	0.71	1.86	3.5-5.9	77	1.8788	4.23	3.1	3.77	
Pentaclorofenol	PCFENOL	C ₆ Cl ₅ OH		266.323	0.0165	1.98	0.014	2.50E-02	0.00061	5.12			4.98
Pentaclorobenceno	PCB	C ₆ HCl ₅		250.324	0.826	1.83	0.18-3.46	71.9	1.75436	4.94-5.78	3.48-5.93	4.11-6.2	
Pentaclorociclohexano-a	PentaCXa	C ₆ H ₁ Cl ₅		256.372	0.8								
Pentaclorociclohexano-b	PentaCXb	C ₆ H ₁ Cl ₅		256.372	0.8	1.5	6.5-29			4.18-4.62	2.9	3.6	
Pentaclorociclohexano-c	PentaCXc	C ₆ H ₁ Cl ₅		256.372	0.8	1.5	6.5-29			4.18-4.62	2.9	3.6	
Pentaclorociclohexano-d	PentaCXd	C ₆ H ₁ Cl ₅		256.372	0.8	1.5	6.5-29			4.18-4.62	2.9	3.6	
Pentaclorociclohexano-e	PentaCXe	C ₆ H ₁ Cl ₅		256.372	0.8	1.5	6.5-29			4.18-4.62	2.9	3.6	
Hexaclorociclohexeno-a	HexaCXa	C ₆ H ₁ Cl ₆		288.798	2.56	1.7	1.26	95-380		4.7	3.38	3.96	
Hexaclorociclohexeno-b	HexaCXb	C ₆ H ₁ Cl ₆		288.798	2.56	1.7	1.26	95-380		4.7	3.38	3.96	
Hexaclorociclohexeno-c	HexaCXc	C ₆ H ₁ Cl ₆		288.798	2.56	1.7	1.26	95-380		4.7	3.38	3.96	
Hexaclorociclohexeno-d	HexaCXd	C ₆ H ₁ Cl ₆		288.798	2.56	1.7	1.26	95-380		4.7	3.38	3.96	
Heptaclorociclohexano-1	HeptaCH1	C ₆ H ₁ Cl ₇		325.256	0.005								
Heptaclorociclohexano-2	HeptaCH2	C ₆ H ₁ Cl ₇		325.256	0.005								
Heptaclorociclohexano-3	HeptaCH3	C ₆ H ₁ Cl ₇		325.256	0.005								
Hexaclorociclohexano- α	alpha-HCH	C ₆ H ₂ Cl ₆		290.814	6.00E-03	1.9	10	0.87	0.021228	3.8	1.3	3	
Hexaclorociclohexano- β	betaHCH	C ₆ H ₂ Cl ₆		290.814	4.80E-05	1.9	5	0.12	0.002928	3.8	2.7	3.57	
Hexaclorociclohexano- γ	gamma HCH	C ₆ H ₂ Cl ₆		290.814	5.60E-03	1.9	7.3	0.13	0.003172	3.65	1.3	3.57	
Hexaclorociclohexano- δ	delta-HCH	C ₆ H ₂ Cl ₆		290.814	4.70E-03		10	0.073	0.0017812	4.14	0.9	3.8	
Hexaclorociclohexano- ϵ	epsilon-HCH	C ₆ H ₂ Cl ₆		290.814	0.03585	1.6	0.24-10	0.5-4.8		3.72-4.14	2.7	3.46	

Bibliografía del Anexo C

Chemcalize (en línea). Calculate properties instantly, search chemical data, and draw molecules online (fecha de consulta: 20/11/2021). Disponible en: <https://chemicalize.com>. (se necesita crear una cuenta).

ChemSpider (en línea). Search and share chemistry, Royal Society of Chemistry, 2021 (fecha de consulta: 20/11/2021). Disponible en: <http://www.chemspider.com>

García-Sansegundo (en línea). Riglos, Sierra Exteriores, Prepirineos aragoneses (Zaragoza, España), 2010 (fecha de consulta: 14/07/2021). Disponible en: <http://j-g-sansegundo.over-blog.es/article-riglos-sierra-exteriores-prepirineos-aragoneses-zaragoza-espa-a-49557481.html>.

PubChem (en línea). National Library of Medicine, National Center for Biotechnology Information, 2004 (fecha de consulta: 26/11/2021). Disponible en: <https://pubchemdocs.ncbi.nlm.nih.gov/about>

Anexo D Tablas de datos

D.1 Plasticidad de Pfefferkorn

Tabla D.1: Datos de plasticidad de Pfefferkorn de diferentes arcillas y lodos (Schenider et al., 2012):

Tipo de material	Plasticidad (%w)	% arcilla	Mineralogía
Arcilla F	31	58	Qtz= 36.5%, Kln= 31%, III= 27% (Feld<2%)
Arcilla P	24.3	77.7	Qtz= 19.3%, Kln= 71%, III= 6.7%
Argilita R	24.5	32.5	Qtz=41%, Kln= 7.5%, III= 25% (Feld= 18%)
Argilita E	25	13	Qtz=41%, Kln= 13%, III<2% (Feld= 37%)
CC	23.5	28.4	50% GCC + 50% YCC
CFC	22.6	37	Qtz=41.1%, Kln=6.7%, III=24.2%, Smc=6.1%, Feld=9.9%.
A1	47.1	57.9	Qtz=35.9, Kln=57.9%
A2	37.9	63.5	Qtz=32.0, Kln=63.5%
A3	53	84.6	Qtz=13.0, Kln=84.6%
Clay 1	36		
Clay 2	29.5		
Clay 3	20		
Kaolin 1	41		
Kaolin 2	38		
KO1	39.3	95	Qtz=5%, Kln= 89%, III= 6%
MK2	36	92.5	Qtz=7.7%, Kln= 69.9%, III= 19.5%, Verm=3%
BOJ	39.1	93.4	Qtz=6.7%, Kln= 83%, III= 10.4%
U-III	40.2	88.6	Qtz=11.4%, Kln= 77.5%, III= 8.6%, Verm=2.5%
U-II	32.1	74.4	Qtz=25.7%, Kln= 57.4%, III= 4.8%, Verm=12.2%
CARO	38.6	73.5	Qtz=25.5%, Kln= 51.4%, III= 20.1%, Verm=2.0%
ESV3	36	84.6	Qtz=15.5%, Kln= 63.6%, III= 0%, Verm=21%
Ghaziabad-1	21		No hay información mineralógica. Arcillas con alto contenido en SiO ₂
Derabassi-1	23		
Derabassi-2	19		
Ludhiana-1	21		
Ludhiana-2	20		
Jalandhar-1	28		
Jalandhar-2	19		
AV1	15.7		Qtz= 55-83%, Kln= 3-12%, III= 7-20%
AV2	26.3		Qtz= 55-83%, Kln= 3-12%, III= 7-20%
AM1	23.5		Qtz= 55-83%, Kln= 3-12%, III= 7-20%
AM2	21.8		Qtz= 55-83%, Kln= 3-12%, III= 7-20%
TA1	19.5		Qtz= 55-83%, Kln= 3-12%, III= 7-20%
TA2	16.6		Qtz= 55-83%, Kln= 3-12%, III= 7-20%
Boom Clay	44.5	50	Qtz=35.2%, Kln=5%, III= 12%, Smc=33%, Feld=13.3%
Residual clay F	31	58	Qtz=36.6, Kln=31%, III=27%
Residual clay P	24.3	77.7	Qtz=19.3, Kln=71%, III=6.7%
Sedimentary clay R	24.5	32.5	Qtz=41, Kln=7.5%, III=25%, Feld=18%
Sedimentary clay E	25	13	Qtz=41, Kln=13%, III<2%, Feld=37%

D.2 Monitorización periódica de los experimentos de electrorremediación

Tabla D.2: Recopilación de datos medidos durante el tratamiento de electrorremediación en el experimento P20-am-100.

Fecha	Amperaje	P20-gm-100								V (mL)	
		Temperatura °C				pH					
		ánodo		cátodo		ánodo		cátodo			
11-3-21	2.01	16.6	16.3	16.3	16.1	5.81	6.64	10.2	12.41	86	
12-3-21	0.216	21.1	20.9	20.9	21.2	7.34	7.6	10.02	12.46	164	
13-3-21	0.195	20.8	20.9	20.4	20.1	6.24	8.15	11.49	13.56	112	
14-3-21	0.174	19.1	18.8	18.1	18.2	4.05	6.2	10.17	12.46	20	
15-3-21	0.175	19	19.3	18.4	17.9	6.71	6.57	12.43	12.78	20	
16-3-21	0.155	20	19.7	19.2	19.4	7.78	7.1	10.36	12.24	52	
17-3-21	0.146	21.2	21.3	20.2	19.9	7.16	8.03	12.98	13.26	6	
18-3-21	0.16	22.8	22	20.9	19.8					0	
19-3-21	0.125	19.2	18.7	17.4	17.3	6.74	9.58	10.78	12.36	10	
20-3-21	0.105	20	19.4	18.4	18.1	3.5	8.5	10.89	11.05	15	
21-3-21	0.074	14.4	14.2	13.3	12.8	3.93	8.32	8.63	11.52	13	
22-3-21	0.113	17.2	17	16.7	16.3	4.65	6.72	10.04	12.06	24	
23-3-21	0.084	20.4	19.6	19.3	19.1	2.95	5.62	11.98	11.52	2	
24-3-21	0.101	17.3	16.6	15.9	15.9	1.53	1.65	8.24	8.37	0	
25-3-21	0.129	22.4	21.6	21.4	21.1	0.94	3.98	6.67	8.04	0	

Tabla D.3: Recopilación de datos medidos durante el tratamiento de electrorremediación en el experimento P20-gm-100.

Fecha	Amperaje	P20-am-20								V (mL)	
		Temperatura °C				pH					
		ánodo		cátodo		ánodo		cátodo			
11-3-21	0.299	19.6	19.7	19.3	18.8	10.72	10.18	11.66	13.19	67	
12-3-21	0.268	23.7	24	23.5	22.2	12.59	12.98	12.99	13.32	183	
13-3-21	0.202	22	21.7	21.1	20	12.88	12.71	13.6	14.09	75	
14-3-21	0.177	19.8	19.5	19.5	18.5	13	12.7	12.9	13.57	20	
15-3-21	0.144	18.8	18.7	18.4	17.8	11.68	12.53	13.25	13.72	66	
16-3-21	0.126	19.3	19.2	19.1	19	11.29	11.25	12.88	13.45	20	
17-3-21	0.107	21.3	21.1	20.06	19	8.01	11.67	12.91	13.91	25	
18-3-21	0.099	21.3	21	20.7	20.1					13	
19-3-21	0.099	18.8	18.8	18.4	18.3	10.88	11.66	12.57	13.05	7	
20-3-21	0.096	17.3	18.7	18.9	17.9	8.48	9.58	11.7	12.08	38	
21-3-21	0.076	14.6	14.9	14.7	14.2	8.08	8.2	11.92	12.05	27	
22-3-21	0.077	17	16.4	16.5	16.6	8.36	7.95	10.94	12.85	20	
23-3-21	0.067	19	19	19	18.8	7.57	7.83	10.47	12.64	20	
24-3-21	0.063	16.9	16.9	16.4	16.2	5.99	6.06	8.34	10.95	20	
25-3-21	0.069	21.2	21.1	21	20.9	7.82	7.96	7.55	9.86	17	

Tabla D.4: Recopilación de datos medidos en el experimento sin electrorremediar P20.

Fecha	P20									V (mL)	
	Temperatura ºC				pH						
	ánode		cátodo		ánode		cátodo				
11-3-21	14	13.9	14	14.5	7.15	7.22	7.67	7.72	0		
12-3-21	16.8	17	15.8	16.3	8.31	8.45	8.72	8.31	0		
13-3-21	16.9	16.3	16.4	16.8	8.23	8.47	8.83	8.6	7		
14-3-21	15.5	15	14.9	15.4	7.09	7.22	7.07	6.91	0		
15-3-21	16	15.6	15.9	16	7.03	7.66	7.53	7.41	20		
16-3-21	18	17.3	17.6	18.8	7.15	7.14	7.07	7.08	10		
17-3-21	18	17.9	18.5	17.8	8	7.72	7.83	8.1	12		
18-3-21									0		
19-3-21	15.4	15.6	15.9	16.5	7.35	7.34	7.15	7.52	20		
20-3-21	17.3	17.1	17.3	17.3	7.3	6.87	7.06	6.27	10		
21-3-21	11.9	11.8	11.8	12	6.41	6.72	6.77	6.51	0		
22-3-21	15.6	15.6	16	16.2	7.03	6.93	7.03	7.33	8		
23-3-21	18.1	18	18.2	18	7.13	7.21	7.22	7.15	3		
24-3-21	15.3	14.4	14.9	15.9	6.07	6.06	5.96	6.02	0		
25-3-21	20	20.3	20	20.01	5.35	5.59	5.49	5.42	5		

Tabla D.5: Recopilación de datos medidos durante el tratamiento de electrorremediación en el experimento G25-gm-200.

Fecha	Amperaje	G25-gm-200									V (mL)	
		Temperatura				pH						
		ánode		cátodo		ánode		cátodo				
17-5-21	0.875		20.4				7.07					
19-5-21	0.962	40.6	41.6	40.2	38.7	36.9	7.15	8.36	8.52	9.82	9.71	
21-5-21	0.65	39.2	39.4	38.2	36.1	33.7	7.49	8.52	11.3	11.49	12.29	
24-5-21	0.495	32.9	35.9	32.5	31.2	30.8	1.92	10.16	10.52	11.16	12.39	
26-5-21	0.425	34	34.8	31	29.8	28.7	4.51	11.37	11.85	12.22	12.64	
28-5-21	0.441	38.5	39.3	35.7	34.8	34.8	5.5	9.15	10.04	10.48	12	
1-6-21	0.53	40.2	39.6	36.3	33.7	32	7.88	10	11.61	12.5	12.93	
4-6-21	0.372	35.8	36.8	32.6	30.1	28.5	0.49	9.59	10.11	12.28	13.89	
7-6-21	0.257	34.7	30.4	27.8	25.9	24.5	0.39	9.5	8.39	9.44	12.35	
9-6-21	0.246	38.1	35.4	32.3	30.8	30.6	0.07	8.05	6.97	8.1	12.26	
11-6-21	0.058	28.8	28	27.4	27.1	27	2.01	7.77	8.94	8.99	9.6	
14-6-21	0.042	29.6	28.8	28.4	28.3	28.3	2.34	8.06	8.96	9.12	9.54	
17-6-21	0.083	27.9	27.4	27.3	27	26.9	0.35	7.73	8.97	9.25	9.28	

*Tabla D.6: Recopilación de datos medidos durante el tratamiento de electrorremediación en el experimento G18-gh-75. *: volumen extraído del ánodo durante el cambio de polaridad. **: volumen extraído del ánodo el día de finalización del experimento.*

G18-gh-75																
Fecha	Amperaje	Temperatura						pH						V extraído del cátodo (mL)	V restante (mL) del cátodo	Relleno ánodo (ml)
		ánodo			cátodo			ánodo			cátodo					
24-5-21	0.421	26.6	27	26.9	27.2	26.9	5.84	10.39	10.43	11.2	9.42	698		129.6	15	
26-5-21	0.22	24.5	24.4	24.5	24.4	23.9	3.55	9.89	10.6	11.78	12.17	90		137.4		
28-5-21	0.252	31.1	31.5	31.1	31.5	32.5	5.96	7.23	10.17	10.91	10.99	50	110*		104	
		Temperatura						pH								
		cátodo			ánodo			cátodo			ánodo					
1-6-21	0.006	23.9	23.7	23.6	23.6	23.6	10.49	7.94	8.82	9.03	6.79	65		166.9	160	
4-6-21	0.259	26.1	26	25.9	25.8	25.4	11.75	10.13	7.7	8.74	4.33	49		127.6	10	
7-6-21	0.256	21	21	21	21	20.8	11.46	8.84	8.11	8.3	6.01	20		147.3	30	
9-6-21	0.256	32.7	32.2	31.6	31.8	32.2	10.8	10.26	7.76	8.28	0.89	40		106.0	20	
11-6-21	0.204	28.8	28.8	28.6	28	27.9	12.5	10.51	7.56	8.71	1.36	93	45**			
14-6-21	0.161	23.8	23.8	29.4	29.2	28.9	12.39	9.93	9.31	8.19	1.06	84				
18-6-21	0.18	27.8	27.9	28.1	28	27.9	12.57	10.65	9.08	9.42	0.26	75				
Tras dejar secar 2 días																
21-6-21		18.9	18.8	19.1	19.2	19.7	10.93	9.85	9.08	9.1	6.46					

Nota: La recopilación de la extracción de líquido en el experimento G18-gh-75 difiere del resto de experimentos. Se extrae líquido del cátodo sin llegar a vaciarlo por completo y se añade disolución de sulfato de sodio en el ánodo. Tras 9 días de electrorremediación se ha procedido a cambiar la polaridad de los electrodos. El ánodo pasa a funcionar como cátodo y viceversa. El día en el que se realizó el cambio de polaridad, 28-5-21 (Tabla 28) se extrajo todo el líquido acumulado en ambos electrodos. Tras 9 días más de tratamiento de electrorremediación se finaliza el tratamiento, extrayendo de nuevo todo el líquido acumulado en ambos electrodos. La fuente de alimentación se apagó una semana después de la extracción del líquido. Tras apagar el campo eléctrico, se dejó secar el lodo de la celda electroquímica durante dos días.

D.3 Concentración en fase líquida de los compuestos organoclorados

TANDA 2:

Tabla D.7: Concentración en la fase líquida ($\mu\text{g/l}$) de los compuestos organoclorados analizados en el experimento G25-gm-100 de la Tanda 2.

	G25-gm-100					
	01-jun	04-jun	07-jun	09-jun	11-jun	14-jun
CB	138.65	94.67	412.16	363.88	37.14	18.29
1,3-DCB	5.31	2.93	53.59	30.09	6.02	13.73
1,4-DCB	39.25	22.00	317.16	322.75	35.51	48.32
1,2-DCB	80.36	44.33	380.95	401.23	40.71	49.75
1,3,5-TCB	0.18	0.00	3.94	3.28	0.65	3.11
1,2,4-TCB	107.07	15.99	429.33	639.05	249.85	2816.42
1,2,3-TCB	23.45	6.41	207.05	211.52	45.94	315.90
PCB	0.12	0.10	22.01	3.03	4.95	59.57
a-HCH	1.02	0.09	1.15	34.54	57.53	1163.03
b-HCH	76.86	72.12	84.63	99.51	69.44	220.48
g-HCH	0.65	0.00	1.30	75.29	49.97	2278.80
d-HCH	0.00	0.00	0.00	0.00	3.64	956.02
e-HCH	1.70	1.67	1.37	3.95	13.84	351.48

Tabla D.8: Concentración en la fase líquida ($\mu\text{g/l}$) de los compuestos organoclorados analizados en el experimento G25-gm-200 de la Tanda 2.

	G25-gm-200				
	01-jun	04-jun	07-jun	09-jun	11-jun
CB	263.06	140.68	40.65	48.72	12.17
1,3-DCB	31.86	11.92	6.56	5.15	1.69
1,4-DCB	355.56	100.94	73.55	56.45	20.21
1,2-DCB	367.22	109.69	79.83	55.01	17.64
1,3,5-TCB	3.26	0.77	0.37	1.38	0.46
1,2,4-TCB	806.71	159.83	48.85	129.54	40.92
1,2,3-TCB	173.99	40.56	15.87	37.08	12.37
PCB	2.25	0.52	0.28	27.86	
a-HCH	56.91	9.68	145.52	751.81	9.05
b-HCH	116.25	91.61	91.90	147.35	21.37
g-HCH	89.39	7.24	358.50	2398.83	30.87
d-HCH	<0,02	<0,02	209.00	2056.49	53.39
e-HCH	8.38	2.44	91.84	649.35	14.52

Tabla D.9: Concentración en la fase líquida ($\mu\text{g/l}$) de los compuestos organoclorados analizados en el experimento G18-gh-75 de la Tanda 2.

	G18-gh-75							
	01-jun	04-jun	07-jun	09-jun	11-jun nuevo cátodo	11-jun nuevo ánodo	14-jun	17-jun
CB	28.32	51.80	66.36	42.46	59.25	53.04	38.29	204.67
1,3-DCB	1.34	1.15	3.40	1.19	3.57	2.62	1.18	15.34
1,4-DCB	6.90	8.33	25.44	6.25	38.23	42.70	6.96	124.03
1,2-DCB	14.27	17.39	34.05	13.09	22.37	23.96	12.77	142.58
1,3,5-TCB	0.12	<0,1	0.31	<0,1	0.34	0.13	<0,1	2.02
1,2,4-TCB	12.07	11.30	32.92	13.80	39.00	14.15	15.90	237.57
1,2,3-TCB	3.08	2.58	9.30	2.04	8.07	7.06	2.49	64.69
PCB	0.53	0.14	0.65	0.11	0.65	0.9	0.10	2.61
a-HCH	0.06	0.02	0.02	0.05	0.16	56.67	0.08	0.11
b-HCH	19.45	19.31	21.52	23.96	31.84	37.82	44.84	70.05
g-HCH	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	148.60	<0,02	<0,02
d-HCH	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	167.20	<0,02	<0,02
e-HCH	0.70	0.43	0.27	0.42	3.82	68.06	0.74	0.76

TANDA 1:

Tabla 10: Concentración en la fase líquida ($\mu\text{g/l}$) de los compuestos organoclorados analizados en el experimento no electrorremediado P20 en los días en los que se ha podido extraer líquido.

	P20							
	13-mar	15-mar	16-mar	17-mar	19-mar	20-mar	22-mar	25-mar
CB	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2
1,3-DCB	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2
1,4-DCB	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	91.64
1,2-DCB	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2
1,3,5-TCB	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2
1,2,4-TCB	<79,2	273.27	247.77	210.50	322.58	279.06	288.67	<79,2
1,2,3-TCB	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2
Fenol	83.80	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	110.97	---
2-Clorofenol	191.18	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	---
3-Clorofenol	891.43	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	---
4-Clorofenol	143.21	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	---
2,6-Diclorofenol	15.06	4.83	4.75	4.59	5.88	4.95	4.62	---
2,4-Diclorofenol	324.83	80.68	58.07	37.44	117.08	33.69	27.96	---
2,4,6-Triclorofenol	269.98	300.62	357.99	291.54	331.76	358.36	306.14	---
2,3,5,6-Tetraclorofenol	9.53	9.54	9.75	9.50	9.65	9.59	9.41	---
2,3,4,6-Tetraclorofenol	31.03	29.73	35.37	25.61	26.64	28.78	21.23	---
2,3,4,5-Tetraclorofenol	15.49	21.39	28.32	17.71	21.25	23.27	18.11	---
TetraCBs_A	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	128.02
TetraCBs_B	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	156.86
Pentaclorofenol	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	---
PCB	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2
PentaCXa	<79,2	141.93	147.71	115.50	124.64	134.87	104.83	121.30
PentaCXb	182.84	222.28	230.21	179.44	265.34	243.06	224.78	327.86
PentaCXc	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2
PentaCXd	<79,2	117.88	93.46	85.73	114.33	121.52	95.38	178.52
PentaCXe	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2
HexaCXa	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2
HexaCXb	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2
HexaCXc	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2
HexaCXd	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2
HeptaCH1	<79,2	558.17	765.31	497.11	470.56	789.27	562.98	1506.13
HeptaCH2	<79,2	352.20	573.64	267.26	296.39	397.56	278.07	644.14
HeptaCH3	154.51	450.38	615.69	424.56	458.47	582.94	504.20	783.64
a-HCH	382.62	1133.45	1124.51	987.61	1183.30	1335.44	1108.91	2017.88
b-HCH	<79,2	89.41	100.13	86.17	100.07	106.63	98.22	131.26
g-HCH	2179.69	3807.35	4224.65	3214.58	4219.02	4652.74	4098.20	7062.78
d-HCH	4776.03	5809.83	6847.65	5439.78	6579.12	7004.70	6548.29	8932.82
e-HCH	1644.73	1936.17	2139.66	1966.43	2215.53	2327.19	2253.14	2698.35

Tabla 11: Concentración en la fase líquida ($\mu\text{g/l}$) de los compuestos organoclorados analizados en el experimento P20-gm-100 para los días en los que se han extraído líquido.

	P20-gm-100												
	11-mar	12-mar	13-mar	14-mar	15-mar	16-mar	17-mar	19-mar	20-mar	21-mar	22-mar	23-mar	
CB	502.95	402.47	371.88	710.22	229.01	401.63	<79,2	474.15	253.77	678.91	865.70	<79,2	
1,3-DCB	174.02	<79,2	<79,2	360.06	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	
1,4-DCB	650.98	174.30	151.46	1228.39	163.52	157.60	137.38	445.30	280.92	472.15	512.86	105.45	
1,2-DCB	210.53	187.71	167.33	493.60	198.51	161.12	172.84	518.30	323.06	511.97	600.29	135.60	
1,3,5-TCB	<79,18	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	
1,2,4-TCB	<79,18	<79,2	<79,2	147.57	122.03	<79,2	161.71	386.84	207.77	270.97	389.82	89.13	
1,2,3-TCB	<79,18	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	213.98	101.53	155.08	197.96	<79,2	
Fenol	75.47	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	280.83	341.35	338.75	290.33	520.44	385.87	---	
2-Clorofenol	17.28	<0,1	<0,1	<0,1	27.92	48.48	113.52	108.53	69.29	137.92	90.18	---	
3-Clorofenol	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	136.62	905.13	536.33	764.25	486.46	939.65	674.38	---	
4-Clorofenol	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	119.21	107.05	179.02	106.38	234.60	152.78	---	
2,6-Diclorofenol	11.25	4.94	4.58	6.47	19.75	10.82	16.62	22.85	10.04	20.80	16.78	---	
2,4-Diclorofenol	26.50	18.13	13.74	20.15	143.51	138.82	188.28	228.82	71.29	308.68	175.05	---	
2,4,6-Triclorofenol	<0,1	3.83	6.88	4.47	177.60	251.54	127.07	263.74	133.97	687.33	270.37	---	
2,3,5,6-Tetraclorofenol	8.31	8.58	8.31	8.68	11.67	12.57	9.30	9.43	8.67	10.18	9.45	---	
2,3,4,6-Tetraclorofenol	0.96	1.63	1.97	1.57	55.94	82.99	34.99	51.43	16.84	71.80	46.10	---	
2,3,4,5-Tetraclorofenol	27.53	20.27	19.82	16.18	39.10	47.79	76.31	54.04	13.38	10.78	34.47	---	
TetraCBs_A	<79,18	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	102.45	207.27	114.63	123.89	205.28	<79,2	
TetraCBs_B	<79,18	<79,2	<79,2	91.02	147.45	<79,2	127.82	239.44	141.15	128.33	290.40	<79,2	
Pentaclorofenol	371.23	231.07	91.30	39.10	207.61	2.25	167.73	123.85	37.83	<0,1	107.28	---	
PCB	<79,18	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	
PentaCXa	395.90	82.88	<79,2	155.14	233.09	86.11	223.07	454.79	151.96	209.14	498.55	<79,2	
PentaCXb	147.99	185.65	143.31	140.32	398.72	151.31	331.94	789.19	212.87	185.43	766.67	<79,2	
PentaCXc	<79,18	136.26	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	
PentaCXd	<79,18	87.91	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	
PentaCXe	<79,18	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	
HexaCXa	<79,18	<79,2	<79,2	<79,2	142.42	<79,2	<79,2	101.92	<79,2	<79,2	212.32	<79,2	
HexaCXb	<79,18	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	
HexaCXc	<79,18	<79,2	<79,2	<79,2	93.82	<79,2	138.36	88.14	<79,2	<79,2	109.67	<79,2	
HexaCXd	<79,18	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	
HeptaCH1	167.37	269.20	390.21	107.93	314.25	585.62	759.76	352.06	115.03	<79,2	363.41	<79,2	
HeptaCH2	134.49	241.81	397.68	87.29	248.59	438.42	541.86	274.28	100.63	<79,2	329.38	<79,2	
HeptaCH3	195.50	329.82	392.15	81.04	229.63	383.26	359.58	197.14	<79,2	<79,2	238.80	<79,2	
a-HCH	812.73	1014.54	968.44	657.23	1294.56	1012.96	1196.91	1346.23	771.11	702.10	1550.02	565.88	
b-HCH	83.19	94.74	83.52	<79,2	87.79	86.23	105.04	122.40	82.60	107.37	144.29	133.40	
g-HCH	3,218.60	4087.87	3909.30	2190.92	4275.37	3778.99	4125.75	4089.34	2260.59	1865.99	4626.04	2904.60	
d-HCH	5,079.62	5684.54	4141.64	1501.51	3295.69	3842.43	2845.48	2146.64	1124.01	234.42	2504.24	459.39	
e-HCH	1,399.73	1564.27	1169.29	583.21	984.80	1014.11	924.35	831.45	540.42	359.34	888.54	583.08	

Tabla 12: Concentración en la fase líquida ($\mu\text{g/l}$) de los compuestos organoclorados analizados en el experimento P20-am-100 para los días en los que se han extraído líquido.

	P20-am-100														
	11-mar	12-mar	13-mar	14-mar	15-mar	16-mar	17-mar	18-mar	19-mar	20-mar	21-mar	22-mar	23-mar	24-mar	25-mar
CB	<79,18	<79,2	373.23	462.35	274.62	377.46	660.14	723.13	<79,2	337.76	742.79	1171.57	788.22	423.14	460.22
1,3-DCB	<79,18	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	116.62	120.85	<79,2	<79,2	93.38	207.73	83.03	<79,2	<79,2	
1,4-DCB	<79,18	<79,2	<79,2	279.07	160.36	276.82	500.49	602.28	166.70	192.84	404.38	1030.86	464.24	323.33	402.71
1,2-DCB	131.13	142.54	160.06	472.71	279.31	463.26	889.07	903.39	285.52	364.59	823.49	1421.96	714.72	538.10	593.33
1,3,5-TCB	<79,18	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2
1,2,4-TCB	266.19	90.95	<79,2	346.18	371.11	862.78	2178.93	1794.55	554.38	478.61	1407.00	1714.18	689.74	566.53	604.92
1,2,3-TCB	<79,18	<79,2	<79,2	147.03	111.08	272.14	551.07	480.76	192.71	126.87	391.11	550.86	313.12	272.88	292.35
Fenol	305.25	378.57	661.57	445.07	569.26	601.46	662.09	765.82	1041.03	429.03	423.19	409.97	598.14	543.02	604.77
2-Clorofenol	258.44	248.15	274.18	132.33	182.76	251.60	287.01	378.37	379.04	186.37	205.46	208.15	212.63	338.30	309.98
3-Clorofenol	1528.60	1591.61	2332.74	1128.32	1748.04	1844.43	1532.25	2357.57	1721.24	928.05	1022.77	948.18	799.53	768.67	634.77
4-Clorofenol	292.51	371.99	473.67	284.75	396.74	440.15	385.93	487.50	472.15	190.79	273.90	229.46	216.77	178.50	158.52
2,6-Diclorofenol	57.68	35.80	36.69	22.42	32.25	38.20	35.75	43.33	37.98	22.76	30.87	34.11	27.42	30.80	23.95
2,4-Diclorofenol	1552.99	1591.36	1277.03	366.80	699.43	779.20	761.81	995.20	601.95	384.70	431.97	530.61	311.89	420.04	252.88
2,4,6-Triclorofenol	475.67	820.82	1522.85	1163.97	1899.21	2488.01	1551.85	1532.29	702.51	890.28	781.28	916.25	623.93	656.61	415.74
2,3,5,6-Tetraclorofenol	9.99	10.62	10.55	9.51	10.76	11.61	10.34	10.64	9.47	9.55	9.77	9.75	9.33	9.60	1.51
2,3,4,6-Tetraclorofenol	52.89	117.00	140.27	99.15	166.78	201.94	140.33	112.37	47.18	93.39	79.85	87.61	63.06	70.73	49.41
2,3,4,5-Tetraclorofenol	23.82	36.74	28.45	11.03	18.16	18.10	14.66	15.77	11.50	11.66	11.00	12.30	10.34	15.27	9.44
TetraCBs_A	<79,18	<79,2	<79,2	96.37	<79,2	262.94	309.52	320.76	472.31	86.75	311.18	310.60	235.15	270.90	260.50
TetraCBs_B	<79,18	<79,2	<79,2	103.28	88.66	281.55	322.82	319.04	504.26	85.33	295.02	308.75	247.82	285.43	268.88
Pentaclorofenol	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
PCB	<79,18	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2
PentaCXa	<79,18	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	114.55	276.42	846.89	345.24	719.12	115.24	629.75	562.30	325.31
PentaCXb	<79,18	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	732.89	101.17	227.83	<79,2	420.18	609.55	288.03
PentaCXc	<79,18	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2
PentaCXd	<79,18	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2
PentaCXe	<79,18	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2
HexaCXa	<79,18	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2
HexaCXb	<79,18	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2
HexaCXc	<79,18	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2
HexaCXd	<79,18	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2
HeptaCH1	<79,18	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2
HeptaCH2	<79,18	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2
HeptaCH3	<79,18	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2
a-HCH	<79,18	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	894.92	96.85	187.70	<79,2	628.71	1366.3
b-HCH	104.69	133.42	156.93	101.87	154.90	143.23	163.35	164.00	182.69	182.94	165.04	137.08	147.95	197.10	124.66
g-HCH	<79,18	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	209.23	3294.40	218.20	658.50	<79,2	1924.48	3153.87
d-HCH	<79,18	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	232.93	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	163.05	<79,2
e-HCH	198.05	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	<79,2	362.78	90.57	<79,2	<79,2	215.04	398.98
															220.92

D.4 Concentración en fase sólida (lodos) y gaseosa (carbón activo) de los compuestos organoclorados

Tabla 13: Concentración (mg/kg) de cada compuesto (en amarillo claro o los 14 primeros corresponden a compuestos volátiles, los 5 siguientes compuestos en color amarillo intermedio son semivolátiles y los 19 últimos compuestos en amarillo más oscuro corresponden a compuestos no volátiles) analizados mediante cromatografía de gases en cada rodaja extraída de la capa superior A y la capa inferior B y en los dos tramos (inferior y superior) del depósito de carbón activo del experimento P20-am-100

P20-am-100	Concentración (mg/kg) de los compuestos organoclorados														Depósitos de Carbón		
	Inicial							CAPA A				CAPA B				Cátodo	
	Fe1-0	Fe1-A3*	Fe1-A4	Fe1-A5	Fe1-A6	Fe1-A7	Fe1-B1	Fe1-B2	Fe1-B3	Fe1-B4	Fe1-B5	Fe1-B6	Fe1-B7	CA-inf	CA-sup		
CB	85.832	102.890	119.635	152.796	118.390	90.322	60.626	90.403	67.996	70.717	108.240	153.364	64.719	11.666	1.960		
1,3-DCB	31.322	31.742	47.322	41.020	56.020	55.054	21.178	27.519	22.109	18.057	26.401	45.851	27.598	<0,342	0.162		
1,4-DCB	204.268	206.296	271.104	259.810	305.868	254.954	150.778	187.384	131.181	116.193	191.751	304.428	151.584	1.175	<0,162		
1,2-DCB	143.872	146.779	240.915	193.441	227.187	237.144	100.673	111.035	78.829	74.687	132.711	211.440	124.778	0.996	0.312		
1,3,5-TCB	17.064	14.767	21.270	20.145	26.574	38.302	11.314	14.174	15.101	10.690	13.869	18.809	13.120	<0,342	<0,162		
1,2,4-TCB	10.163	595.391	1023.347	746.314	899.471	1329.994	398.903	451.673	322.472	275.261	416.545	701.124	531.830	0.425	<0,162		
1,2,3-TCB	127.399	149.104	332.771	295.634	258.466	373.038	74.848	83.049	67.035	64.243	159.096	205.535	163.418	<0,342	<0,162		
FENOL	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0004	<0,0002	
2-CFENOL	0.987	3.776	3.386	2.430	2.960	<0,0003	1.603	1.867	1.877	1.916	2.067	2.825	1.848	<0,0004	<0,0002		
3-CFENOL	0.822	11.637	10.104	10.034	8.387	5.542	3.797	4.164	4.134	4.390	9.267	6.181	5.107	<0,0004	<0,0002		
4-CFENOL	0.903	2.353	1.227	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0002	0.669	0.761	<0,0002	1.387	<0,0002	0.954	<0,0004	<0,0002		
2,6-DCFENOL	0.471	1.800	1.938	2.348	2.116	2.902	1.231	1.226	0.896	0.917	0.948	1.731	1.126	0.353	0.157		
2,4-DCFENOL	2.143	9.703	10.253	11.031	11.306	13.659	5.868	6.035	5.212	5.728	6.279	8.291	6.631	0.455	0.229		
2,4,6-TCFENOL	0.304	1.829	1.084	4.305	3.676	5.523	2.015	2.126	2.270	3.701	2.170	3.130	2.813	0.108	0.049		
2,3,5,6-TetraCFENOL	0.107	0.091	0.147	0.185	0.131	0.134	0.072	0.060	0.072	0.068	0.073	0.065	0.006	<0,0004	<0,0002		
2,3,4,6-TetraCFENOL	0.018	0.583	0.391	1.062	1.068	1.357	0.448	0.471	0.623	0.632	0.543	0.606	0.327	<0,0004	<0,0002		
2,3,4,5-TetraCFENOL	1.215	3.544	4.384	3.848	0.643	0.694	1.208	1.345	1.610	1.956	2.524	<0,0002	0.336	<0,0004	<0,0002		
TetraCBs A	357.142	373.470	589.729	489.842	470.536	773.301	205.584	225.289	176.015	136.848	254.438	335.629	343.990	0.734	<0,162		
TetraCBs B	586.337	584.768	790.521	666.776	600.890	973.445	345.801	371.773	270.788	227.590	375.142	431.790	459.988	0.669	<0,162		
PCFENOL	3.535	14.665	6.302	9.083	<0,0003	<0,0003	18.955	14.323	13.380	11.442	7.404	<0,0002	<0,0002	<0,0004	<0,0002		
PCB	55.831	52.599	53.872	51.899	52.641	53.864	37.106	34.762	28.259	21.860	38.720	35.449	28.055	<0,342	<0,162		
PentaCXa	8.602	10.912	30.163	21.658	25.241	1.128	2.900	3.790	2.510	1.618	3.416	2.559	71.491	<0,342	<0,162		
PentaCXb	9.581	13.343	30.366	33.185	10.739	3.321	10.107	9.301	4.452	5.022	8.051	0.714	12.172	<0,342	<0,162		
PentaCXc	3.952	2.575	1.647	<0,250	<0,267	1.767	7.406	5.249	2.515	1.992	0.933	<0,123	0.417	<0,342	<0,162		
PentaCXd	4.974	3.855	3.954	6.089	<0,267	0.415	6.286	5.497	2.507	2.499	2.070	<0,123	2.037	<0,342	<0,162		
PentaCXe	1.277	1.175	1.487	<0,250	<0,267	<0,278	0.794	0.615	<0,178	<0,144	<0,127	<0,123	0.214	<0,342	<0,162		
HexaCXa	3.218	5.406	12.281	6.333	<0,267	0.618	0.669	0.956	0.699	0.574	0.829	0.743	0.254	<0,342	<0,162		
HexaCXb	1.160	1.043	0.954	<0,250	<0,267	1.643	<0,128	0.911	0.902	<0,144	0.323	0.249	0.323	<0,342	<0,162		
HexaCXc	3.761	10.793	9.402	<0,250	<0,267	0.565	1.616	3.196	3.411	2.899	0.637	0.366	0.383	<0,342	<0,162		
HexaCXd	0.312	<0,175	0.211	<0,250	<0,267	1.820	<0,128	<0,139	<0,178	0.144	<0,127	<0,123	1.103	<0,342	<0,162		
HeptaCH1	107.308	63.121	20.369	<0,250	<0,267	<0,278	51.903	46.909	28.385	15.029	1.801	0.436	<0,137	<0,342	<0,162		
HeptaCH2	44.394	31.415	20.357	3.022	<0,267	<0,278	20.851	18.426	10.049	6.898	2.396	<0,123	<0,137	<0,342	<0,162		
HeptaCH3	35.796	19.318	10.145	3.462	2.018	0.489	19.125	16.381	9.820	7.870	4.676	<0,123	<0,137	<0,342	<0,162		
alpha-HCH	1682.216	800.910	715.610	543.713	58.934	0.687	480.521	563.988	365.305	282.952	331.858	4.338	17.344	<0,342	<0,162		
betaHCH	163.986	58.609	57.253	44.853	29.362	31.557	24.996	33.192	25.170	17.028	25.851	26.989	21.239	<0,342	<0,162		
gamma HCH	1782.587	1181.010	1347.184	1024.823	256.851	0.670	938.501	1002.709	575.257	528.842	679.118	19.554	80.137	<0,342	<0,162		
delta-HCH	852.443	623.690	310.542	183.084	<0,267	0.526	603.547	542.803	391.238	308.297	186.123	<0,123	0.451	<0,342	<0,162		
epsilon-HCH	23.011	18.889	15.684	14.152	4.870	1.356	16.120	14.026	10.419	9.098	10.238	0.798	10.427	<0,342	<0,162		

Tabla 14: Concentración (mg/kg) de cada compuesto (en amarillo claro o los 14 primeros corresponden a compuestos volátiles, los 5 siguientes compuestos en color amarillo intermedio son semivolátiles y los 19 últimos compuestos en amarillo más oscuro corresponden a compuestos no volátiles) analizados mediante cromatografía de gases en cada rodaja extraída de la capa superior A y la capa inferior B y en los dos tramos (inferior y superior) del depósito de carbón activo del experimento P20-gm-100

P20-gm-100	Depósitos de Carbón																
	CAPA A							CAPA B									
	Inicial		Cátodo			Ánodo			Cátodo			Ánodo					
	C1-0	C1-A1	C1-A2	C1-A3	C1-A4	C1-A5	C1-A6	C1-A7	C1-B1	C1-B2	C1-B3	C1-B4	C1-B5	C1-B6	C1-B7	CA-C1	CA-C2
CB	64.620	16.614	20.713	34.461	23.782	13.257	27.868	19.242	31.455	48.494	30.254	65.654	58.460	46.079	68.928	3.385	2.041
1,3-DCB	27.068	12.898	10.249	23.031	11.971	8.031	10.880	10.826	15.779	33.397	37.006	34.891	26.833	23.275	37.814	0.251	0.214
1,4-DCB	197.496	58.806	65.753	123.437	81.856	58.495	98.712	80.113	110.180	331.687	203.066	203.164	171.774	139.716	240.333	<0,251	<0,214
1,2-DCB	129.236	41.289	52.567	114.124	70.799	43.125	76.225	58.807	78.777	233.692	162.656	174.176	140.865	138.064	204.534	<0,251	0.381
1,3,5-TCB	13.505	12.596	5.942	15.771	5.491	3.654	5.276	4.601	12.000	16.309	20.518	19.933	16.191	19.631	38.901	<0,251	<0,214
1,2,4-TCB	426.591	228.96	202.910	460.508	245.947	149.267	229.376	192.410	367.905	847.865	802.616	849.860	648.938	824.901	1258.100	<0,251	<0,214
1,2,3-TCB	63.985	44.019	76.894	114.614	74.842	65.122	95.696	82.791	87.335	320.898	194.012	245.734	189.708	206.614	331.036	<0,251	<0,214
FENOL	< 0,0002	<0,0005	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0004	<0,0002	<0,0002	<0,0005	<0,0004	<0,0002	<0,0004	<0,0003	<0,0003
2-CFENOL	1.418	4.129	2.615	2.611	4.509	3.044	3.227	2.182	5.990	2.845	2.595	8.815	7.344	3.148	<0,0004	<0,0003	<0,0003
3-CFENOL	0.740	7.679	4.087	5.256	3.836	3.679	4.567	4.153	14.061	15.007	8.261	7.406	9.490	13.334	8.802	<0,0003	<0,0003
4-CFENOL	< 0,0002	1.762	1.675	3.890	2.468	1.695	2.063	2.184	2.427	2.299	1.493	5.686	4.437	3.835	<0,0004	<0,0003	<0,0003
2,6-DCFENOL	0.465	1.697	0.768	1.246	0.898	0.999	0.898	0.876	1.794	1.277	1.194	2.422	1.915	1.525	2.187	0.257	0.209
2,4-DCFENOL	1.904	9.361	4.252	7.451	5.331	4.581	4.594	4.262	9.325	8.848	6.736	11.436	9.904	10.642	11.723	0.316	0.268
2,4,6-TCFENOL	0.239	6.855	1.384	2.513	2.826	1.509	1.931	1.547	6.593	3.434	2.918	5.357	5.419	4.500	4.983	0.079	0.064
2,3,5,6-TetraCFENOL	0.111	0.240	0.075	<0,0002	0.089	0.088	0.087	0.075	0.141	0.126	0.096	0.194	0.160	0.094	0.113	<0,0003	<0,0003
2,3,4,6-TetraCFENOL	0.019	2.248	0.675	0.820	0.784	0.822	0.671	0.644	1.415	0.737	0.765	1.530	0.762	0.897	1.270	<0,0003	<0,0003
2,3,4,5-TetraCFENOL	0.913	5.664	8.222	0.625	0.445	0.969	1.223	0.460	11.136	4.002	0.421	0.871	0.848	0.469	0.786	<0,0003	<0,0003
TetraCBs_A	279.533	188.789	140.544	240.394	219.751	176.168	190.115	188.535	213.864	701.685	445.117	654.271	532.882	551.530	777.315	<0,251	<0,214
TetraCBs_B	346.225	324.304	234.606	359.355	270.396	213.781	266.627	214.535	359.893	887.424	582.780	687.934	586.426	664.969	780.204	<0,251	<0,214
PCFENOL	3.585	23.046	10.727	2.151	<0,0002	1.638	4.832	0.434	20.921	11.996	0.467	<0,0005	<0,0004	<0,0002	<0,0004	<0,0003	<0,0003
PCB	38.418	52.565	28.811	29.004	22.806	21.532	27.283	18.757	49.470	72.263	56.771	56.136	47.787	37.683	58.146	<0,251	<0,214
PentaCXa	59.514	6.729	6.199	12.915	52.533	15.821	9.438	20.399	9.690	37.205	29.800	194.983	127.363	111.649	38.733	<0,251	<0,214
PentaCXb	37.411	6.317	7.386	12.278	31.651	16.952	14.034	25.176	9.064	56.335	15.933	62.581	75.027	19.460	6.163	<0,251	<0,214
PentaCXc	22.006	<0,429	0.790	1.261	0.642	1.154	0.779	0.987	2.254	0.954	2.392	1.076	1.639	0.605	0.813	<0,251	<0,214
PentaCXd	30.778	1.985	2.118	0.825	6.567	8.740	2.442	8.886	3.883	6.029	1.779	12.537	16.373	1.426	0.724	<0,251	<0,214
PentaCXe	10.234	<0,429	<0,164	<0,193	<0,178	<0,210	<0,158	<0,177	3.558	0.900	<0,169	0.468	0.467	0.238	0.384	<0,251	<0,214
HexaCXa	20.878	4.623	5.038	<0,193	1.678	6.565	1.023	4.335	5.990	12.388	1.221	1.403	2.151	0.401	0.953	<0,251	<0,214
HexaCXb	7.956	1.540	0.907	<0,193	0.313	0.361	<0,158	0.176	2.406	0.611	0.626	<0,363	0.706	0.419	1.035	<0,251	<0,214
HexaCXc	57.358	4.289	8.247	<0,193	0.495	1.985	<0,158	0.489	15.058	0.976	0.659	0.879	0.391	0.467	0.764	<0,251	<0,214
HexaCXd	1.506	<0,429	<0,164	<0,193	0.332	0.926	<0,158	0.829	<0,351	<0,161	<0,169	2.402	0.362	1.215	0.978	<0,251	<0,214
HeptaCH1	589.598	80.050	17.648	<0,193	0.253	3.156	<0,158	0.255	58.948	1.476	1.466	<0,363	<0,349	<0,188	<0,350	<0,251	<0,214
HeptaCH2	251.719	37.073	14.165	<0,193	0.624	7.201	<0,158	2.313	31.456	5.680	<0,169	<0,363	0.463	<0,188	<0,350	<0,251	<0,214
HeptaCH3	145.234	19.790	9.275	<0,193	1.180	7.317	0.710	4.079	18.796	5.024	3.183	<0,363	1.370	0.310	<0,350	<0,251	<0,214
alpha-HCH	413.050	898.894	329.611	61.563	66.018	134.813	227.036	102.179	523.902	594.781	88.260	104.573	142.039	9.692	0.629	<0,251	<0,214
betaHCH	25.733	89.241	23.078	24.938	16.995	17.180	17.995	15.346	46.627	43.122	37.080	37.161	34.351	27.429	33.187	<0,251	<0,214
gamma HCH	778.772	830.588	872.519	194.417	177.111	213.281	514.452	205.748	1010.187	1440.278	316.717	304.073	308.929	73.982	9.414	<0,251	<0,214
delta-HCH	558.579	565.142	304.403	11.089	12.901	42.082	64.861	34.964	553.946	334.170	5.942	3.911	19.844	1.251	<0,350	<0,251	<0,214
epsilon-HCH	83.509	17.478	10.330	6.090	17.791	17.541	6.030	18.317	14.536	19.512	5.863	31.643	36.426	14.497	5.087	<0,251	<0,214

Tabla 15: Concentración (mg/kg) de cada compuesto (en amarillo claro o los 14 primeros corresponden a compuestos volátiles, los 5 siguientes compuestos en color amarillo intermedio son semivolátiles y los 19 últimos compuestos en amarillo más oscuro corresponden a compuestos no volátiles) analizados mediante cromatografía de gases en las 5 rodajas extraídas del experimento no electrorremediado P20.

P20	Rodaja 1	Rodaja 2	Rodaja 3	Rodaja 4	Rodaja 5
CB	49.851	45.383	102.841	30.376	31.737
1,3-DCB	36.915	13.916	17.600	0.334	7.443
1,4-DCB	214.653	103.534	246.047	74.006	77.391
1,2-DCB	132.232	62.371	162.746	40.132	46.113
1,3,5-TCB	19.628	7.709	8.364	<0,334	6.556
1,2,4-TCB	369.127	166.504	432.467	119.952	106.366
1,2,3-TCB	59.054	32.468	68.876	35.606	24.412
FENOL	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0004	<0,0002
2-CFENOL	1.178	<0,0002	3.489	1.338	1.563
3-CFENOL	<0,0002	4.996	5.076	5.702	5.264
4-CFENOL	<0,0002	1.611	2.954	2.261	1.536
2,6-DCFENOL	0.759	1.054	1.515	0.882	0.739
2,4-DCFENOL	2.809	3.838	6.196	4.270	3.508
2,4,6-TCFENOL	0.365	1.416	1.610	1.704	1.548
2,3,5,6-TetraCFENOL	0.245	0.086	0.089	0.096	0.081
2,3,4,6-TetraCFENOL	0.042	0.568	0.527	0.922	0.584
2,3,4,5-TetraCFENOL	1.723	2.613	5.802	4.098	2.838
TetraCBs_A	246.583	77.321	172.847	93.506	72.041
TetraCBs_B	306.092	143.921	311.679	160.894	139.416
PCFENOL	3.531	15.635	23.088	9.084	8.835
PCB	37.636	14.886	31.017	<0,334	20.351
PentaCx a	47.409	<0,166	8.724	<0,334	<0,182
PentaCx b	29.122	5.733	20.997	4.868	5.255
PentaCx c	12.058	2.968	9.388	<0,334	2.550
PentaCx d	21.328	2.838	11.577	<0,334	2.486
PentaCx e	7.373	<0,166	2.741	<0,334	<0,182
HexaCx a	21.858	<0,166	2.937	<0,334	<0,182
HexaCx b	6.825	<0,166	1.080	<0,334	<0,182
HexaCx c	72.714	2.286	9.986	<0,334	1.977
HexaCx d	1.203	<0,166	<0,174	<0,334	<0,182
HeptaCH1	490.756	7.782	57.050	6.524	5.686
HeptaCH2	229.051	3.259	29.792	<0,334	3.161
HeptaCH3	132.717	6.397	21.627	4.341	6.868
alpha-HCH	328.506	213.795	536.026	311.729	246.953
betaHCH	24.157	16.302	28.837	<0,334	31.651
gamma HCH	621.694	359.560	1151.854	362.705	342.225
delta-HCH	497.397	270.363	728.961	208.930	230.314
epsilon-HCH	78.012	8.878	18.106	6.474	7.547

Tabla 16: Concentración (mg/kg) de cada compuesto (en amarillo claro o los 14 primeros corresponden a compuestos volátiles, los 5 siguientes compuestos en color amarillo intermedio son semivolátiles y los 19 últimos compuestos en amarillo más oscuro corresponden a compuestos no volátiles) analizados mediante cromatografía de gases en cada rodaja extraída de la capa superior A y la capa inferior B y en los dos tramos (inferior y superior) del depósito de carbón activo del experimento G18-gh-75.

G18-gh-75	Muestra inicial	CAPA A					CAPA B					Depósitos de carbón	
		JA-A1	JA-A2	JA-A3	JA-A4	JA-A5	JA-B1	JA-B2	JA-B3	JA-B4	JA-B5	Superior	Inferior
CB	290.14	46.84	62.12	37.11	58.54	27.89	75.91	56.97	30.18	77.62	43.92	<0,3	10.61
1,3-DCB	69.54	27.93	33.50	21.49	28.41	29.86	26.34	27.64	19.15	26.90	14.75	<0,3	<0,4
1,4-DCB	579.24	201.50	264.80	185.67	241.37	235.74	189.19	297.25	148.48	279.97	195.22	<0,3	<0,4
1,2-DCB	333.81	120.69	139.98	92.95	132.42	134.65	109.43	134.60	81.15	133.09	115.03	<0,3	<0,4
1,3,5-TCB	41.57	<0,8	23.35	13.72	15.04	10.55	10.43	9.11	8.37	10.90	6.77	<0,3	<0,4
1,2,4-TCB	1381.20	982.82	692.67	406.41	533.83	461.46	362.07	418.74	291.78	407.99	370.79	<0,3	<0,4
1,2,3-TCB	234.62	178.38	130.55	86.54	159.41	164.74	98.85	109.15	63.37	99.26	139.88	<0,3	<0,4
FENOL	3.56	2.27	3.04	0.46	2.41	1.07	1.27	2.19	3.41	3.84	1.02	<0,001	<0,001
2-CFENOL	6.52	1.89	0.90	1.08	2.66	0.41	1.42	1.22	3.68	1.73	<0,001	<0,001	3.64
3-CFENOL	114.09	20.24	5.45	18.95	23.79	10.73	14.07	16.69	30.25	8.26	<0,001	<0,001	41.68
4-CFENOL	10.28	3.69	1.15	3.22	3.96	1.96	2.96	2.96	4.72	1.80	<0,001	<0,001	7.58
2,6-DCFENOL	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
2,4-DCFENOL	19.65	7.66	3.92	3.68	18.06	3.13	3.76	3.18	8.97	7.14	<0,001	<0,001	21.22
2,4,6-TCFENOL	15.59	14.99	9.42	7.56	46.48	7.81	10.45	4.59	13.50	29.04	<0,001	<0,001	39.50
2,3,5,6-TetraCFENOL	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
2,3,4,6-TetraCFENOL	1.06	1.42	1.20	0.95	4.39	1.16	0.95	0.47	1.50	2.91	<0,001	<0,001	2.54
2,3,4,5-TetraCFENOL	0.31	0.12	0.15	0.11	0.22	0.06	0.07	0.08	0.17	0.16	<0,001	<0,001	0.27
TetraCBs_A	1038.89	325.53	352.25	263.85	360.35	309.26	217.07	237.68	226.95	239.08	339.46	<0,3	<0,4
TetraCBs_B	1279.44	418.86	500.56	373.42	465.64	392.66	293.43	330.52	299.76	301.05	439.88	<0,3	<0,4
PCFENOL	0.01	0.03	0.04	0.02	0.03	0.03	0.02	0.01	0.03	0.04	<0,001	<0,001	0.02
PCB	128.57	53.64	64.59	48.02	54.19	61.95	37.77	40.69	44.12	37.76	60.10	<0,3	<0,4
PentaCXa	520.99	133.86	394.83	124.88	184.15	72.56	46.15	61.98	117.14	101.12	78.30	<0,3	<0,4
PentaCXb	575.06	14.30	44.28	44.53	47.47	34.60	1.69	8.51	74.39	58.28	47.04	<0,3	<0,4
PentaCXc	38.44	<0,8	0.82	1.03	2.80	<0,6	<0,6	1.23	2.13	2.42	4.62	<0,3	<0,4
PentaCXd	135.25	92.97	24.82	16.65	19.69	20.70	8.44	9.24	21.33	18.37	25.40	<0,3	<0,4
PentaCXe	14.38	<0,8	1.72	4.23	2.60	3.51	<0,6	2.95	2.82	2.30	4.13	<0,3	<0,4
HexaCXa	78.27	<0,8	2.85	2.55	11.67	11.17	<0,6	0.78	10.87	7.58	14.34	<0,3	<0,4
HexaCXb	4.00	<0,8	1.07	<0,6	<0,7	1.18	<0,6	0.44	<0,6	<0,6	1.18	<0,3	<0,4
HexaCXc	68.43	<0,8	1.84	2.22	2.33	2.79	0.77	1.06	3.29	3.46	10.00	<0,3	<0,4
HexaCXd	<0,6	<0,8	<0,7	<0,6	<0,7	<0,6	<0,6	0.44	<0,6	<0,6	<0,5	<0,3	<0,4
HeptaCH1	272.14	<0,8	<0,7	3.39	6.87	7.56	3.33	2.07	6.99	10.94	48.33	<0,3	<0,4
HeptaCH2	94.22	<0,8	<0,7	<0,6	6.09	5.58	<0,6	0.44	5.67	5.76	18.77	<0,3	<0,4
HeptaCH3	54.16	<0,8	<0,7	1.07	2.64	3.45	<0,6	0.44	2.66	<0,6	13.10	<0,3	<0,4
alpha-HCH	655.28	373.27	95.40	76.49	88.51	108.88	4.65	40.91	106.35	99.67	210.46	0.45	0.55
betaHCH	0.84	<0,8	<0,7	<0,6	<0,7	<0,6	<0,6	0.44	<0,6	<0,6	<0,5	<0,3	<0,4
gamma HCH	1001.91	50.95	232.33	83.99	161.18	135.51	12.51	53.64	152.45	125.19	224.29	0.87	1.07
delta-HCH	200.05	2.89	3.62	5.61	7.63	13.17	1.50	1.39	16.52	16.70	35.73	<0,3	<0,4
epsilon-HCH	119.43	3.23	9.21	9.63	17.78	15.72	0.49	5.05	22.93	16.10	26.79	<0,3	<0,4

Tabla 17: Concentración (mg/kg) de cada compuesto (en amarillo claro o los 14 primeros corresponden a compuestos volátiles, los 5 siguientes compuestos en color amarillo intermedio son semivolátiles y los 19 últimos compuestos en amarillo más oscuro corresponden a compuestos no volátiles) analizados mediante cromatografía de gases en cada rodaja extraída de la capa superior A y la capa inferior B y en los dos tramos (inferior y superior) del depósito de carbón activo del experimento G25-gm-100

G25-gm-100	Muestra inicial	CAPA A							CAPA B							Depósitos de carbón	
		Ánodo				Cátodo			Ánodo				Cátodo				
		JV-A1	JV-A2	JV-A3	JV-A4	JV-A5	JV-A6	JV-A7	JV-B1	JV-B2	JV-B3	JV-B4	JV-B5	JV-B6	JV-B7	Inferior	Superior
CB	143.89	7.40	59.63	49.00	75.56	151.67	84.36	98.60	124.33	97.41	116.20	82.82	68.58	91.96	103.25	1.26	1.24
1,3-DCB	55.24	26.16	27.12	16.51	41.63	44.10	43.36	60.30	43.68	51.32	61.52	44.65	37.27	58.48	72.84	<0,2	<0,1
1,4-DCB	301.61	151.50	221.24	232.82	319.62	337.31	288.55	407.23	313.17	401.32	512.74	327.93	243.85	361.21	489.31	<0,2	<0,1
1,2-DCB	207.68	115.00	126.75	156.06	181.25	193.46	179.68	251.54	194.54	231.93	302.26	186.24	150.68	216.48	306.53	<0,2	<0,1
1,3,5-TCB	22.82	10.19	11.52	12.58	15.11	13.60	14.63	5.33	12.95	16.80	21.94	12.39	16.75	22.71	41.42	<0,2	<0,1
1,2,4-TCB	828.55	446.17	453.96	550.26	677.87	582.82	679.74	1143.71	724.62	796.51	1051.75	691.56	537.57	886.16	1399.86	<0,2	<0,1
1,2,3-TCB	185.37	105.75	126.98	140.19	248.30	175.81	261.34	353.30	156.76	158.59	316.93	219.08	171.31	349.95	495.29	<0,2	<0,1
FENOL	5.18	2.60	9.75	5.38	2.55	2.90	1.96	3.83	10.33	14.07	10.85	2.64	3.61	4.19	6.08	0.01	<0,001
2-CFENOL	1.65	9.86	3.25	1.50	3.00	1.01	2.09	10.81	12.76	3.87	0.65	0.57	<0,001	<0,001	0.01	<0,001	0.50
3-CFENOL	28.81	120.01	39.73	34.69	79.85	12.36	14.82	111.31	152.94	91.78	14.20	21.17	18.70	10.36	<0,001	<0,001	3.52
4-CFENOL	2.47	18.85	6.42	4.52	9.48	1.78	5.06	21.39	22.59	12.92	2.60	3.84	3.52	3.02	<0,001	<0,001	1.16
2,6-DCFENOL	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0.39	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
2,4-DCFENOL	5.24	34.72	11.46	5.12	10.67	2.82	9.56	27.67	34.24	16.32	2.51	2.70	3.10	4.46	<0,001	<0,001	1.37
2,4,6-TCFENOL	5.08	43.37	12.11	6.72	11.17	3.74	11.33	48.45	57.45	26.89	5.61	<0,001	7.59	7.38	<0,001	<0,001	0.82
2,3,5,6-TetraCFENOL	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0.77	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
2,3,4,6-TetraCFENOL	0.41	2.75	0.92	0.60	0.90	0.40	0.98	2.29	2.57	1.80	0.99	0.65	0.68	0.66	<0,001	<0,001	0.13
2,3,4,5-TetraCFENOL	0.11	0.33	0.24	0.09	0.17	0.05	0.10	0.28	0.24	0.36	0.10	0.08	0.08	0.06	<0,001	<0,001	0.03
TetraCBs_A	813.42	435.27	404.98	460.97	552.00	416.92	571.62	645.14	499.56	512.93	830.56	420.85	388.48	649.17	892.30	<0,2	<0,1
TetraCBs_B	1022.86	629.12	589.00	602.26	692.28	577.23	707.94	878.57	779.04	706.90	1061.86	550.53	521.74	844.68	986.75	<0,2	<0,1
PCFENOL	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.03	0.02	0.01	0.02	0.04	0.02	0.02	0.02	<0,001	<0,001	0.01
PCB	108.81	97.93	92.00	94.02	86.83	77.63	80.34	102.94	114.13	113.06	153.11	68.34	68.41	93.04	114.09	<0,2	<0,1
PentaCx _a	363.80	161.81	118.96	195.80	188.10	240.32	154.25	42.91	198.11	184.94	366.74	106.49	819.62	186.67	1.17	<0,2	<0,1
PentaCx _b	397.57	210.88	181.96	215.91	97.25	146.25	28.70	4.30	206.35	271.09	319.47	10.06	23.46	14.48	5.25	<0,2	<0,1
PentaCx _c	25.14	17.87	15.09	12.39	2.97	5.32	1.58	0.79	30.42	26.24	20.53	1.34	1.12	2.62	<0,8	<0,2	<0,1
PentaCx _d	104.66	62.50	49.23	54.60	45.42	71.34	19.13	12.69	70.05	66.74	81.89	17.60	20.44	30.17	<0,8	<0,2	<0,1
PentaCx _e	18.99	16.77	10.19	14.23	5.16	6.33	6.41	<0,7	22.44	16.37	21.35	1.16	<0,7	<0,6	<0,8	<0,2	<0,1
HexaCx _a	99.18	54.12	35.29	69.92	33.70	25.09	1.88	1.19	60.74	49.97	109.63	2.57	1.29	<0,6	<0,8	<0,2	<0,1
HexaCx _b	6.12	7.89	3.88	4.34	0.89	1.73	0.75	1.12	11.48	7.45	1.07	0.79	0.72	<0,6	<0,8	<0,2	<0,1
HexaCx _c	105.52	118.53	51.54	90.00	11.40	12.22	1.88	1.47	120.15	99.44	105.02	1.80	2.18	<0,6	0.87	<0,2	<0,1
HexaCx _d	<0,3	<0,8	<0,8	1.22	<0,6	0.47	<0,6	1.53	1.14	<0,8	<0,8	<0,6	<0,7	<0,6	<0,8	<0,2	<0,1
HeptaCH ₁	429.58	809.11	254.54	295.40	21.03	22.63	5.09	1.65	1008.37	796.27	294.55	2.65	3.54	1.91	<0,8	<0,2	<0,1
HeptaCH ₂	173.61	263.67	81.67	140.74	27.69	21.38	1.11	403.18	204.76	145.91	1.23	1.54	1.58	7.92	<0,8	<0,2	<0,1
HeptaCH ₃	93.28	195.45	79.95	73.07	13.59	20.24	1.05	0.97	269.12	182.88	96.19	0.87	0.99	0.74	<0,8	<0,2	<0,1
alpha-HCH	602.84	747.56	488.07	461.74	280.86	541.72	80.35	1.56	871.04	753.86	679.07	82.12	80.83	48.90	2.38	0.21	0.16
betaHCH	0.85	1.14	0.83	<0,7	0.75	1.36	<0,6	0.92	1.39	1.12	1.17	0.92	0.90	0.98	<0,8	<0,2	<0,1
gamma HCH	1028.18	1283.30	869.47	885.12	479.73	817.58	146.21	8.13	1624.01	1423.57	1444.00	74.04	1214.48	148.42	<0,8	0.40	0.31
delta-HCH	209.54	516.89	270.09	237.36	45.19	95.47	3.29	1.53	723.48	566.22	289.86	1.67	2.94	1.48	<0,8	0.33	<0,1
epsilon-HCH	128.50	183.59	111.52	106.34	43.43	65.66	11.00	2.51	241.76	200.40	144.52	4.72	10.92	6.33	<0,8	<0,2	<0,1

Tabla 18: Concentración de cada compuesto (en amarillo claro o los 14 primeros corresponden a compuestos volátiles, los 5 siguientes compuestos en color amarillo intermedio son semivolátiles y los 19 últimos compuestos en amarillo más oscuro corresponden a compuestos no volátiles) analizados mediante cromatografía de gases en cada rodaja extraída de la capa superior A y la capa inferior B y en los dos tramos (inferior y superior) del depósito de carbón activo del experimento G25-gm-200.

G25-gm-200	Muestra inicial	CAPA A							CAPA B								
		Ánodo				Cátodo			Ánodo				Cátodo			Depósito de carbón	
		JR-A1	JR-A2	JR-A3	JR-A4	JR-A5	JR-A6	JR-A7	JR-B1	JR-B2	JR-B3	JR-B4	JR-B5	JR-B6	JR-B7	Superior	Inferior
CB	127.31	15.62	7.77	36.65	33.72	55.39	46.92	42.26	19.65	19.55	25.30	20.39	67.17	19.66	44.40	1.35	1.51
1,3-DCB	58.68	22.77	10.37	18.90	17.60	29.84	33.15	27.13	12.44	14.49	18.00	13.25	25.45	12.17	19.91	<0,1	1.27
1,4-DCB	320.88	141.97	72.96	136.43	125.92	171.98	204.22	185.48	102.51	121.15	139.46	110.90	194.40	95.60	139.79	<0,1	<0,1
1,2-DCB	210.06	77.77	42.63	73.23	70.26	99.76	122.90	109.44	51.01	64.38	74.79	61.54	104.00	54.66	81.02	<0,1	<0,1
1,3,5-TCB	16.72	13.65	5.60	6.08	5.56	8.59	10.22	10.17	3.52	4.63	4.46	5.25	12.41	4.20	9.76	<0,1	<0,1
1,2,4-TCB	740.42	495.89	162.66	231.65	251.64	392.26	493.14	437.38	136.20	197.12	207.40	187.28	335.35	147.90	283.34	<0,1	<0,1
1,2,3-TCB	139.38	103.06	42.17	70.68	59.79	102.24	139.34	122.83	35.20	52.93	53.13	51.51	90.59	50.76	83.68	<0,1	<0,1
FENOL	2.75	2.07	1.87	1.94	0.75	1.18	1.47	0.47	1.31	2.29	1.43	0.62	0.47	0.62	0.64	0.01	0.01
2-CFENOL	1.14	1.85	2.18	0.53	1.38	2.26	0.50	2.37	3.39	0.92	0.28	0.24	0.40	0.64	<0,001	<0,001	0.00
3-CFENOL	12.15	19.66	18.07	3.27		16.14	1.60	12.49	23.08	13.17	1.73	0.82	1.51	2.25	<0,001	<0,001	<0,001
4-CFENOL	2.14	4.90	3.50	0.92	2.37	4.18	0.57	2.89	4.56	3.04	0.70	0.46	0.66	0.96	<0,001	<0,001	<0,001
2,6-DCFENOL	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
2,4-DCFENOL	3.63	5.45	4.66	1.39	3.67	7.00	1.29	6.85	6.70	2.16	0.63	0.83	1.00	1.95	<0,001	<0,001	<0,001
2,4,6-TCFENOL	8.18	3.77	2.82	1.68	4.34	7.31	1.59	3.72	9.83	1.43	0.95	1.04	1.30	2.10	<0,001	<0,001	<0,001
2,3,5,6-TetraCFENOL	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
2,3,4,6-TetraCFENOL	1.28	0.62	0.36	0.25	0.47	0.87	0.20	0.27	0.81	0.23	0.16	0.16	0.18	0.26	<0,001	<0,001	<0,001
2,3,4,5-TetraCFENOL	0.01	0.17	0.10	0.05	0.09	0.15	0.03	0.33	0.08	0.07	0.03	0.02	0.02	0.03	<0,001	<0,001	<0,001
TetraCBs_A	520.99	360.00	176.86	188.16	192.35	312.48	397.39	295.08	171.65	169.55	154.20	118.69	211.00	119.90	208.87	<0,1	<0,1
TetraCBs_B	664.90	493.83	233.38	268.73	280.26	440.25	521.01	404.74	255.30	265.25	220.02	184.70	308.25	167.06	284.06	<0,1	<0,1
PCFENOL	0.05	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	<0,001	<0,001	<0,001
PCB	86.41	70.59	52.04	41.21	55.93	63.79	68.26	53.43	42.59	37.25	38.67	29.11	46.81	27.68	40.85	<0,1	<0,1
PentaCx a	208.46	269.65	74.31	53.27	72.41	73.47	127.38	63.63	17.79	17.53	39.14	0.97	0.99	<0,6	<0,4	<0,1	<0,1
PentaCx b	274.62	69.61	61.33	19.69	40.85	52.87	74.18	15.64	29.51	3.15	20.88	0.78	2.07	<0,6	<0,4	<0,1	<0,1
PentaCx c	20.88	5.29	5.49	1.76	2.57	2.54	3.39	4.61	2.30	0.54	1.98	<0,5	<0,6	<0,6	<0,4	<0,1	<0,1
PentaCx d	94.34	34.52	22.55	11.76	16.12	33.07	32.25	4.28	3.23	1.10	8.37	<0,5	<0,6	<0,6	<0,4	<0,1	<0,1
PentaCx e	12.09	5.11	5.17	0.52	3.33	2.66	3.75	0.90	2.42	<0,4	1.43	0.60	<0,6	<0,6	<0,4	<0,1	<0,1
HexaCx a	51.32	13.06	13.26	0.61	5.39	10.09	17.05	<0,7	5.12	<0,4	1.41	<0,5	<0,6	<0,6	<0,4	<0,1	<0,1
HexaCx b	4.75	1.40	1.62	<0,5	1.03	<0,6	0.88	<0,7	<0,7	<0,4	0.73	<0,5	0.81	0.80	1.10	<0,1	<0,1
HexaCx c	71.29	6.61	5.92	0.95	3.42	1.42	2.02	1.40	2.84	1.06	2.05	<0,5	1.04	0.70	0.79	<0,1	<0,1
HexaCx d	<0,5	<0,7	<0,7	<0,5	<0,8	<0,6	<0,5	<0,7	<0,7	<0,4	<0,5	<0,5	<0,6	<0,6	<0,4	<0,1	<0,1
HeptaCH1	370.20	13.64	11.80	<0,5	5.58	3.20	3.63	2.26	3.77	1.49	2.03	1.45	1.99	1.73	1.49	<0,1	<0,1
HeptaCH2	126.83	9.88	1.12	<0,5	7.47	12.99	0.81	2.17	1.07	1.13	0.73	0.67	0.86	0.94	<0,4	<0,1	<0,1
HeptaCH3	81.03	9.04	8.40	<0,5	1.05	5.62	8.48	0.75	2.16	0.58	0.90	<0,5	0.69	<0,6	0.50	<0,1	<0,1
alpha-HCH	681.50	204.10	125.79	26.67	68.22	204.95	205.88	18.87	58.08	4.01	33.09	0.62	1.30	1.12	1.08	<0,1	<0,1
betaHCH	1.25	0.87	<0,7	<0,5	<0,8	0.97	0.87	<0,7	<0,7	<0,4	<0,5	<0,5	0.92	<0,6	<0,4	<0,1	<0,1
gamma HCH	789.83	514.25	184.99	65.10	176.08	183.33	485.31	41.65	63.72	8.54	53.00	1.34	1.71	1.51	1.24	0.33	0.30
delta-HCH	234.84	29.67	31.52	3.04	11.05	27.18	40.08	1.75	19.81	1.00	2.94	0.98	1.31	1.21	0.97	<0,1	<0,1
epsilon-HCH	113.12	24.50	27.05	5.81	14.23	22.16	35.88	4.73	18.27	1.30	9.83	<0,5	<0,6	<0,4	<0,1	<0,1	<0,1

