

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA
Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Tesis Doctoral



**Comportamiento de materiales reactivos en
barreras permeables para la retención de
contaminantes**

Autor: Ing. Daniel Alejandro Glatstein

Director: Dr. Ing. Franco M. Francisca

Marzo de 2014

Comportamiento de materiales reactivos en barreras permeables para la retención de contaminantes

por

Ing. Daniel Alejandro Glatstein

Dr. Ing. Franco M. Francisca

Director

COMISIÓN ASESORA

Dr. Ing. Franco M. Francisca

(Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales - UNC)

Dr. Osvaldo Cámara

(Facultad de Ciencias Químicas - UNC)

Dr. Ing. Marcelo Zeballos

(Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales - UNC)

Esta Tesis fue enviada a la Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales de la Universidad Nacional de Córdoba para cumplimentar los requerimientos de obtención del grado académico de Doctor en Ciencias de la Ingeniería.

Córdoba, Argentina
Marzo de 2014



ACTA DE EXAMENES

Libro: 00001

Acta: 02301

Hoja 01/01

LLAMADO: 1

07/03/2014

CATEDRA - MESA:

DI002 TESIS DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA

NUMERO	APELLIDO Y NOMBRE	DOCUMENTO	INGRESO	COND.	NOTA	FIRMA
31356336	GLATSTEIN, Daniel Alejandro	DNI: 31356336	2008	T	<u>Aprobado</u>	

RINALDI, VICTOR - MAINE, Ma Alejandra - AIASSA MARTINEZ, GONZALO MARTIN - ZEBALLOS, MARCELO

Observaciones:

Córdoba, ___/___/___-

Certifico que la/s firma/s que ha/n sido puesta/s en la presente Acta pertenece/n a: _____

*A mis abuelos,
A mis padres y hermanos,
A mi esposa*

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a Dios, por cada instante transcurrido y cada experiencia vivida, por la familia que me regaló y los amigos que puso a mi lado, por mostrarme el camino y permitirme recorrerlo.

Quisiera agradecer a mi esposa María por confiar en mí y apoyarme, por su amor y paciencia infinita. También a mis padres por incentivar me siempre y brindarme las armas para desandar mis rumbos, a mis abuelos y abuelas por enseñarme a “*honrar la vida*”, y a cada uno de mis familiares que me alentaron en este tiempo.

Le expreso mi profunda gratitud al Dr. Franco Francisca, mi director de tesis, por su guía y consejo a lo largo de este trabajo, por festejar en los mejores momentos y no dejarme flaquear en los más complicados. Su dedicación al trabajo y a la investigación ha sido un ejemplo que me permitieron crecer profesional y personalmente.

Quiero agradecer a los doctores Osvaldo Cámara y Marcelo Zeballos, quienes formaron parte de la comisión asesora de esta tesis doctoral, por los consejos ofrecidos, las preguntas planteadas y las dudas resueltas. También deseo agradecer a los miembros del tribunal evaluador, la Dra. Ma. Alejandra Maine y los doctores Gonzalo Aiassa y Víctor Rinaldi, por su tiempo dedicado y los comentarios que permitieron enriquecer el trabajo.

Deseo reconocer intensamente el apoyo brindado por los docentes de la Escuela de Ingeniería Química, en especial a Nancy Larrosa, Raquel Bazán y Eugenia Durand, quienes me abrieron las puertas de sus cátedras para poder dar mis primeros pasos en la investigación y la docencia. A los directores y docentes de los departamentos de Química Industrial y Aplicada, el Laboratorio de Geotecnia y el Laboratorio de Hidráulica, por los valiosos comentarios y el espacio y equipamiento proporcionado.

Quiero agradecer a Magalí Carro Pérez, Marcos Montoro, Pablo Nieva y Horacio Herrero, por sus consejos y compañía, por su ayuda desinteresada y, fundamentalmente, por su amistad. A todos mis amigos que conforman o conformaron el Grupo de Investigación en Medios Porosos y Aguas Subterránea, el Laboratorio de Geotecnia y el Laboratorio de Hidráulica

Finalmente, expreso mi agradecimiento a la Secretaría de Ciencia y Tecnología de la Universidad Nacional de Córdoba (SeCyT-UNC) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por las becas otorgadas que me permitieron dedicarme exclusivamente al desarrollo de la presente tesis. Expreso también mi gratitud a la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales y al Instituto Superior de Estudios Ambientales de la Universidad Nacional de Córdoba por facilitar el espacio adecuado para realizar este trabajo. Adicionalmente, quisiera reconocer al CONICET, SeCyT-UNC, FonCyT, MinCyT-Cba y a la Organización Techint, por el financiamiento de las investigaciones.

Córdoba, Argentina, Marzo de 2014.

Daniel Alejandro Glatstein

Comportamiento de materiales reactivos en barreras permeables para la retención de contaminantes

Resumen

Esta Tesis presenta un estudio de la interacción entre fluidos contaminantes y medios porosos a los fines de evaluar la capacidad de remediación de iones metálicos mediante una bentonita natural y un residuo de la industria siderúrgica. Se analiza la influencia de las características propias del fluido, como el pH y la fuerza iónica, así como también las propiedades del medio sólido en la remoción de metales en solución. Se evalúa el efecto de la actividad bacteriana en el comportamiento de barreras de baja conductividad hidráulica en el largo plazo mediante el permeado de soluciones de nutrientes, antibióticos y un lixiviado natural de un relleno sanitario. Se considera el acoplamiento del comportamiento mecánico (edométrico) e hidráulico de barreras de baja permeabilidad y se proponen nuevos parámetros a considerar en el diseño de las mismas. Los resultados obtenidos permiten concluir que los materiales ensayados poseen una elevada capacidad de remediar soluciones con cadmio, cobre y plomo, ya sea mediante mecanismos de adsorción (bentonita) o precipitación (escoria siderúrgica). Asimismo, el comportamiento hidráulico pudo ser modificado de acuerdo a los requerimientos de flujo, por lo que estos resultados, acoplados a los anteriores, permitieron el desarrollo y la calibración de modelos numéricos. Dichos modelos pueden orientarse tanto al diseño de barreras reactivas permeables para la remoción de contaminantes, como así también a barreras de baja conductividad hidráulica destinadas a la contención de líquidos contaminantes.

Behavior of reactive materials in permeable barriers for pollutants removal

Abstract

This Thesis presents a study on the interaction between contaminated fluids and porous media in order to assess the removal of metallic ions by a natural bentonite and an iron industry slag. The influence of fluid properties, such as pH and ionic strength, and the solid media are addressed. The effect of microbiological activity on the long term hydraulic conductivity of soil liners is evaluated through the permeation with nutrients, antibiotics and a natural landfill leachate. The coupling of mechanical and hydraulic behavior is considered, and new design parameters are proposed for low permeability earthen barriers. Obtained results allow concluding that tested materials possess a high remediation capacity of cadmium, copper and lead, either by adsorption (bentonite) or precipitation (steel slag). Additionally, the hydraulic behavior could be modified according to flow requirements, establishing that these results, coupled with the above mentioned, allowed the development and calibration of numeric models. Such models can be used in the design of permeable reactive barrier for pollutants removal, as well as optimizing the design of landfill liners for contaminant containment.

Comportamento de materiais reativos em barreiras permeáveis para remoção de contaminantes

Resumo

Esta pesquisa apresenta um estudo sobre a interação entre fluidos contaminantes e meios porosos, a fim de avaliar a capacidade de remediação de íons metálicos por uma bentonita natural e um resíduo da indústria de aço. Analisam-se as influências das características do fluido, tais como o pH e força iônica, bem como as propriedades do meio sólido na remoção de metais em solução. Avalia-se o efeito da atividade bacteriana no comportamento ao longo prazo de barreiras de baixas condutividades hidráulicas, através do permeado de soluções de nutrientes, antibióticos e um lixiviado natural de um aterro sanitário. Considera-se o acoplamento dos comportamentos mecânico e hidráulico nas barreiras de baixa permeabilidade e novos parâmetros são propostos para serem considerados na elaboração das mesmas. Os resultados obtidos indicam que os materiais testados têm uma alta capacidade para tratar soluções com cádmio, cobre e chumbo, seja por mecanismos de adsorção (bentonita) ou precipitação (escória de aciaria). Além disso, o comportamento hidráulico pode ser modificado de acordo com os requisitos de fluxo, de modo que estes resultados, juntamente com os precedentes, permitiram o desenvolvimento e calibração de modelos numéricos. Estes modelos podem ser orientados tanto para a concepção de barreiras reativas permeáveis para a remoção de contaminantes, bem como uma barreira de baixa condutividade hidráulica destinada à retenção dos líquidos perigosos.

Índice

Agradecimientos.....	iv
Resumen.....	v
Abstract.....	vi
Resumo.....	vii
Índice.....	viii

Capítulo 1: Introducción

1.1. Planteo del Problema.....	1
1.2. Objetivos del Estudio	5
1.3. Organización del Trabajo.....	7

Capítulo 2: Estado Actual del Conocimiento

2.1. Introducción.....	9
2.2. Contaminantes	10
2.2.1. Cadmio	11
2.2.2. Cobre.....	15
2.2.3. Plomo	18
2.2.4. Lixiviados / Rellenos sanitarios	21
2.3. Mecanismos de remediación	23
2.4. Desplazamiento de contaminantes en medios porosos	26
2.4.1. Interacción Fluido-Partícula	26
2.4.2. Flujo en medios porosos.....	40
2.5. Barreras de baja permeabilidad.....	52
2.5.1. Reglamentación	55
2.5.2. Influencia del contenido de arcillas.....	56
2.5.3. Influencia del tiempo y el fluido permeante	57
2.5.4. Consideraciones constructivas	60
2.6. Barreras reactivas permeables.....	64
2.6.1. Alternativas de diseño.....	65

2.6.2.	Formas de descontaminación.....	66
2.6.3.	Consideraciones de diseño	73
2.7.	Síntesis y conclusiones.....	75

Capítulo 3: Materiales y Métodos

3.1.	Introducción.....	77
3.2.	Materiales utilizados	78
3.2.1.	Fluidos ensayados	78
3.2.2.	Sólidos utilizados	81
3.3.	Procedimientos experimentales.....	99
3.3.1.	Ensayos de consolidación	99
3.3.2.	Determinación de carbonatos.....	101
3.3.3.	Determinación de metales	102
3.3.4.	Determinación de cargas eléctricas	103
3.3.5.	Conductividad hidráulica.....	104
3.3.6.	Cinética de remoción	108
3.3.7.	Remoción de metales en ensayos batch	109
3.4.	Síntesis y conclusiones	109

Capítulo 4: Transporte de masa en medios de baja conductividad hidráulica

4.1.	Introducción.....	112
4.2.	Resultados	113
4.2.1.	Potencial Zeta	114
4.2.2.	Ensayo de sedimentación.....	115
4.2.3.	Cinética de remediación	116
4.2.4.	Isotermas de remediación	119
4.3.	Análisis	122
4.4.	Conclusiones.....	140

Capítulo 5: Transporte de masa en medios de baja conductividad hidráulica

5.1.	Introducción.....	143
5.2.	Resultados	144
5.2.1.	Potencial Zeta	145
5.2.2.	Ensayo de precipitación.....	146
5.2.3.	Cinética de remediación	146
5.2.4.	Isotermas de remediación	149

5.3.	Análisis	152
5.4.	Conclusiones.....	164
Capítulo 6: Influencia de la actividad bacteriana en la conductividad hidráulica a largo plazo		
6.1.	Introducción.....	166
6.2.	Resultados experimentales	168
6.2.1.	Comportamiento hidráulico de muestras ensayadas con agua destilada	168
6.2.2.	Comportamiento hidráulico de muestras ensayadas con lixiviado natural y solución de nutrientes	170
6.2.3.	Influencia del fluido permeante en el comportamiento mecánico.....	176
6.3.	Análisis	178
6.3.1.	Posibles mecanismos de colmatación	178
6.3.2.	Influencia de la temperatura	181
6.3.3.	Influencia de la porosidad de las muestras	182
6.3.4.	Acoplamiento Biomecánico	183
6.4.	Discusión.....	185
6.5.	Conclusiones.....	191
Capítulo 7: Barrera Reactiva: Resultados Experimentales y Modelación Numérica		
7.1.	Introducción.....	193
7.2.	Modificación de la conductividad hidráulica	194
7.3.	Barreras reactivas permeables.....	200
7.4.	Barreras “inteligentes” acopladas.....	207
7.4.1.	Modelación.....	207
7.4.2.	Barreras con desempeños equivalentes	211
7.5.	Conclusiones.....	215
Capítulo 8: Conclusiones y Recomendaciones para Futuros Estudios		
8.1.	Conclusiones.....	217
8.2.	Recomendaciones para futuros estudios	222
Anexo I: Producción Científica y Tecnológica asociada a la Tesis.....		
Referencias.....		227

Capítulo 1

Introducción

1.1. Planteo del Problema

El agua es el compuesto químico de mayor distribución geográfica, es utilizado en la mayoría de los procesos industriales y resulta indispensable para la vida humana. Es también conocida por ser el “solvente universal”, ya que es capaz de disolver y transportar en su seno una amplia gama de compuestos. Sin embargo, las acciones humanas han incidido en la calidad del agua natural, de manera que actualmente se requieren nuevos y más complejos métodos para su potabilización o su adecuación para ser utilizada en procesos industriales.

El agua potable es conocida por ser un recurso escaso. Esto se contrapone con las estimaciones de la cantidad global de agua, que llegan a un volumen de 1.386.000.000 km³. Es conocido también que el 97% de esta cantidad se encuentra en los mares y océanos por lo que su potabilización requiere de técnicas sofisticadas, un elevado consumo de energía y genera un residuo de características tóxicas. Además, el 3% restante se encuentra distribuido en los casquetes polares (68,7%), agua subterránea (30,1%) y humedad ambiente y otros (0,9%), dejando sólo el 0,3% del agua dulce de manera superficial y de fácil acceso, lo que implica un volumen de 124.740 km³ (Shiklomanov, 1993). Si uno estima un consumo diario de 80 L por persona, podríamos estimar que la cantidad de agua superficial alcanzaría para dotar de agua potable a la población mundial durante un poco más de 600 años. Sin embargo existen dos puntos a remarcar: el primero es que alrededor de un 11% de la población mundial (800 millones de personas) y cerca de 6,8 millones de habitantes de la Argentina carecen de acceso a agua potable, mientras que por otro lado, entre el 60% y el 90% (según el país) de los recursos de agua dulce son destinados a la agricultura (OMS, 2010; INDEC, 2012; Banco Mundial, 2013). Esto indica que el problema no yace en la escasez del agua en sí, sino en la distribución y el uso de la misma.

Finalmente, debemos remarcar que además de la cantidad, el uso y la distribución del agua, la calidad de la misma es el parámetro fundamental para evaluar su utilización como fuente de agua potable, industrial o agrícola. De manera natural o antrópica,

distintas sustancias pueden llegar al agua, disminuyendo su calidad. Estas alteraciones negativas que se producen en el ambiente se conocen como contaminantes, y pueden dividirse en orgánicos, inorgánicos y biológicos. Los contaminantes orgánicos suelen dividirse en más densos que el agua o menos densos que la misma, frecuentemente conocidos por sus siglas en inglés como DNAPL (*dense non-aqueous phase liquid*) y LNAPL (*light non-aqueous phase liquid*); y en *persistentes* o *reactivos*, según puedan resistir o no la acción catalítica, química o microbiológica (Suthersan, 1997; Ritter, 1996). Los agentes biológicos que se encuentran en el agua pueden clasificarse como patógenos o inocuos, según su efecto en la salud humana, animal o vegetal. En todos los ecosistemas existen microorganismos que permiten regular el ciclo de nutrientes o promover la biodegradación de sustancias tóxicas sin que su presencia implique un daño al medio ambiente. Sin embargo, la proliferación de estos microorganismos sin control debido a cambios en el ambiente, puede promover también un deterioro en la calidad del agua.

Por su parte, las sustancias inorgánicas que se encuentran dispersas en el suelo, el agua o el aire, en concentraciones mayores a las permitidas por las regulaciones nacionales e internacionales son denominadas *contaminantes inorgánicos* o *compuestos tóxicos inorgánicos*. Dentro de esta categoría entran metales como el plomo (Pb), cadmio (Cd), cobre (Cu), cromo (Cr), zinc (Zn), níquel (Ni) y mercurio (Hg), metaloides como el arsénico (As) y el selenio (Se) o compuestos radioactivos como el uranio (U) (Ott, 2000).

Las fuentes de los contaminantes inorgánicos incluyen tanto las antrópicas como las naturales. Dentro de las primeras pueden mencionarse las pérdidas de tanques o tuberías subterráneas, los vertidos industriales accidentales o prácticas ingenieriles antiguas que consistían en la descarga directa al subsuelo. Por otro lado, dentro de las fuentes naturales se incluyen los procesos geoquímicos gobernados por la disolución de los minerales que se encuentran en el suelo o rocas, debido a su interacción con el agua en los acuíferos.

Los contaminantes inorgánicos tienen la particularidad de poder encontrarse en distintos estados químicos según las características del entorno (pH, potencial redox, presión de oxígeno). Debe realizarse un estudio minucioso sobre la especiación del compuesto en cada caso ya que la misma incide de manera directa en la movilidad, dispersión y toxicidad del compuesto. De esta manera es importante mencionar que el arsénico en su estado de oxidación +3 es mil veces más tóxico que el mismo compuesto con un estado de oxidación +5, o metales como el cadmio, cobre y plomo,

entre otros, precipitan y disminuyen su biodisponibilidad y transporte a medida que aumenta el pH, e incluso algunos vuelven a resolubilizarse si este parámetro llega a valores extremos.

Históricamente, los procesos industriales eran señalados como los principales responsables de la contaminación del ambiente, ya que las prácticas habituales consistían en aumentar el rendimiento de la producción sin importar el tipo o destino de los residuos. A partir de la década de 1960, debido a graves incidentes internacionales de salud causados por desechos industriales, la normativa fue adecuándose y volviéndose más estricta con respecto a la generación y disposición de los residuos industriales. Además, se comenzó a identificar, delimitar y, donde fuera posible, remediar los sitios históricamente contaminados. Un ejemplo de esto es la ley de Responsabilidad, Compensación y Recuperación Ambiental (CERCLA por sus siglas en inglés), conocida comúnmente como “*Superfund*” y decretada por el Congreso de Estados Unidos en el año 1980. Sin embargo, la reglamentación en los países en vías de desarrollo y, particularmente, en localidades más pequeñas, suele ser escasa, tener un cierto retraso en comparación a la reglamentación internacional y su control y cumplimiento no resulta tan estricto.

Por otro lado, la actividad humana urbana genera un impacto constante sobre el medio ambiente debido a la generación de residuos sólidos urbanos (RSU) que, de la misma manera que los desechos industriales, han sido dispuestos de manera incorrecta durante varias décadas. Además, si bien las reglamentaciones vigentes requieren técnicas que permitan contener de manera confiable los residuos generados, la implementación de dichas técnicas resulta de difícil aplicación en poblaciones pequeñas o con ciertos condicionamientos ambientales. A nivel global existen sólo algunos países que legislan sobre la minimización de los RSU que, planteada como parte de una estrategia de gestión en el cuidado del medio ambiente, debería ser la base de todo el tratamiento. Paradójicamente, esta etapa de minimización-reutilización-reciclado resulta mucho más simple de ser implementada en localidades pequeñas.

Las estrategias actuales de gestión de los RSU apuntan principalmente a su contención. Se han desarrollado a lo largo de los últimos años barreras compuestas de materiales plásticos y suelos, se estudió el transporte de los contaminantes en las barreras y se establecieron reglamentaciones orientadas a disminuir el impacto de los RSU sobre el ambiente, principalmente sobre el agua subterránea. Sin embargo, los impactos de las reacciones químicas y microbiológicas dentro de las barreras de

contención en el largo plazo no han sido estudiadas extensivamente (Liang *et al.*, 2000; Wilkin *et al.*, 2003), por lo que la modelización se efectúa con el estado inicial de la barrera, que rara vez representa el estado luego de 10 o 50 años de funcionamiento del relleno sanitario. Debido a la elevada carga orgánica de algunos fluidos contaminantes (e.g. lixiviado de rellenos sanitarios), el desarrollo microbiológico resulta de interés debido a la posibilidad de modificar el flujo o disminuir la carga contaminante.

Por último, el aumento de la población mundial, la mejora en los procesos de extracción e industrialización de materia prima, la ideología de consumo y obsolescencia programada de las empresas y la falta de políticas de gestión, llevan a un aumento en la presión ocasionada al ambiente y en la extracción de los recursos naturales renovables y no renovables. Esta extracción genera a su vez la exposición de minerales que originariamente se encontraban encapsulados y, si bien en algunos procesos no se agregan compuestos tóxicos, estos minerales quedan descubiertos a la acción del aire y el agua con su consiguiente lixiviación.

Un cambio a nivel global, relacionado con una mayor conciencia socioambiental, ha logrado que en las últimas décadas se desarrollen técnicas de remediación de los pasivos ambientales históricos y de los sitios actuales donde se producen derrames de compuestos tóxicos.

En particular, para el caso de los compuestos tóxicos inorgánicos, la técnica habitual utilizada corresponde al tratamiento *ex-situ*, es decir a la extracción del agua contaminada mediante bombeo o el suelo mediante excavación. A continuación se realiza el tratamiento específico en planta, siendo los más habituales la adsorción, precipitación y coagulación y, posteriormente, la relocalización del agua o suelo remediados (Cheremisinoff, 1998; FRTR, 1999; USDOA, 2001). En lugares donde las precipitaciones son bajas, el derrame no ha llegado a una napa subterránea o las características físico-químicas del medio inhiben la movilidad del contaminante, la técnica de estabilización/solidificación también es implementada de manera cotidiana (Suthersan, 1996; Environment Agency, 2004).

Según las características y la extensión de la zona contaminada, se encuentra en auge el desarrollo de técnicas de remediación *in-situ*, tanto activas (con el uso de energía externa) como pasivas (sin el uso de energía). Dentro de las primeras podemos nombrar la Vitriificación y la Remediación Electrocínética, mientras que dentro de las técnicas pasivas se encuentran la Atenuación Natural Monitoreada

(ANM) y las Barreras Reactivas Permeables (BRP) (Khan *et al.*, 2004; Sharma y Reddy, 2004).

Las BRP han sido desarrolladas e implementadas a escala piloto y en campo durante los últimos 20 años. Sin embargo, el estudio de las mismas es continuo debido a las diversas aplicaciones que pueden encontrarse para estas. Debido a su origen pasivo (el agua es tratada gracias a su flujo natural) y las distintas reacciones físicas y químicas que pueden desarrollarse en la barrera (adsorción, absorción, precipitación, cambio de especiación), las BRP pueden ser tan numerosas como contaminantes se traten y materiales reactivos sean utilizados para dicho tratamiento (Gavaskar, 1999; Thiruvengkatachari *et al.*, 2008).

En general, las barreras reactivas implementadas en campo utilizan sustratos específicos como el hierro cero-valente (ZVI, por sus siglas en inglés), el carbón activado granular (CAG) o la hidroxiapatita. Estos materiales se utilizan para obtener un cambio en la especiación del compuesto, la sorción del mismo o la precipitación por aumento del pH, aunque en general estos reactivos tienen un costo elevado o implican su extracción del terreno natural (Ott, 2000; USEPA, 2001; Naftz *et al.*, 2003). Se han desarrollado pruebas piloto para la utilización de minerales naturales como chips de madera o residuos orgánicos y, en menor medida, la utilización de residuos industriales (Lee *et al.*, 2004; Gilbert *et al.*, 2008).

A pesar del auge de los tratamientos *in-situ* y las BRP en la última década, poco se conoce del comportamiento a campo o en escala piloto de medios reactivos de bajo costo. Adicionalmente, en el caso de las barreras de contención, con un diseño y análisis de varias décadas, no existen estudios tendientes a la optimización del diseño con la utilización de nuevos materiales, ya sean sintéticos o residuales. Por las razones planteadas, resulta de interés en este momento realizar un análisis conjunto de las barreras de alta y baja permeabilidad.

1.2. Objetivos del Estudio

El objetivo de la presente Tesis es analizar el comportamiento físico, químico y mecánico de barreras de elevada y baja conductividad hidráulica frente al paso de ciertos contaminantes inorgánicos. Se busca optimizar la contención y/o remediación de contaminantes mixtos, basado en un estudio teórico y fundamentado en

comprobaciones empíricas y modelos numéricos. Se pretende lograr la reutilización del residuo industrial y una remediación de sitios contaminados a un menor costo.

Los objetivos específicos pueden resumirse de la siguiente manera:

1. Analizar el comportamiento mecánico e hidráulico en el largo plazo mediante ensayos de compresión confinada en condiciones edométricas, resistencia al corte y permeabilidad en condiciones de gradiente variable, de mezclas de limo y arcilla, de manera de establecer su factibilidad de uso como material de barrera de contención. De esta manera se evalúan experimentalmente cambios en las propiedades físicas, químicas y mecánicas de las muestras permeadas con sustancias contaminantes.
2. Establecer la significancia de las variables de diseño más relevantes de las barreras de suelo compactado, incluyendo el contenido de arcilla, fluidos de compactación y permeado y la presencia o ausencia de microorganismos dentro de los poros del suelo.
3. Identificar y cuantificar las contribuciones de reacciones biomedadas acopladas con mecanismos de adsorción que permitan aumentar la eficiencia de la remediación en sistemas de baja conductividad hidráulica.
4. Evaluar la aptitud de un material granular residual, generado en la producción del acero, como constituyente reactivo de la barrera para la remediación de metales pesados, en particular de cadmio, cobre y plomo. Se pretende identificar variables de diseño como la capacidad de remediación del material, pH y tiempo de retención óptimos.
5. Analizar el comportamiento de los sustratos investigados mediante modelos de transporte de masa que permitan predecir concentraciones y establecer la evolución de una determinada especie química en el espacio y en el tiempo.
6. Optimizar el diseño de las barreras permeables, de manera de lograr modelos numéricos eficientes que permitan por un lado controlar el flujo y por otro retener a los contaminantes. Esto permitiría desarrollar una barrera cuyas propiedades se modifiquen en función de los requerimientos específicos y de esta manera diseñar nuevas barreras “inteligentes” para la remediación y/o aislación de agua contaminada.

1.3. Organización del Trabajo

En el Capítulo 2 se presenta el estado actual de conocimientos relacionado a las diversas problemáticas y los distintos parámetros analizados en la presente Tesis. Se introduce a la problemática generada por la contaminación por metales pesados y residuos sólidos urbanos, desde su generación hasta su dispersión a nivel global, pasando por sus efectos en la salud. Se describen los mecanismos de interacción fluido-partícula y las distintas interacciones con el ambiente biológico que gobiernan el flujo a través de las barreras de baja y alta conductividad hidráulica. Finalmente, se resumen las distintas técnicas de remediación actuales y se presenta una revisión particular sobre la técnica de BRP seleccionada.

En el Capítulo 3 se describen los materiales granulares y los fluidos utilizados en el presente trabajo, junto con las propiedades más relevantes de los mismos. Se describen así las características particulares de los limos loésicos, la bentonita y la escoria siderúrgica analizada, explicitando los criterios que se ponderaron para su selección como materiales reactivos. Se detallan también los procedimientos utilizados para el análisis de los distintos parámetros y las baterías de ensayos realizados a los distintos materiales. Se detallan los ensayos de cinética y capacidad de remoción y las variables utilizadas con cada material. Así también se describen los ensayos de compresión confinada y permeabilidad orientados a evaluar el acoplamiento de los efectos mecánicos e hidráulica. Se presentan las normas seguidas en los ensayos dinámicos de flujo a través de barreras de baja conductividad hidráulica y de transporte de masa a través de barreras reactivas permeables.

En el Capítulo 4 se presentan los resultados relacionados con los mecanismos de remediación llevados a cabo por el material natural bentonita. Se presenta la variación de las cargas de las partículas con la fuerza iónica el pH y el impacto que estas variables tienen en la fábrica de los sistemas de partículas, relevante para la remediación de iones. Se analizan los resultados de ensayos tipo *batch* de cinética e isothermas de sorción y se analiza la capacidad de esta arcilla de promover la sorción a distintos valores de pH. La aplicación de modelos de cinética y capacidad de adsorción permiten identificar el tipo de mecanismo que se desarrolla entre el contaminante y la arcilla que compone una barrera de suelo.

En el Capítulo 5 se muestran y analizan los principales resultados de los ensayos de caracterización de la escoria siderúrgica como parte de un sistema de remediación de

metales pesados. Se presenta la influencia del pH y la fuerza iónica en el desarrollo de las cargas superficiales de las partículas sólidas, como así también en la especiación de metales pesados. Se evalúa la capacidad de remediación de las escorias a través de ensayos *batch* y su potencial uso como material reactivo mediante ensayos de lixiviación y de cinética. Se analiza el impacto en el ambiente que implica la utilización de este material en una barrera reactiva y las posibilidades de minimización de dicho impacto.

En el Capítulo 6 se presentan y discuten los principales resultados relacionados con el comportamiento hidráulico y mecánico a largo plazo de barreras de baja conductividad hidráulica. Se analiza la influencia de la humedad de compactación, la composición química del fluido permeante, el tipo y la cantidad de arcilla utilizada y el desarrollo de microorganismos dentro de la barrera. Se presentan los resultados de los ensayos de compresión confinada en condiciones edométricas y se discuten los cambios observados en la rigidez de las muestras luego del permealdo con distintos fluidos. Se modelan los resultados para identificar la implicancia de cada uno de estos parámetros sobre el comportamiento de una barrera de suelo compactado y se discute sobre la posibilidad de la modificación de las características hidráulicas de una barrera *in situ*.

El Capítulo 7 presenta modelos de transporte para barreras de baja y alta conductividad hidráulica, desarrollados a partir de los resultados previos. Se implementan métodos numéricos (diferencias finitas) y se propone el acoplamiento de distintas técnicas para un aumento en la remediación global y la recuperación de un sitio contaminado. Se analizan distintas configuraciones de barreras reactivas y se presentan las recomendaciones de diseño tanto para barreras de contención como barreras reactivas permeables, indicando los principales parámetros de control.

Finalmente, en el Capítulo 8 se remarcan los principales aportes generados por este trabajo y se presentan las recomendaciones para futuras investigaciones relacionadas con la temática analizada.

Capítulo 2

Estado actual del conocimiento

2.1. Introducción

El impacto producido en el ambiente por el hombre adquiere mayores magnitudes con el paso del tiempo. Desde la revolución industrial y con el aumento exponencial de la población mundial en los últimos 100 años, la explotación de los recursos naturales se ha convertido en materia de debate entre grupos que sostienen que la producción debe satisfacer todas las demandas de la sociedad sin importar el impacto, y otros que mantienen una postura más conservacionista, que defienden una mejor utilización de los recursos existentes y un mayor cuidado del medio ambiente. En la actualidad, la actividad antrópica impacta en el medio ambiente de dos maneras: liberando sustancias nocivas que se encuentran en forma natural en la corteza terrestre, o descargando contaminantes propios de cada proceso productivo.

Existen tres grupos de contaminantes más evaluados: uno se caracteriza por su volumen, donde se encuentran los residuos de minería, la contaminación por accidentes de la industria petrolífera o la contaminación producida por los residuos sólidos urbanos; un segundo grupo se identifica por su toxicidad, donde se encuentran metales pesados (cadmio, cobre, cromo, plomo, etc.) o metaloides (arsénico, selenio, telurio); y un tercer grupo diferenciado por su persistencia, donde además de los metales, encontramos el grupo de los *contaminantes orgánicos persistentes* (POP por sus siglas en inglés) (Ritter, 1996).

Sin embargo, debido a la presión de grupos conservacionistas y al mismo afán optimizador de las industrias, junto con el aumento de rigurosidad en las legislaciones mundiales, la mayoría de los procesos productivos tienden a disminuir el volumen y la toxicidad de sus desechos. Más aún, diversos grupos de investigación se enfocan en mecanismos de remediación para problemáticas actuales (curtiembres, minería, baterías) o sitios anteriormente contaminados (derrames de petróleo, enterramientos de basura, inyecciones de desechos líquidos en estratos profundos de suelo).

De esta forma, las técnicas de preservación del medio ambiente se han ido modificando y evolucionando, pasando por técnicas de enterramiento, rellenos sanitarios, incineración, extracción de suelos o aguas contaminadas y tratamiento

externos, hasta llegar a técnicas de tratamiento *in situ* (Suthersan, 1996; Chien *et al.*, 2006).

En el presente Capítulo se presenta un estado actual del conocimiento de los contaminantes analizados en esta tesis, incluyendo su generación, toxicidad y volumen. Se revisa asimismo la legislación ambiental más pertinente para cada caso. Se realiza una recopilación de los distintos mecanismos de remediación utilizados hasta la fecha, analizando su aplicabilidad para cada caso y haciendo énfasis en las fortalezas y problemas de cada método. A continuación se detallan los fenómenos de transporte de contaminantes en medios porosos, analizando las ecuaciones que los describen y revisando las propiedades más relevantes para su estudio. Finalmente, se presenta el estado actual del conocimiento de las dos opciones tecnológicas desarrolladas en esta tesis, las barreras de contención de baja conductividad hidráulica y las barreras reactivas permeables, haciendo énfasis en los mejores métodos aplicables a los contaminantes analizados.

2.2. Contaminantes

Los contaminantes se definen como perturbaciones que aparecen en el ambiente como resultado de actividades humanas y que implican un riesgo para su entorno (Moriarty, 1990). Estas perturbaciones pueden ser químicas (metales, compuestos orgánicos), físicas (material particulado, energía sonora o térmica), biológicas (bacterias, virus) o por radiaciones ionizantes.

Existen tres características que describen el impacto de los contaminantes: su *persistencia*, su *intensidad* o *concentración* y finalmente, para las sustancias químicas, su *especiación* (Kiely, 1999). La persistencia del contaminante influye en su impacto en el entorno. En el caso de los contaminantes químicos, se considera que los compuestos inorgánicos como los metales pesados no se degradan, mientras que los compuestos orgánicos presentan un amplio rango de persistencia, desde los herbicidas modernos o agentes tensoactivos con un tiempo de vida media relativamente corto, hasta compuestos organoclorados como los bifenilos policlorados (PCBs) o insecticidas prohibidos en la actualidad como el DDT, cuyo tiempo de vida media puede ser significativamente importante (WHO, 1989).

En cuanto a la intensidad de los contaminantes, cabe resaltar que existen muchos elementos o perturbaciones que son necesarias para el desarrollo de la vida, mientras que otros son totalmente perjudiciales. Dentro del primer grupo podemos nombrar la energía térmica, necesaria y tolerable dentro de un rango reducido, o elementos metálicos como el cobre o el cinc (conocidos, junto a otros, como micronutrientes); mientras que las radiaciones ionizantes o elementos como el plomo o el mercurio resultan perjudiciales en cualquier concentración.

Finalmente, la especiación de los compuestos químicos influye en su biodisponibilidad y toxicidad. En el caso de los metales pesados, muchos son absorbidos por los microorganismos si se encuentran en su forma metilada, es decir con grupos metilo (-CH₃) en su estructura. Por otro lado, muchos elementos cambian su toxicidad según su estado de oxidación, como el arsénico que es más tóxico en la forma As³⁺ que en la forma As⁵⁺, o el cromo que es altamente tóxico en su forma Cr⁶⁺, mientras que resulta necesario para la asimilación de azúcares en la forma Cr³⁺.

2.2.1. Cadmio

El cadmio (Cd) es un metal blanco azulino, divalente, blando, maleable y dúctil. A diferencia de otros metales, el cadmio es resistente a la corrosión, por lo que se utiliza como capa protectora. Las propiedades físicas más relevantes de este metal se listan en la Tabla 2.1 (Scoullou, 2001; Kirk-Othmer, 2006).

Tabla 2.1. Propiedades físicas del cadmio (Scoullou, 2001; Kirk-Othmer, 2006)

Propiedad	Valor	Propiedad	Valor
Peso atómico, u.m.a.	112,40	Presión de vapor, kPa a 382 °C	0,1013
Punto de fusión, °C	321	595 °C	10,13
Punto de ebullición, °C	767	767 °C	101,30
Radio covalente, pm	148	1° energía de ionización, kJ/mol	867,8
Coef. de difusión en agua, m ² /s	7,17x10 ⁻¹⁰	2° energía de ionización, kJ/mol	1631
Calor latente de fusión, kJ/mol	6,2	Tensión superficial, mN/m a 330 °C	564
Calor latente de vaporización, kJ/mol	99,7	420 °C	598
Calor específico, J/mol·K a 20 °C	25,9	450 °C	611
321-700 °C	29,7	Viscosidad, mPa·s a 340 °C	2,37
Resistividad eléctrica, μΩ·cm a 22 °C	7,27	400 °C	2,16
400 °C	34,1	500 °C	1,84
700 °C	35,8	600 °C	1,54
Conductividad eléctrica, % IACSb	25	Susceptibilidad magnética molar, cm ³ /mol	16
Densidad, kg/m ³ a 26 °C	8642	Dureza Brinell, kg/mm ²	23
330 °C (liq)	8020	Tensión a la tracción, MPa	71
600 °C	7720	Elongación, %	50
Cambio de volumen en fusión, % inc.	4,74	Coef de expansión lineal a 20 °C	0,313
Conductividad térmica, W/m·K a 273 K	98	Coeficiente de Poisson	0,33
373 K	95	Módulo de elasticidad, GPa	49,9
573 K	89	Módulo de corte, GPa	19,2

El Cd es considerado como uno de los elementos raros de la corteza terrestre, con una concentración promedio de 0,1 mg/kg, mientras que análisis en aguas marinas mostraron concentraciones en el rango de 0,05 a 1 ppb. Existen pocos minerales conocidos de cadmio, donde se destacan la greenockita (CdS) o la cadmoseita (CdSe), aunque los depósitos de interés comercial sólo se encuentran asociados a depósitos de sulfuro de cinc (blenda), sulfuro de plomo (galena) y sulfuro de cobre (covellita), por lo que se lo suele extraer como un subproducto de estas menas.

Existen dos tipos de emisiones de cadmio, la natural y la antrópica. Dentro de la primera encontramos las emanaciones volcánicas (cerca del 60% de las emisiones naturales), el desgaste por intemperismo de distintos suelos ricos en depósitos de los sulfuros mencionados, fosforitas, basaltos ricos en cinc o yacimientos de carbón; o aerosoles marinos. Las emisiones antropogénicas se deben principalmente a los procesos de extracción de los minerales antes mencionados, a la liberación accidental de cadmio en alguna de las industrias que lo utilizan, o en particular a la utilización del mismo como insecticida o fungicida. A la fecha, la producción anual aproximada es cercana a las 20000 toneladas, siendo China la principal productora, con más de un tercio de la cuota mundial (USGS, 2011a), como puede verse en la Figura 2.1.

Inicialmente cerca del 60% del cadmio se utilizaba como recubrimiento contra la corrosión del acero y el hierro, mientras que cerca de un cuarto de la producción se utilizaba como pigmentos. Debido al incremento en las legislaciones ambientales y de salud que aparecieron entre 1980 y 1990, el uso de cadmio como pigmento, recubrimiento anticorrosivo y aleaciones declinó de manera importante. En la actualidad, aproximadamente el 86% de la producción de cadmio se utiliza en la fabricación de las baterías recargables de Níquel-Cadmio. El resto de la producción queda distribuida entre recubrimientos anticorrosivos espaciales, pigmentos, semiconductores de celdas solares o aleaciones para controlar neutrones en reactores nucleares, entre otros.

Las fuentes potenciales de exposición, consisten en la inhalación de humos provenientes de la quema de carbón o petróleo, la incineración de residuos sólidos urbanos o las fundiciones de cinc, plomo o cobre. Además, el consumo de tabaco puede duplicar o triplicar la cantidad de cadmio en sangre frente a personas no fumadoras, y algunas comidas, generalmente aquellas con elevada aplicación de fertilizantes o peces, también son una fuente importante de exposición.

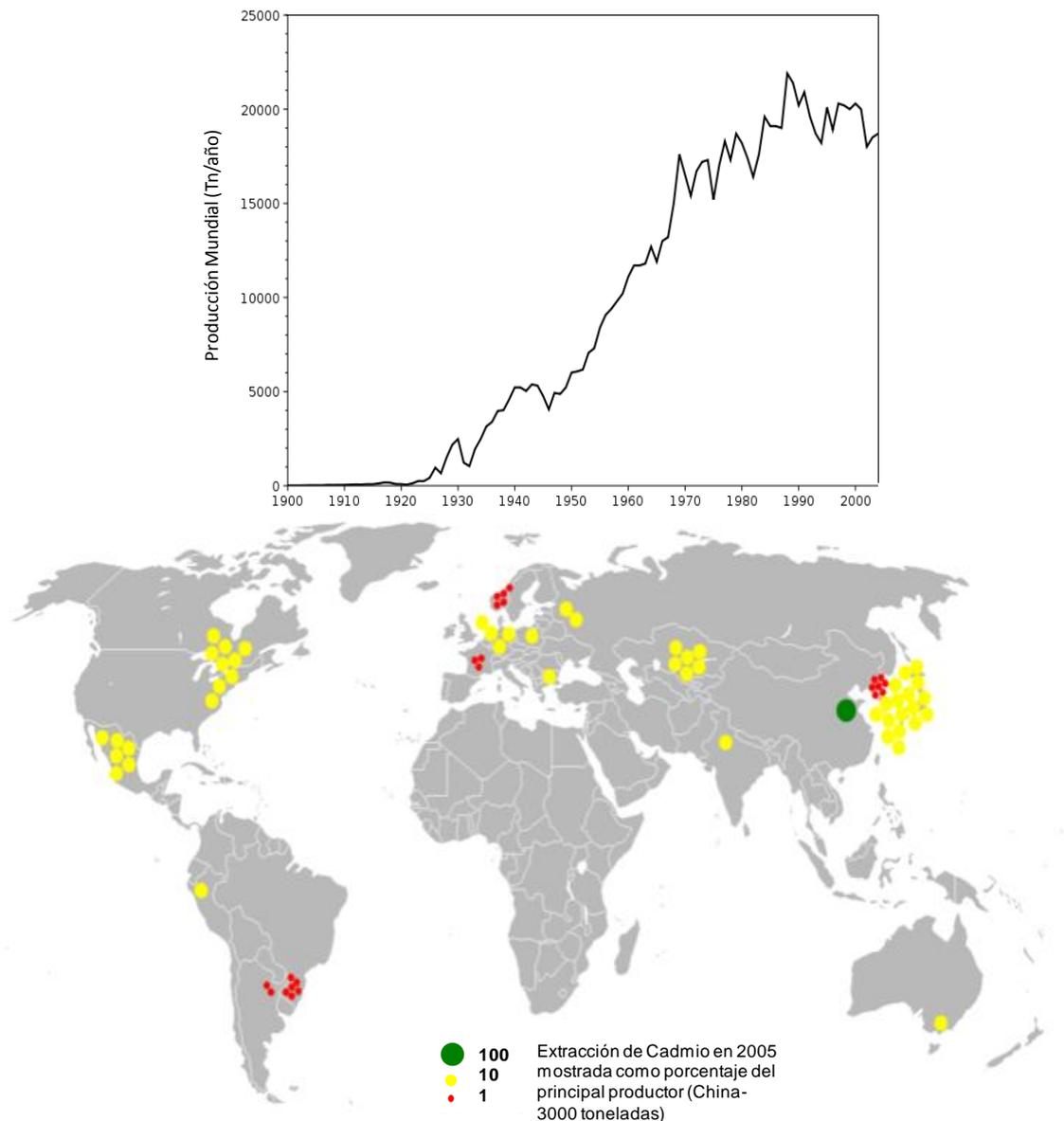


Figura 2.1: Producción mundial y distribución de las áreas de extracción de cadmio (USGS, 2011a; British Geological Survey, 2007).

Efectos en la salud

El cadmio no tiene ningún rol biológico conocido, resultando tóxico desde concentraciones muy bajas. Existen varios tipos de efectos asociados al cadmio, los agudos, los crónicos y los carcinogénicos.

Una inhalación aguda de elevados niveles de cadmio puede provocar irritación bronquial o pulmonar, resultando discapacidad pulmonar crónica. Por otro lado, los efectos crónicos incluyen enfisema, bronquiolitis, enfermedades renales y diversos problemas en el hígado, huesos, sangre, el sistema inmune o nervioso (ATSDR, 2008). La dosis de referencia (RfD) de cadmio en agua para consumo humano, bajo la

cual no se observan efectos adversos, es de 0,5 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{día}$, mientras que para ingesta es de 1 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{día}$ (IRIS, 2013a). Por su parte, la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA, por sus siglas en inglés) considera al cadmio como un carcinógeno probable, clasificándolo dentro del Grupo B1 (USEPA, 1986).

Legislación

La extracción y utilización de cadmio en varias industrias comenzó a regularse a fines de los '70, cuando Suecia prohibió su utilización como recubrimiento, pigmento y estabilizador químico, lo cual se fue expandiendo a la Comunidad Europea, donde hoy se encuentra restringido. A nivel mundial, los lineamientos de la Organización Mundial de la Salud (WHO, por sus siglas en inglés), permiten un máximo de 5 ng/m^3 para calidad de aire y 3 $\mu\text{g}/\text{L}$ en el caso del agua potable (WHO, 2000; WHO, 2011), mientras que la USEPA tiene como estándar nacional primario de calidad de agua potable un máximo de 5 $\mu\text{g}/\text{L}$ (GPO, 2010).

En Argentina, la Subsecretaría de Recursos Hídricos fija un límite de 3 $\mu\text{g}/\text{L}$ para fuentes de provisión para aguas de consumo humano, 5 $\mu\text{g}/\text{L}$ para la protección de la biota acuática marina o 0,46 $\mu\text{g}/\text{L}$ para la protección de la biota acuática en aguas dulces, entre otros límites. La Administración Nacional de Medicamentos, Alimentos y Tecnología Médica (ANMAT) indica un máximo de cadmio en el agua potable de 5 $\mu\text{g}/\text{L}$ (ANMAT, 2012).

Disposición y tratamiento

El tratamiento más utilizado involucra la precipitación del cadmio como hidróxido o sales básicas, lo cual es dependiente del pH. Una vez insolubilizado, el cadmio puede depositarse en rellenos sanitarios apropiados. Sin embargo esta técnica resulta controversial debido a que las condiciones ácidas que se presentan en los rellenos sanitarios pueden llevar a la solubilización del cadmio (Aucott, 2006).

Actualmente se encuentra en auge la recuperación pirometalúrgica o hidrometalúrgica del cadmio a partir de las baterías (Morrow, 2001), proceso mediante el cual también se obtienen el hierro y níquel que forman las baterías. Por su parte, los recubrimientos basados en cadmio pueden reciclarse mediante una fundición por arco eléctrico de la chatarra metálica que lo contiene. Sin embargo, aún con este incremento en la recuperación, se estima que el cadmio recuperado llega a ser apenas un 12% (USGS, 2011a).

2.2.2. Cobre

En estado puro es un material rojizo, con brillo metálico, maleable, dúctil, excelente conductor del calor y la electricidad y con elevada resistencia a la corrosión. Las principales propiedades físicas de este metal se resumen en la Tabla 2.2 (Kirk-Ohtmer, 2006).

Tabla 2.2. Propiedades Físicas del Cobre (Kirk-Ohtmer, 2006)

Propiedad	Valor	Propiedad	Valor
Peso atómico, u.m.a.	63,54	Conductividad térmica, W/(m·K)	394
Volumen atómico, cm ³ /mol	7,11	Resistividad eléctrica, μΩ/cm a 20 °C	1,673
Número másico de los isótopos estables (abundancia relativa, %)	63 (69,1) 65 (30,9)	Punto de fusión, °C	1083
Estados de oxidación	1, 2, 3	Calor de fusión, kJ/kg	212
E° Cu/Cu ⁺ , V	-0,52	Punto de ebullición, °C	2595
E° Cu/Cu ²⁺ , V	-0,337	Calor de vaporización, kJ/kg	7369
Densidad, kg/m ³	8,96x10 ³	Calor específico, J/(kg·°C) a 20 °C	384
Radio metálico, nm	0,1276	Coeficiente de expansión lineal a 20 °C	16,5x10 ⁻⁶
Radio covalente, nm	0,138	Tensión de rotura, Mpa	230
Electronegatividad	2,43	Módulo de rigidez, MPa	44000
1° energía de ionización, kJ/mol	745	Radio covalente, pm	138
2° energía de ionización, kJ/mol	1950	Emisividad a 100 °C	0,03
Coef. de difusión en agua, m ² /s	7,13 x10 ⁻¹⁰	Viscosidad, mPa·s a 1145 °C	3,41
Susceptibilidad magnética, cgs units/g a 18 °C	8,60x10 ⁻⁸	Tensión superficial, mn/m a 1150 °C	1104
		Módulo de elasticidad, MPa	10,2-12x10 ⁴

El cobre (Cu) es uno de los metales de mayor extracción, refinamiento y uso, e indispensable para el desarrollo de la civilización como hoy se conoce. El cobre usado en la antigüedad consistía en cobre nativo, ya que es uno de los pocos metales encontrados en este estado, sin embargo su uso a mayor escala comenzó con la extracción de cobre de minerales como la calcopirita (CuFeS₂), la calcocita (Cu₂S) o la malaquita (CuCO₃·Cu(OH)₂) mediante técnicas de flotación y concentración del metal. La Figura 2.2 presenta la evolución histórica de la producción de Cu y las principales áreas de extracción.

El cobre fue utilizado inicialmente de manera ornamental en collares, mientras que al descubrirse el incremento en su dureza al alearse con estaño (bronce) o arsénico, alrededor del año 3500 AC comenzó a usarse en la fabricación de herramientas y armas. Actualmente el uso del cobre metálico se divide entre la construcción (49%), donde se incluyen cañerías y cableado eléctrico de instalaciones; los productos

eléctricos y electrónicos (20% de la producción); equipos de transporte (12%); productos de uso general (10%), y finalmente equipamiento y maquinaria industrial (9%) (USGS, 2009).

Por su parte, las sales de cobre, principalmente el sulfato de cobre (II) (CuSO_4), se utilizan en la agricultura como fungicida o herbicida, en la ganadería como suplemento nutricional de alimento animal, en las industrias de la madera como conservante, en la minera como agente de flotación o en los procesos de tratamiento de agua potable como biocida y alguicida (ATSDR, 2004).

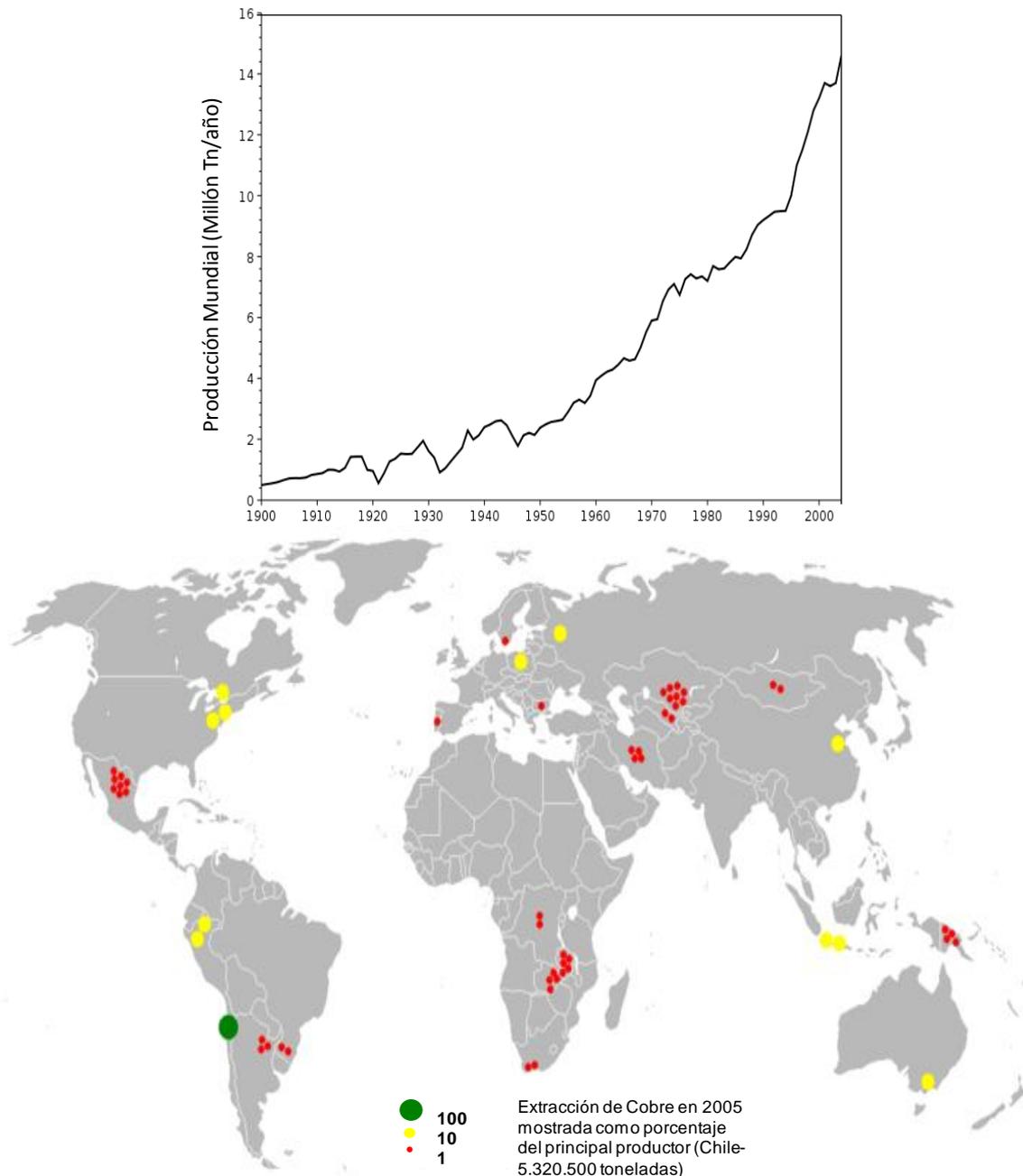


Figura 2.2: Producción mundial y distribución de las áreas de extracción de cobre (USGS, 2011b; British Geological Survey, 2007).

El cobre se encuentra en manera natural en la corteza terrestre en una concentración cercana a las 50 ppm, mientras que en las aguas naturales y en el aire se encuentra en concentraciones que varían entre los 4 y 10 ppb y 5 y 200 ng/m³, respectivamente. Si bien la exposición resulta inminente, los mayores riesgos de contacto resultan por la inhalación en las cercanías de una fundición de cobre o bronce, por ingestión en el agua o en alimentos fumigados con compuestos de cobre, o la lixiviación de residuos sólidos urbanos.

Efectos en la salud

De los tres metales analizados en esta Tesis, el cobre es el único con un rol biológico conocido. Los signos más frecuentes de deficiencia de cobre son anemia, neutropenia, malformaciones óseas, con otros síntomas menos frecuentes como hipopigmentación, alteraciones de crecimiento o una mayor incidencia de infecciones (Bonham *et al.*, 2002).

Concentraciones mayores a las necesarias pueden provocar problemas en la salud. Dentro de los efectos adversos, los más reportados corresponden a problemas gastrointestinales como náuseas, vómitos o dolor abdominal luego de una ingesta de entre 0,09 y 0,18 mgCu/kg/día, según la ingesta sea crónica o aguda. En el caso de inhalación aguda se suelen producir irritaciones respiratorias. El hígado también es un órgano sensible a la toxicidad del cobre, observándose necrosis, fibrosis o desórdenes genéticos asociados a la acumulación de cobre en el hígado, aunque el nivel de exposición sin efectos observados es de 0,14 mgCu/kg/día en estudios de hasta 9 meses (ATSDR, 2004). La carcinogenicidad no ha sido debidamente comprobada, por lo que la USEPA lo ubica en el Grupo D, como *no clasificable como carcinógeno humano* (IRIS, 2013b).

Legislación

En una escala mundial la WHO establece un lineamiento de 2 mg/L en el caso del agua potable (WHO, 2011), mientras que la USEPA considera una concentración máxima de calidad de agua potable de 1,3 mg/L (USEPA, 2012).

En Argentina, la Subsecretaría de Recursos Hídricos no establece un límite máximo para fuentes de provisión para aguas de consumo humano ya que la información disponible sobre la ocurrencia de este metal no indica la necesidad de su aplicación, mientras que establece un nivel máximo de 0,95 µg/L para la protección de la biota

acuática marina, o una fórmula en función de la dureza del agua. Por su parte el ANMAT indica un máximo de cobre en el agua potable de 1 mg/L (ANMAT, 2012).

2.2.3. Plomo

El plomo (Pb) en estado puro es un metal azulino plateado brillante, con elevada resistencia a los ácidos y es estable en el aire, el agua o la tierra (ATSDR, 2004; Kirk-Othmer, 2006). Las principales propiedades físicas se detallan en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Propiedades Físicas del Plomo (Kirk-Othmer, 2006)

Propiedad	Valor	Propiedad	Valor
Peso atómico, u.m.a.	207,2	Presión de vapor, kPa a 980 °C	0,133
Punto de fusión, °C	327,4	1500 °C	26,7
Punto de ebullición, °C	1770	1600 °C	53,3
Radio covalente, pm	147	1° energía de ionización, kJ/mol	715
Coef. de difusión en agua, m ² /s	9,25x10 ⁻¹⁰	2° energía de ionización, kJ/mol	1450
Calor latente de fusión, kJ/mol	25	Tensión superficial, mN/m a 360 °C	442
Calor latente de vaporización, kJ/mol	860	Viscosidad, mPa·s a 440 °C	2,12
Calor específico, J/kg·K a 20 °C	130	550 °C	1,70
Resistividad eléctrica, μΩ/cm a 20 °C	20,65	845 °C	1,19
100 °C	27,02	Dureza, Brinell (plomo)	3,2-4,5
330 °C	96,73	Brinell (plomo químico)	4,5-6
Densidad, kg/m ³ a 20 °C	11,35	Mohs'	1,5
327 °C (sólido)	11,00	Módulo de Young, GPa	16,5
327 °C (líquido)	10,67	Tensión a la tracción, kPa a 20 °C	14000
Conductividad térmica, W/m·K a 301 K	34,7	Elongación, %	50-60
600 K (sólido)	30,5	Potencial de electrodo, V	0,22
600 K (líquido)	24,6	Velocidad del sonido en el plomo, cm/s	122700

El plomo es uno de los metales más conocidos y trabajados desde la antigüedad y en la actualidad es el quinto de mayor producción a nivel mundial, luego del hierro, cobre, aluminio y cinc. Sin embargo, pese a su elevado consumo y la accesibilidad de los yacimientos de galena (PbS), anglesita (PbSO₄) y la cerussita (PbCO₃), el plomo es considerado escaso (Kirk-Othmer, 2006). La Figura 2.3 presenta la evolución histórica de la producción de Pb y las principales áreas de extracción.

Como la mayoría de los metales pesados, el plomo ha cambiado su uso con el correr del tiempo de manera de minimizar el impacto ambiental y en la salud de la población. Así, algunos usos ya prohibidos del metal fueron los óxidos de plomo en pigmentos de pinturas, las tuberías (especialmente aquellas conductoras de agua potable), las sales arsenicales de plomo como pesticidas y herbicidas; y el agregado de tetraetil-plomo (TEP) a la nafta como aditivo antidetonante (ATSDR, 2007). En la actualidad, el consumo de plomo se encuentra polarizado hacia la producción de acumuladores, utilizándose en mucha menor medida para municiones, pigmentos, aleaciones, construcción o placas de plomo contra la radiación (USGS, 2012).

El plomo tiene una elevada capacidad de reciclaje, especialmente aquel proveniente de los acumuladores, llegando a recuperarse más del 80% en el año 2002 en Estados Unidos (ATSDR, 2007). Sin embargo, el plomo proveniente de emisiones ambientales, particularmente de aquellas de usos ya vedados como la gasolina, los herbicidas o plaguicidas con plomo, se encuentran como contaminantes del suelo o el agua superficial, debido a su elevada persistencia. La contaminación de aguas subterráneas es poco probable, ocurriendo en casos excepcionales como en fugas de rellenos de residuos peligrosos o en eventos de lluvia ácida, que provoca un lavado del suelo.

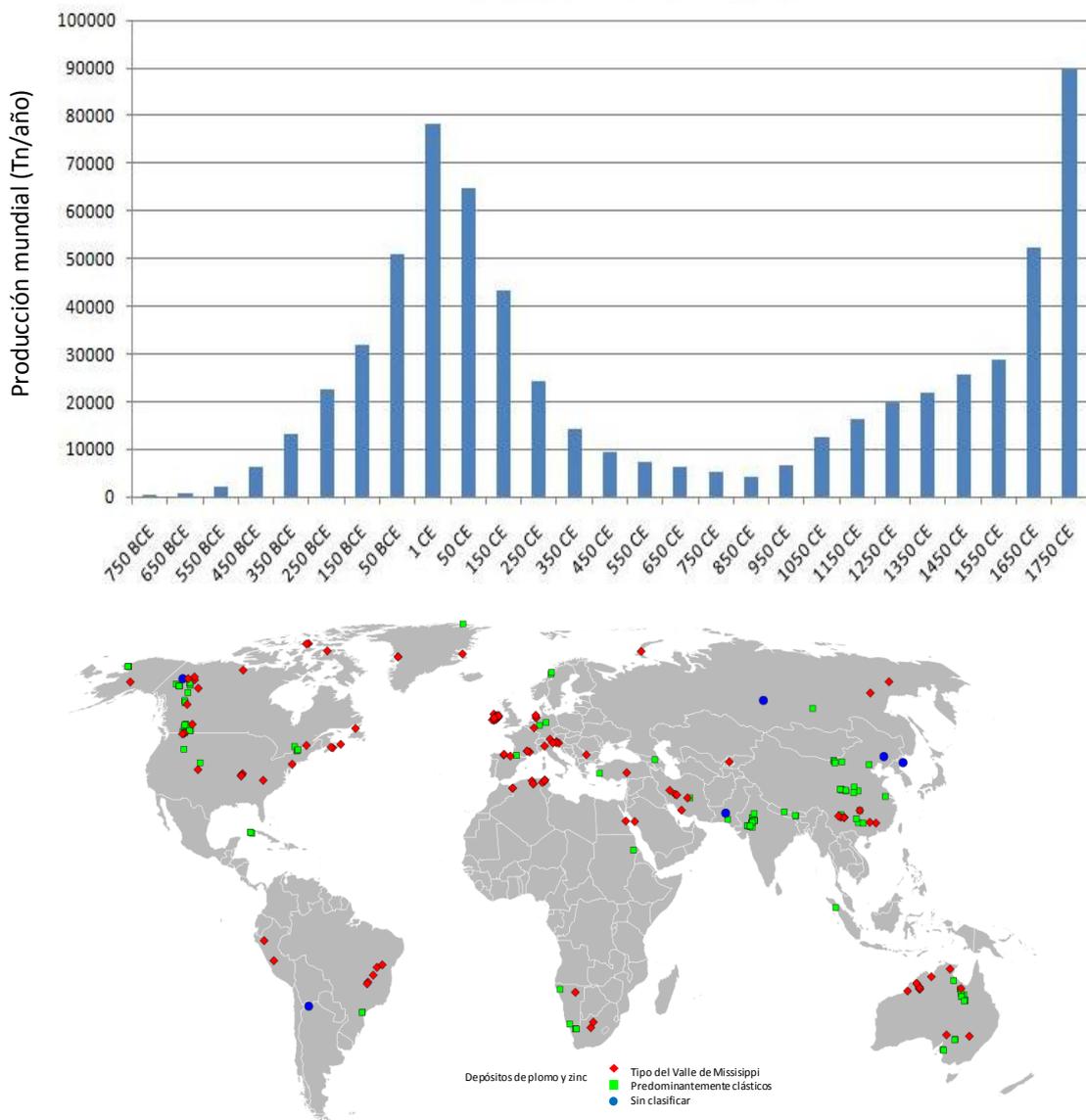


Figura 2.3: Producción mundial y distribución de las áreas de extracción de plomo (Hong *et al.*, 2004; British Geological Survey, 2007).

Si bien el plomo existe en la naturaleza, su dispersión en el medio ambiente proviene fundamentalmente de fuentes antrópicas, principalmente la minería y fundición de los depósitos naturales, la manufactura de productos con plomo, la combustión de carbón y petróleo y la incineración de residuos peligrosos.

La principal vía de exposición es la ingesta a través alimentos provenientes de suelos contaminados con plomo, agua distribuida en cañerías antiguas o, en el caso de los niños, pinturas metálicas en juguetes. En cuanto a exposiciones ocupacionales, la inhalación del metal en fundiciones o refinerías de plomo ocupa el primer lugar, mientras que la exposición por vía cutánea es muy baja comparada al resto (ATSDR, 2007).

Efectos en la salud

El plomo es un metal venenoso que afecta a casi todos los órganos del cuerpo, atacando principalmente los sistemas nervioso, cardiovascular y hematológico, y el riñón (USEPA, 2006). Además, se han reportado efectos negativos en la fertilidad masculina, y efectos tóxicos por exposición durante el embarazo, incluyendo partos prematuros, bajo peso y desarrollo mental disminuido (ATSDR, 2007).

La USEPA clasifica al plomo como posible carcinogénico para los humanos, aunque los resultados no son concluyentes (IRIS, 2013c). Mientras que a nivel mundial, la Asociación Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC, por sus siglas en inglés) definió a los compuestos inorgánicos de plomo como carcinógenos del Grupo 2A y a los orgánicos dentro del Grupo 3 (IARC, 2006).

Legislación

La WHO definió niveles guía para aire y agua potable de 0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (WHO, 2000) y 0,01 mg/L (WHO, 2011), respectivamente. La USEPA por su parte definió un estándar nacional primario para aire de 1,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (USEPA, 2006), mientras que para el agua potable definió un nivel de acción de 0,015 mg/L (USEPA, 2012). Otra reglamentación significativa establece una concentración menor a 5 mg/L en el lixiviado de 18 hs en buffer de ácido acético para caracterizar un residuo peligroso (Kirk- Othmer, 2006).

La Subsecretaría de Recursos Hídricos de Argentina fija un límite de 11,7 $\mu\text{g}/\text{L}$ para aguas que sirvan como fuente para consumo humano y de 1,59 $\mu\text{g}/\text{L}$ y 19,5 $\mu\text{g}/\text{L}$ para protección de la biota acuática. Además, la ANMAT definió un nivel de plomo en agua potable menor a 0,05 mg/L (ANMAT, 2012).

Disposición y tratamiento

El plomo tiene una tasa de reciclado mucho mayor a cualquier otro metal. En los Estados Unidos se reciclaba un 55,2% en 1980, aumentando al 69,5% para inicios de la siguiente década y un 77,1% a mediados de la misma. Para el año 2002, aproximadamente un 81% del plomo utilizado en este país provino del reciclado (USGS, 2012). La mayoría del plomo reciclado proviene de las baterías de plomo, de las cuales el 97% son recicladas y las nuevas contienen entre un 60% y 80% de plomo y plásticos reciclados (Battery Council International, 2003).

Todos los residuos que contienen plomo como las baterías, las municiones, pinturas, placas de plomo, etc., deben ser considerados como residuos peligrosos y disponerse en rellenos de seguridad determinados para tal fin.

2.2.4.Lixiviados / Rellenos sanitarios

Los rellenos sanitarios consisten en sitios de disposición de residuos de distinta categoría, contruidos según un marco normativo, con el fin de minimizar el impacto ambiental. Se diferencian de los basurales no controlados en que estos últimos no presentan medidas óptimas de contención y protección del medio ambiente, ni un control estricto sobre el tipo de residuo que se dispone en ellos.

Los rellenos sanitarios suelen dividirse en tres categorías (Kiely, 1999):

- Rellenos de seguridad para residuos peligrosos
- Rellenos sanitarios para residuos inertes
- Rellenos sanitarios para residuos sólidos urbanos y asimilables

Los residuos peligrosos son aquellos que por sus características de inflamabilidad, corrosividad, reactividad, toxicidad, etc., no pueden ser dispuestos ni transportados con el resto de los residuos ya que constituyen un riesgo considerable para la salud humana o el ambiente (GPO, 2013). Los residuos inertes, generalmente residuos de la construcción, representan un tipo de residuos atóxicos, no reactivos que no presentan un riesgo para la salud o el ambiente, de gran volumen y escasa posibilidad de compactación. Finalmente, los residuos no peligrosos engloban al resto de los residuos generados en forma domiciliaria, residuos de poda, residuos de los sectores comerciales o industriales no peligrosos, conocidos en conjunto como residuos sólidos urbanos (RSU).

La composición de los RSU es muy variada de lugar a lugar e incluso de un momento a otro del año. En líneas generales, los países más pobres tienen una mayor proporción de residuos orgánicos. La Tabla 2.4 compila los porcentajes de las distintas fracciones que se encuentran en los RSU de distintos países.

Tabla 2.4. Composición porcentual de los RSU en el mundo (World Bank, 2004).

País	Orgánico	Papel	Metal	Vidrio	Plástico	Otros
Argentina	40	24	2	5	14	15
Bélgica	39	17	3	7	5	29
Bolivia	24	6	1	2	8	59
Brasil	61	15	2	3	15	5
Chile	50	19	2	2	10	4
China	38	26	2	3	19	12
Estados Unidos	25	34	8	5	12	16
Francia	32	20	3	10	9	26
Japón	26	46	8	7	9	12
México	51	15	3	6	6	18

En un relleno sanitario bien diseñado existen medidas de mitigación de los posibles impactos generados en el medio ambiente durante la operación y cierre del mismo. En general se incluyen sistemas para espantar aves, cercado perimetral para los animales, coberturas diarias para evitar los malos olores y barreras de contención inferiores y superiores para impedir la migración de gases y líquidos lixiviados.

El diseño de las barreras comprende un amplio conocimiento de los residuos y de sus propiedades físicas, químicas y mecánicas, como así también de las condiciones ambientales e hidrogeológicas del emplazamiento. Dentro de las propiedades del residuo, las más relevantes incluyen la *densidad*, el *contenido de humedad*, la *capacidad de campo*, la *distribución del tamaño de partículas* y la *conductividad hidráulica*. Dentro de las condiciones ambientales e hidrogeológicas podemos resaltar las *precipitaciones locales*, el *tipo de suelo* y la *profundidad de la napa freática* y la *distancia a cursos de agua superficiales* (Bonaparte, 1990; Kiely, 1999).

Por su parte, los lixiviados de los rellenos sanitarios consisten en uno de los fluidos contaminantes más difíciles de estudiar debido a su variación temporal y espacial, además factores como la temperatura y precipitaciones modifican su volumen y actividad bacteriana y el diseño del vertedero influye en el tiempo de contacto. En la actualidad, la geotecnia ambiental se ocupa tanto de diseñar sistemas eficientes de barreras para la contención de los lixiviados, como de la remediación de sitios

contaminados con los mismos. La Tabla 2.5 resume las principales características químicas de un lixiviado promedio.

Tabla 2.5. Composición química de los lixiviados de rellenos sanitarios (Kiely, 1999).

Parámetro	Unidad	Mínimo	Máximo	Parámetro	Unidad	Mínimo	Máximo
Conductividad	mS/m	250	3000	Na	mg/L	500	2000
STS	mg/L	500	2500	Ca	mg/L	80	1500
SVS	mg/L	1000	8000	Fe	mg/L	20	1000
COT	mg/L	150	15000	Cd	µg/L	10	100
DQO	mg O ₂ /L	1000	30000	Cr	µg/L	20	1000
DBO ₅	mg O ₂ /L	200	20000	Cu	µg/L	10	1000
Cl ⁻	mg/L	1000	3000	Ni	µg/L	50	2000
SO ₄ ²⁻	mg S/L	10	400	Pb	µg/L	20	1000
N total	mg N/L	500	1500	Zn	mg/L	0,1	10
N-NH ₃	mg N/L	200	1200	Fenoles	mg/L	0,5	5
P total	mg P/L	5	100	Aceite	mg/L	2	20

Nota: STS: Sólidos totales en suspensión, SVS: Sólidos volátiles en suspensión, COT: Carbono orgánico total, DQO: Demanda química de oxígeno, DBO₅: Demanda biológica de oxígeno en 5 días.

2.3. Mecanismos de remediación

Los mecanismos de remediación de sitios contaminados varían según el principal medio afectado sea el suelo, el agua o el aire y del contaminante considerado. En general, los mecanismos de remediación más utilizados consisten en la estabilización *in-situ*, coagulación/floculación y precipitación, sorción, electrocinética, tratamientos térmicos, bioremediación y la ANM (atenuación natural monitoreada) (Sharma y Reddy, 2004). Las aguas subterráneas contaminadas con contaminantes inorgánicos suelen ser tratadas *in-situ* mediante técnicas de precipitación y coagulación/floculación, o *in situ* mediante electrocinética o sorción (Mulligan *et al.*, 2001). Si por el contrario el contaminante es orgánico, suelen utilizarse tratamientos térmicos o de bioremediación *in-situ* o de sorción *ex-situ*. Adicionalmente, cuando el principal medio afectado es el suelo, y no existe un riesgo importante de contaminación del agua subterránea, son comunes las técnicas de estabilización o de ANM (USEPA, 1997).

En relación a los contaminantes analizados en la presente Tesis, los lixiviados de rellenos sanitarios y particularmente metales pesados como el cadmio, cobre y plomo, es posible decir que en general han sido manejados mediante técnicas de precipitación y sorción, tanto *in-situ* como *ex-situ* (Dong *et al.*, 2003; Rivas *et al.*, 2005;

Tsanis, 2006), por lo que el análisis siguiente se circunscribe a estos tres mecanismos. El mecanismo de coagulación/floculación resulta el más utilizado para la remoción de partículas en suspensión, coloidales e iones disueltos en agua. Es un proceso rápido y de bajo costo debido a los reactivos comerciales que se utilizan. Sin embargo tiene el inconveniente que las condiciones óptimas como el tiempo de contacto y agitación, el tipo de coagulante, el pH, entre otras cosas, deben ser analizadas para cada tratamiento (agua, contaminante), y además el contaminante no es removido definitivamente sino que debe aplicarse una separación posterior. Los coagulantes más utilizados son las sales de hierro (FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) o de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), aunque también se utilizan cales o polímeros, pero las primeras aumentan intensamente el pH del agua y los segundos tienen un elevado costo.

La precipitación por su parte es ampliamente utilizada para la separación de metales en solución. Consiste en la formación de fases insolubles, generalmente neutras, las cuales precipitan separándose así del seno del solvente (USEPA, 2000). Es un proceso controlado por el equilibrio químico de cada especie, pero en general las fases insolubles de los compuestos metálicos analizados suelen incluir los hidróxidos, sulfitos, sulfuros, carbonatos y fosfatos. Adicionalmente, el plomo particularmente puede precipitar en forma de sulfatos, y este mismo metal y el cobre también lo hacen como cloruros o bromuros.

Respecto de la técnica de sorción, la misma puede aplicarse a agua subterránea o superficial. Consiste en la interacción física o química entre una superficie sólida (sorbente) y un compuesto disuelto (sorbato). Existen tres procesos de sorción bien definidos, aunque difíciles de diferenciar a macroescala, los cuales se esquematizan en la Figura 2.4: (a) *adsorción*, la cual corresponde a una interacción física electrostática relativamente rápida y usualmente reversible; (b) *absorción*, en donde el contaminante disuelto penetra en otra fase y constituyen así una nueva solución, este proceso suele llevar más tiempo y en muchos casos ser irreversible; y (c) *intercambio iónico*, mediante el cual se intercambian iones que conforman la estructura del sólido por otros en solución con mayor afinidad.

La capacidad de remediación de esta técnica se cuantifica midiendo la cantidad de soluto que puede ser captado desde el seno de la solución hacia la superficie o matriz del sorbente. La Tabla 2.6 presenta una compilación de la capacidad de adsorción de distintos materiales usados en la remediación de Cd, Cu y Pb.

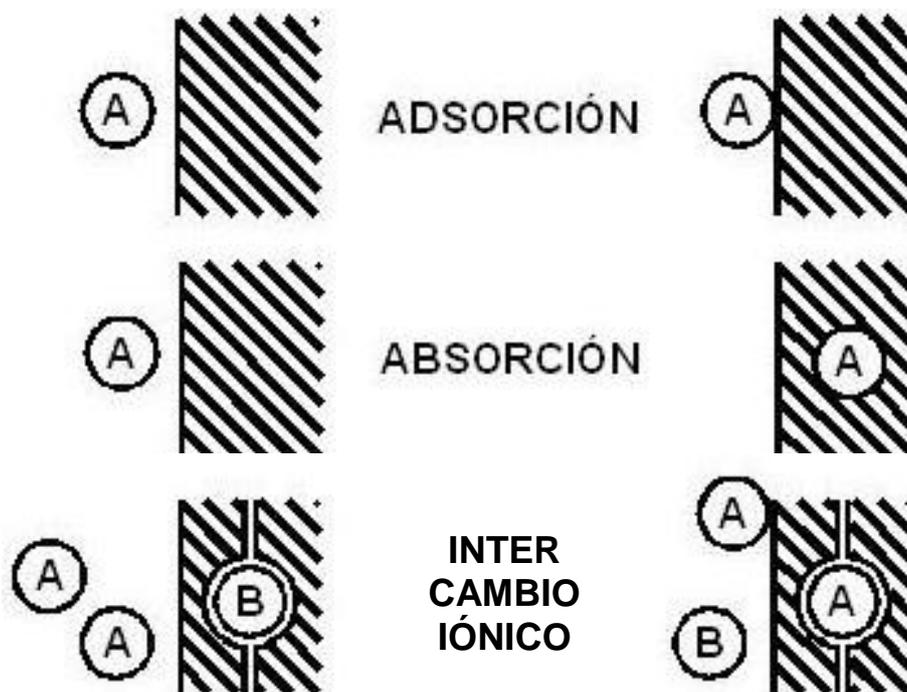


Figura 2.4: Esquema de los diferentes procesos de sorción (Appelo y Postma, 1993).

Tabla 2.6. Capacidades de sorbentes analizadas para Cd, Cu y Pb (Compilado de Apak *et al.*, 1998; Ćurković *et al.*, 2001; Reddy Yadanaparthi *et al.*, 2009; Sulaymon *et al.*, 2009; Ding *et al.*, 2009; Rajfur *et al.*, 2012).

	Adsorbente	Capacidad de remoción (mg/g)	pH óptimo	Autor
Cadmio	Aluminosilicatos	0,73-1,03 meq/g	8	Ghaffar (2008)
	Biofilm	0,8823	7	Dianati-Tilaki <i>et al.</i> (2004)
	Carbón activado granular	0,2	8	Dianati-Tilaki <i>et al.</i> (2004)
	Suelo de Haldimand	99,9	8,18	Bolton y Evans (1996)
	Zeolita	3,14	4	Rongsayamanont y Sopajaree (2007)
	Lodo rojo	0,97 mmol/g	5	Apak <i>et al.</i> (1998)
	Biomasa algal	83,5		Nuhoglu <i>et al.</i> (2004)
Cobre	Montmorillonita	7,61		Ijagbemi (2009)
	Lodo rojo	1,05 mmol/g	5,5	Apak <i>et al.</i> (1998)
	Escoria de fundición	32,68		Ćurković <i>et al.</i> (2001)
	Carbón activado granular	5,84	5,5	Sulaymon <i>et al.</i> (2009)
	Bentonita sódica	26		Ding <i>et al.</i> (2009)
	Bentonita cálcica	12		Ding <i>et al.</i> (2009)
	Biomasa algal	137		Rajfur <i>et al.</i> (2012)
Plomo	Hidroxiapatita	1,66	2-3	Xu <i>et al.</i> (2007)
	Hierro reciclado	42,3	5,5	Smith y Amini (2000)
	Suelo rojo	21,7	6	Papini <i>et al.</i> (2002)
	Zeolita	34,48		Beyazit <i>et al.</i> (2003)
	Escoria de fundición	33,78		Ćurković <i>et al.</i> (2001)
	Carbón activado granular	13,33	5,5	Sulaymon <i>et al.</i> (2009)
	Biomasa algal	116,1		Nuhoglu <i>et al.</i> (2004)

2.4. Desplazamiento de contaminantes en medios porosos

El transporte de contaminantes a través de un medio poroso involucra a distintas ciencias como la hidrodinámica, la geotecnia ambiental y la termodinámica. Si bien este desplazamiento es simple de estimar, caracterizar y modelar en condiciones ideales, como en el caso de tener un medio inerte o una especie química conservativa, la suma de todos los factores involucrados en un sistema natural dificulta su análisis (Sahimi, 1993).

Además del desplazamiento advectivo o la difusión, gobernados por las leyes de Darcy y Fick respectivamente, los gradientes térmicos y eléctricos también pueden generar un flujo de sustancias, promoviendo lo que se conoce como **flujos acoplados** (Mitchell, 1993). Deben también considerarse las fuentes y sumideros de este transporte, como la solubilización del medio poroso, la degradación o generación de compuestos químicos o la sorción de los contaminantes.

A continuación se revisan los parámetros fundamentales para el análisis del desplazamiento de contaminantes en medios porosos, haciendo énfasis en la interacción entre los componentes del fluido, el medio granular y las condiciones del entorno.

2.4.1. Interacción Fluido-Partícula

Propiedades de los fluidos

Las características propias del fluido contaminante (o contaminado) resultan de vital importancia para el entendimiento del problema. Así, cuando en un suelo no saturado tenemos aire que puede contener sustancias volátiles nocivas, en un suelo saturado también podemos dividir nuestro análisis si el fluido es agua (o soluble en ella) u algún otro fluido hidrofóbico, como el petróleo.

Esta Tesis restringe parcialmente el ámbito de estudio a las zonas saturadas del suelo, permeadas con soluciones acuosas, por lo que resulta de vital importancia conocer las características físicas, químicas y eléctricas de este compuesto. Molecularmente podemos decir que el agua está compuesta por dos átomos de hidrógeno enlazados a un átomo de oxígeno, cada uno mediante un enlace covalente simple, dejando al oxígeno con dos pares electrónicos libres, lo que genera geometría angular y una separación de $104,4^\circ$ en el plano de los enlaces (Figura 2.5). Debido a la configuración

electrónica y a la diferencia de electronegatividades de los átomos involucrados, se genera en la molécula un dipolo neto, en donde electrones son atraídos más fuertemente por el oxígeno, aumentando la densidad de carga negativa en su proximidad y generando una deficiencia de carga negativa (generalizado como densidad de carga positiva) en la zona de los hidrógenos.

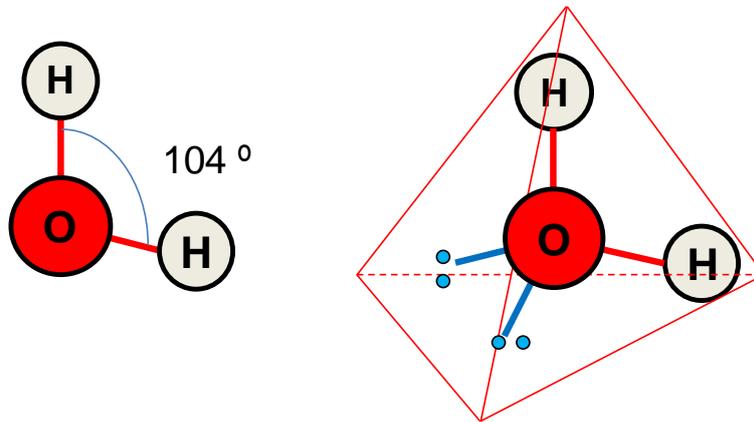


Figura 2.5: Geometría de la molécula de agua.

Debido a la polaridad de la molécula de agua, la misma cuenta con varias características que la hacen única. Es un compuesto de una estabilidad térmica relativamente elevada para ser covalente, debido a los enlaces intermoleculares del tipo puente de Hidrógeno formados entre los dipolos positivos de los hidrógenos y los pares libre de electrones no enlazantes de los oxígenos (Figura 2.6). Estos enlaces requieren para su ruptura de una energía un orden de magnitud superior a otras fuerzas intermoleculares más débiles, como las distintas fuerzas de Van der Waals.

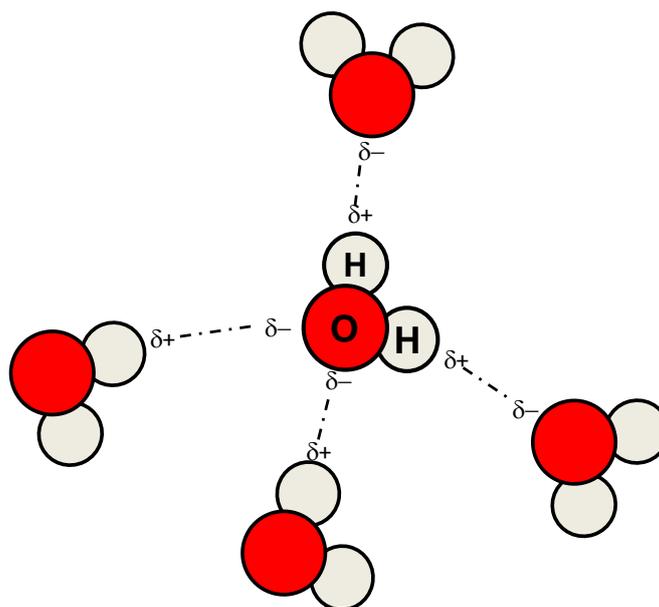


Figura 2.6: Estabilización de la molécula de agua por enlaces tipo puente de Hidrógeno.

La misma generación de dipolos debido a su geometría permite al agua actuar como un solvente muy poderoso, tanto para especies iónicas como para sustancias covalentes polares, como los alcoholes de bajo peso molecular. La Figura 2.7 muestra el proceso de solvatación de una especie iónica; la misma se lleva a cabo mediante la atracción por parte de los cationes de las zonas de la molécula de agua con mayor densidad de carga negativa y por parte de los aniones con la parte con mayor densidad de carga positiva (Santamarina *et al.*, 2001).

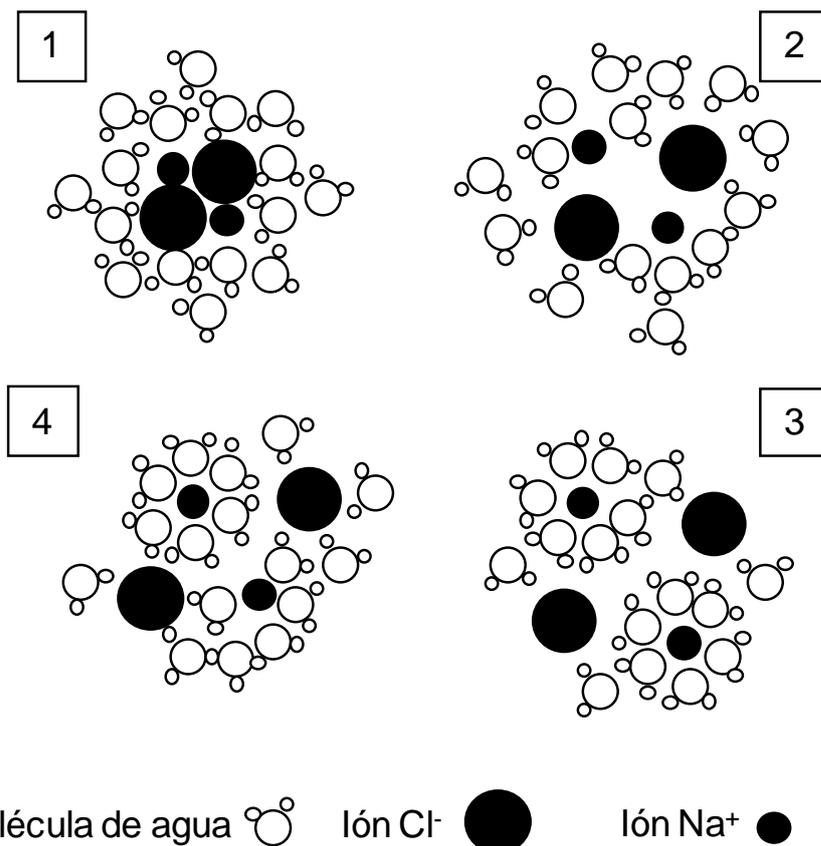


Figura 2.7: Solvatación del cloruro de sodio. (1) Molécula de NaCl rodeada por moléculas de agua. (2) El campo eléctrico generado por los iones de Na⁺ generan la rotación de las moléculas de agua para que orienten los átomos de oxígeno en tanto que los iones de Cl⁻ atraen a los átomos de hidrógeno. (3) Las moléculas de agua con contribución de la agitación térmica contribuyen a la separación gradual de los iones de Na⁺ de los de Cl⁻. (4) Las moléculas de agua rodean completamente los iones en cuestión separándolos (Santamarina *et al.*, 2001).

La solubilidad de cualquier compuesto en agua representa la mayor cantidad que puede disolverse en este solvente, que puede variar entre 10² y 10⁻²⁵ gramos de soluto cada 100 gramos de solvente, dependiendo del compuesto. Este parámetro es de fundamental importancia en el análisis de impacto medioambiental, por lo que muchas técnicas de remediación estudian la manera de reducir la solubilidad de los

compuestos con el fin de evitar su transporte. Entre los distintos compuestos, los factores que influyen la solubilidad son la naturaleza iónica o covalente de los enlaces o la energía reticular de los compuestos; además, cuanto más parecidos sean los momentos dipolares del soluto y el solvente, mayor será la solubilidad. Finalmente, el radio de los iones juega un rol fundamental: por un lado, una mayor diferencia entre el volumen de los aniones y cationes favorecerá el acercamiento de los iones de igual carga, aumentando la repulsión y por ende la solubilidad. Por otro lado, al disminuir el radio iónico de los compuestos y aumentar la densidad de carga, más intensas serán las interacciones electrostáticas y menor su solubilidad.

Para un mismo elemento, la solubilidad de los compuestos que forma puede variar en gran medida según su estado de oxidación, modificando así su biodisponibilidad (Violante, 2010). Ejemplos de esto son el cromo o el arsénico, en los cuáles en el primero la especie reducida (Cr III) resulta menos soluble que la oxidada (Cr VI), mientras que lo opuesto ocurre en el arsénico donde el As (III) resulta más soluble y tóxico que el As (V) (Jain y Ali, 2000).

Así, una forma de evaluar la especiación de un elemento consiste en la representación mediante lo que se conoce como diagramas de Pourbaix, donde se representan las especies químicas encontradas a distintos potenciales redox (Eh), para diferentes pH. La Figura 2.8 muestra los diagramas de Pourbaix para los tres metales analizados en la presente Tesis (Cd, Cu, Pb), en un sistema Metal-O-H, a una concentración total de las especies de cada metal igual a 10^{-10} mol/kg, temperatura de 298,15 K y presión de 10^5 Pa. En estos diagramas puede observarse la presencia de fases sólidas y, si bien resultan indicativos de los procesos de precipitación, no resultan completos para un análisis en medios más complejos, con distintos iones disueltos, como en las aguas naturales o los lixiviados.

Además, la solubilidad depende también de factores externos como la presión o la temperatura, aunque la primera no tiene mucha implicancia en el caso de las soluciones líquidas o sólidas, mientras que en el caso de la temperatura, esta juega un rol importante. En el caso de la disolución de sustancias sólidas, este es un proceso que ocurre con un aumento en la entropía debido a la destrucción de la estructura ordenada del sólido, favoreciendo la espontaneidad del cambio. Por el contrario, la disolución de gases en líquidos conlleva un ordenamiento global de sistema, por lo que un aumento de temperatura provocará un descenso en la solubilidad.

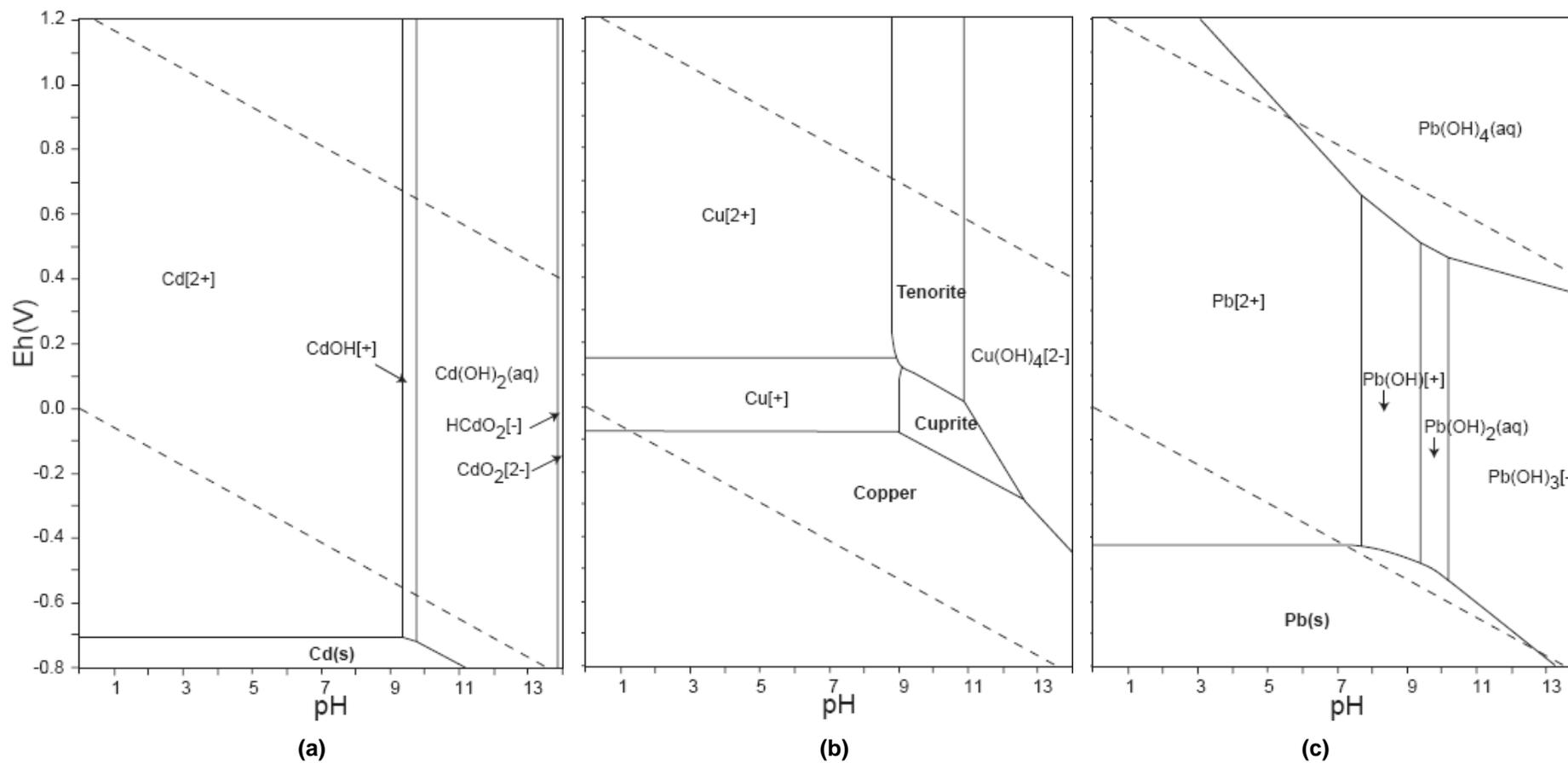


Figura 2.8: Diagramas de Pourbaix para distintos sistemas: (a) Cd-O-H, (b) Cu-O-H y (c) Pb-O-H. La concentración total de las especies metálicas es igual a 10^{-10} mol/kg, a una temperatura de 298,15 K y presión de 10^5 Pa (Takeno, 2005).

Propiedades de los medios porosos

Los medios porosos consisten en agrupaciones de partículas sólidas, con vacíos entre ellas. Estos vacíos suelen estar interconectados, permitiendo el flujo a través del medio, ya sea de agua, aire, vapores o contaminantes no miscibles.

Los medios porosos suelen ser tratados como un continuo, aunque gran parte de sus propiedades dependa íntimamente de las partículas individuales que lo componen. En este ámbito podemos dividir a los mismos en medios granulares gruesos y medios finos según estén compuestos en mayor o menor medida por partículas mayores o menores a 74 μm . Debido a que el comportamiento físico y químico de los medios porosos depende de reacciones e interacciones superficiales, las partículas finas, con mayor superficie específica, pueden controlar muchos comportamientos del suelo, en particular cuando se trata de suelos arcillosos (Mitchell, 1993).

Los sólidos gruesos, formados por partículas mayores a 74 μm , suelen considerarse inertes ya que los efectos de los mecanismos de interacción fluido-partícula resultan poco significativos en comparación a los efectos producidos por las fuerzas máscas. Sin embargo no puede decirse lo mismo de las interacciones químicas, principalmente en las partículas limosas o aquellas provenientes de residuos industriales que, según los parámetros del agua (pH y Eh), pueden interactuar intensamente con el fluido promoviendo reacciones de precipitación o disolución.

En el caso de las partículas gruesas los parámetros relevantes para el proceso global del transporte de contaminantes son la distribución del tamaño de partículas y la superficie específica. La primera es relevante en la relación de vacíos de la muestra y por ende en la tortuosidad de la misma y dispersión de los contaminantes, ya que una muestra más graduada con una amplia distribución de partículas tendrá poros más pequeños y una densidad mayor (Lambe y Whitman, 1969).

La superficie específica resulta relevante principalmente en el caso de medios finos, aunque también debe considerarse en los medios gruesos, debido a que la mayoría de las interacciones físicas y reacciones químicas heterogéneas se desarrollan a nivel interfacial.

La superficie específica es simple de determinar debido a la gran variación que tiene entre los distintos tamaños de partículas, variando desde 0,01 m^2/g en las arenas

hasta aproximadamente 800 m²/g en el caso de las arcillas bentónicas (Santamarina *et al.*, 2002b).

Químicamente, las partículas gruesas suelen estar generalmente constituidas por óxido de silicio (cuarzo), silicatos y aluminatos primarios (e.g. feldespato, mica). Adicionalmente suelen encontrarse óxidos, hidróxidos y oxohidróxidos metálicos secundarios (ferrita, goethita, hematita o birnesita), provenientes de la meteorización de minerales primarios como las biotitas, los anfíboles o piroxenos de fácil degradación. Finalmente, las partículas gruesas también pueden estar conformadas por carbonatos (calcita, dolomita) o sulfatos (yeso) (Porta Casanellas *et al.*, 2003; Sposito, 2008).

Los distintos óxidos, hidróxidos y oxohidróxidos no suelen presentar sustitución isomórfica, por lo que el desarrollo de una carga superficial se debe principalmente a la adsorción de protones del medio, lo que eleva el pH en una solución. En el caso de los carbonatos, estos al ser ampliamente solubles reaccionan con el anhídrido carbónico (CO₂) y el agua del suelo, protonándose y estableciendo un equilibrio que modificará el pH de la solución.

Los suelos finos, arcillas o materiales arcillosos resultan una mezcla ambigua que puede definirse tanto por el tamaño como por la composición mineralógica, quedando dentro de la primera definición todo aquel material con tamaño inferior a 2 μm, los cuales llamaremos en esta tesis *materiales del tamaño de arcillas*. Según la mineralogía, las arcillas son materiales geológicos que se caracterizan por un tamaño de partículas muy pequeño, cargas eléctricas netas negativas en su estructura, desarrollo de plasticidad cuando son mezcladas con agua y elevada resistencia al intemperismo (Mitchell, 1993).

Químicamente, las arcillas propiamente dichas son aluminosilicatos con cargas netas negativas resultantes de la sustitución isomórfica o defectos de borde, las cuales son balanceadas con metales en su estructura externa (Holtz y Kovacs, 1981). Existen dos unidades estructurales básicas de las arcillas: las láminas de sílica o filosilicatos, donde tres de los cuatro oxígenos unidos al silicio en forma de tetraedro son compartidos en una red hexagonal; y por otro lado las láminas de brucita o gibbsita consistentes en estructuras laminares formadas por octaedros de magnesio o aluminio respectivamente, coordinados con hidroxilos. La Figura 2.9 muestra las unidades básicas, las láminas y las representaciones de bloques de de estas estructuras.

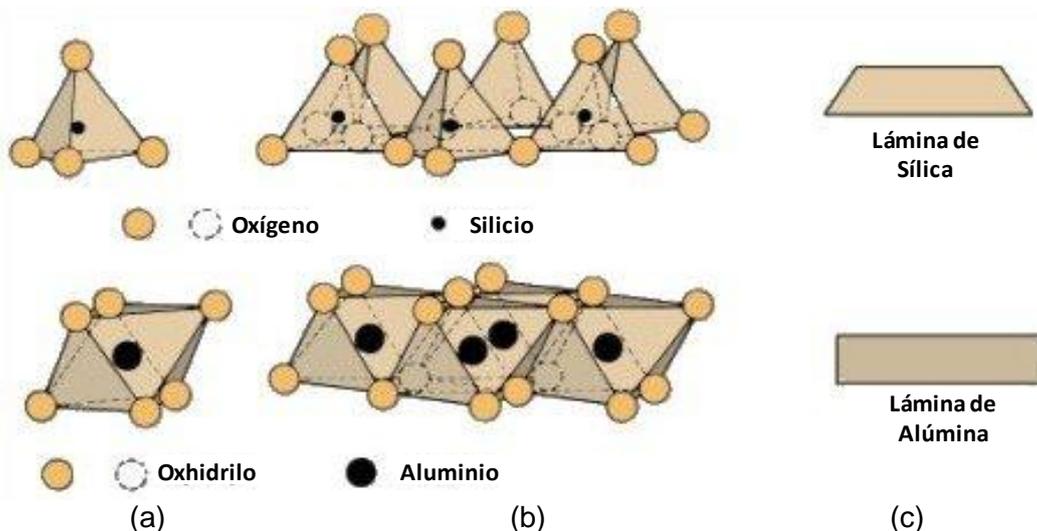


Figura 2.9: Silicatos y aluminatos. (a) unidad básica, (b) lámina tridimensional y (c) representación de bloques (Mitchell y Soga, 2005).

Los distintos minerales se forman mediante la unión de dos, tres o cuatro láminas tetraédricas y octaédricas, como se muestra en la Figura 2.10 (Mitchell y Soga, 2005). Estas láminas presentan una simetría y dimensiones similares, lo que permite que el átomo de oxígeno no compartido de la lámina de sílica sea compartido con una lámina de brucita o gibbsita (Porta Casanellas *et al.*, 2003).

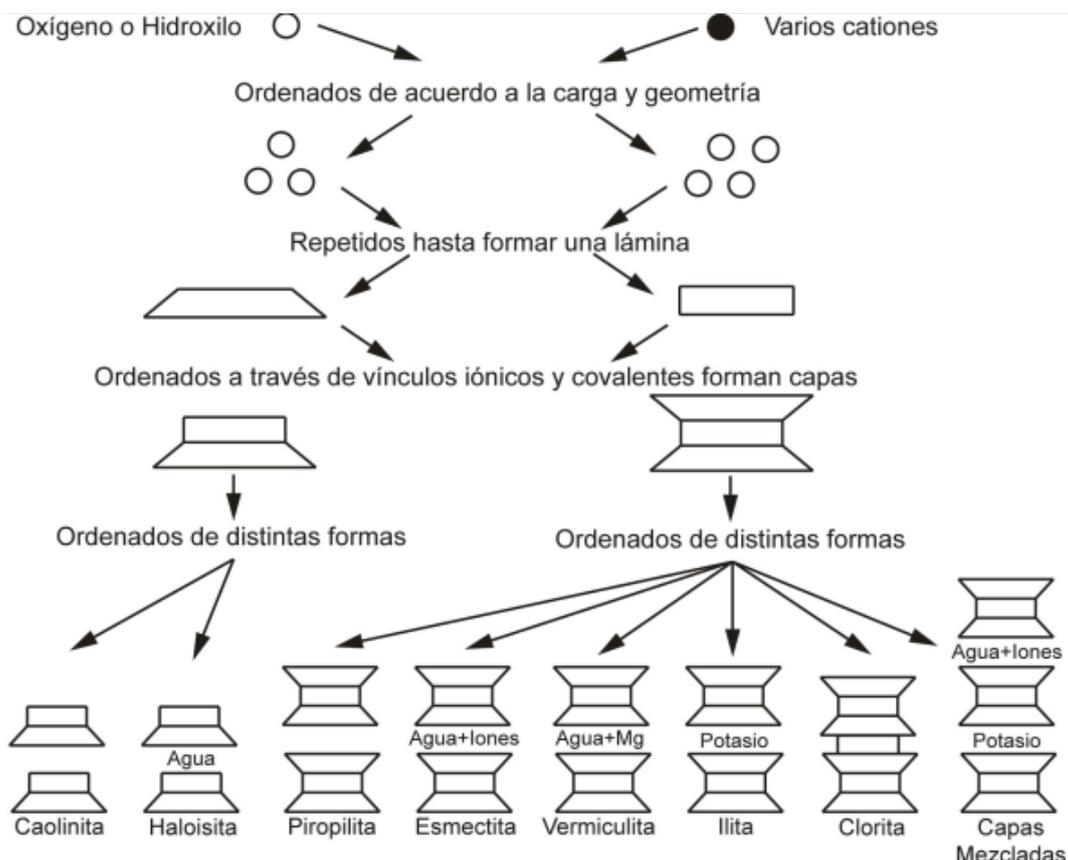


Figura 2.10: Patrón de síntesis de los minerales arcillosos (Mitchell y Soga, 2005).

Como se observa en la Figura 2.10, otra de las características que distinguen un mineral de otro son los iones o moléculas que se ubican entre las sucesivas unidades estructurales se unen, las cuales dependen de las cargas de las láminas. Las cargas de las láminas vienen dadas principalmente por la sustitución isomórfica, es decir la sustitución de alguno de los elementos de las estructuras ideales (Si^{4+} por Al^{3+} en la capa tetraédrica y Mg^{2+} por Al^{3+} o viceversa en la capa octaédrica) sin modificación de la estructura cristalina (Sharma y Reddy, 2004).

Interacción fluido-partícula

Se han definido distintos mecanismos de interacción entre las arcillas y el agua (Low, 1961), los cuales pueden operar de manera separada o conjunta, y se esquematizan en la Figura 2.11. Debido a la presencia de oxígenos y grupos hidroxilos en las superficies de las capas tetraédricas y octaédricas de las arcillas, respectivamente, son comunes las uniones del tipo *punte de hidrógeno*. Estas interacciones disminuyen con la distancia y son mucho más fuertes en las superficies tetraédricas y aumentan con el aumento de la sustitución isomórfica. Un segundo mecanismo resulta de la *hidratación de los cationes intercambiables* los cuales son atraídos a las superficies negativas de las arcillas, principalmente a bajos contenidos de agua. Cuando el contenido de agua aumenta, los iones disociados cercanos a las superficies atraen moléculas de agua por *ósmosis*, las cuales difunden para equilibrar parcialmente las concentraciones. Por otro lado, debido al exceso de electrones en las redes de las arcillas, estas funcionan como una *superficie cargada*, generando una atracción y orientación de las moléculas polares que disminuye con la distancia. Finalmente, una última explicación involucra las *fuerzas dispersivas de London*, que explicarían la interacción entre arcillas y moléculas neutras, mediante la fluctuación en fase de las nubes electrónicas de los oxígenos superficiales y los dipolos inducidos de las moléculas, siendo esta interacción más débil y menos extensa de las citadas.

Las situaciones descritas anteriormente se llevan a cabo en una suspensión de agua-suelo, sin necesidad de la presencia de iones disueltos más allá de los intercambiables. En una muestra seca, los iones no adsorbidos se encuentran precipitados generalmente en forma de sales, los cuales se disuelven al agregar agua. Los iones adsorbidos debido a la diferencia de concentraciones tienden a difundir hacia el seno de la solución, en contra de la fuerza de atracción generada por la superficie de las partículas (Mitchell, 1993).

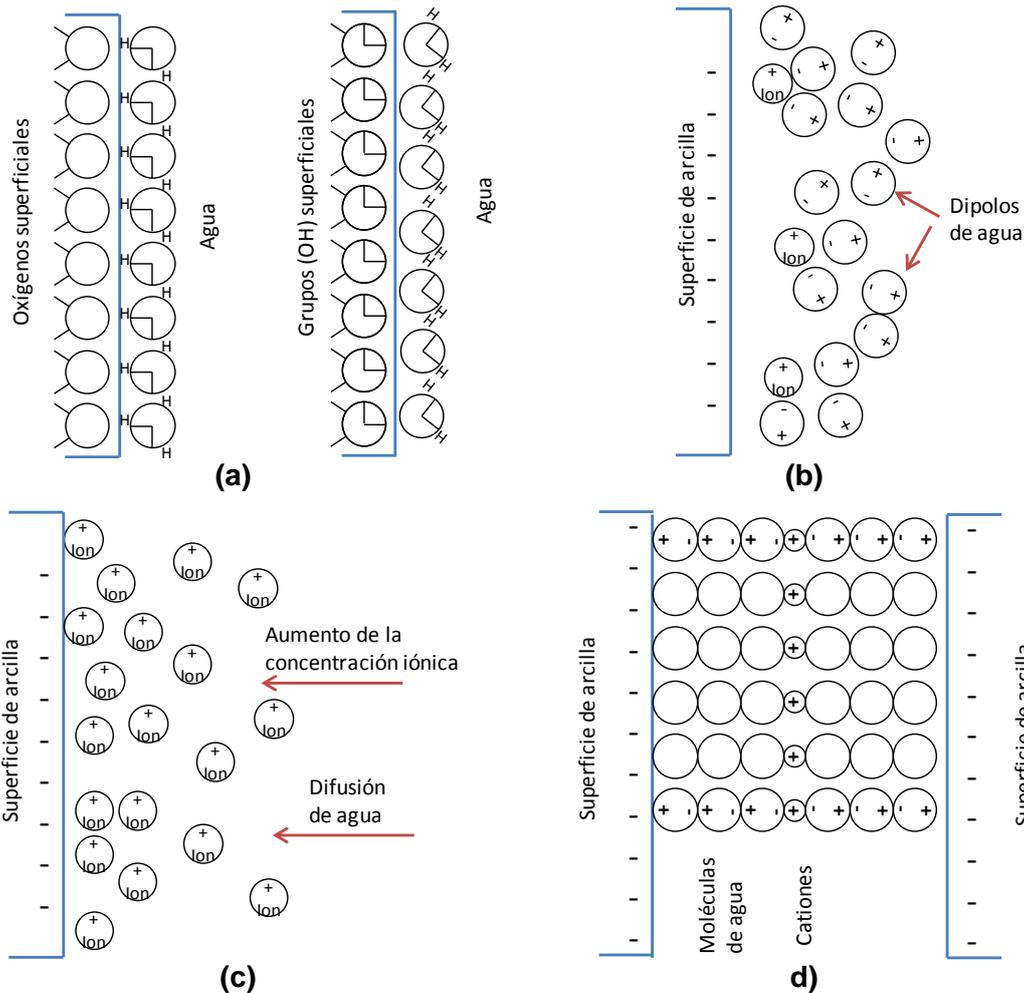


Figura 2.11: Posibles mecanismos de interacción agua-arcilla. (a) Puente hidrógeno, (b) Hidratación de iones, (c) Ósmosis y (d) Atracción de dipolos (Mitchell, 1993).

Esta distribución de iones, junto con la superficie del sólido, se conoce como *doble capa difusa* (DCD), ya que se observan dos zonas con distribuciones iónicas bien diferenciadas, distintas del seno de la solución (Figura 2.12). En la zona más cercana a las partículas se encuentra la *capa de Stern*, que se extiende hasta una distancia conocida como *plano de Helmholtz* y suele tener un espesor de una a dos monocapas moleculares de iones hidratados o moléculas de agua fuertemente adsorbidos (Hiemenz y Rajagopalan, 1997). Entre el plano de Helmholtz y el seno de la solución, donde los iones alcanzan una distribución de equilibrio y no se encuentran afectados por la fuerza electrostática de las partículas, se encuentra la *capa de Gouy* o *capa difusa*, en donde los contraiones (aquellos con carga inversa a la de la partícula) siguen teniendo una concentración mayor que en el seno de la solución y las moléculas polares siguen orientando sus dipolos según la carga de las partículas (Adamson y Gast, 1997).

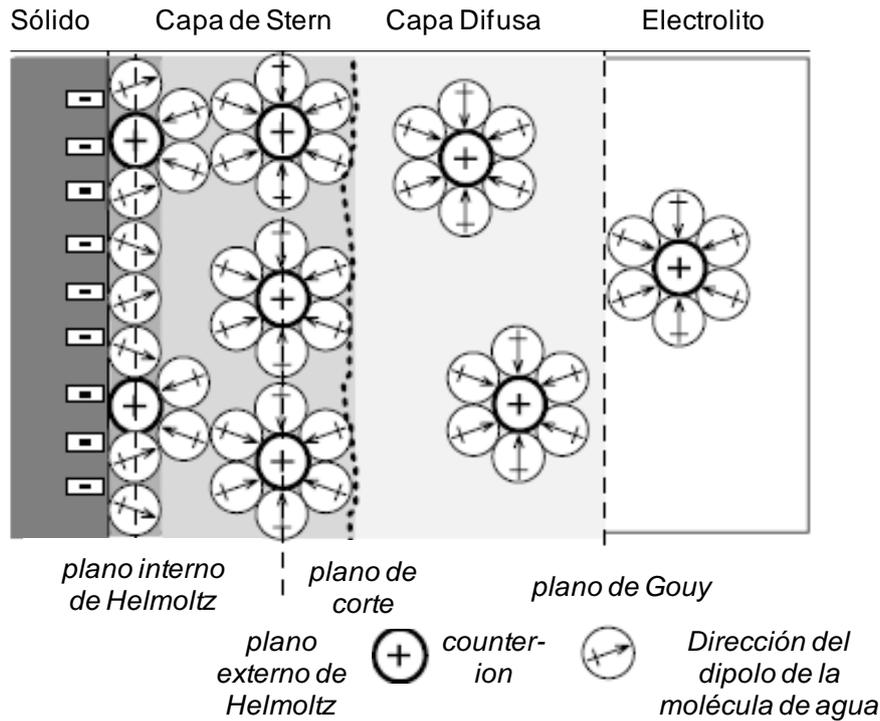


Figura 2.12: Distribución de iones en la doble capa difusa (Meunier, 2005).

Se han realizado distintos modelos matemáticos que describen la DCD, aunque para arcillas el modelo más semejante es el modelo de superficies planas de Gouy-Chapman. Este modelo se basa en cuatro supuestos: (1) los iones son cargas puntuales, sin volumen; (2) las cargas en la superficie del sólido se encuentra perfectamente distribuida; (3) la superficie es un plano lo suficientemente amplio en comparación al espesor de la doble capa; y (4) la permitividad del medio es independiente de la posición (Mitchell, 1993). Con estas consideraciones, el potencial eléctrico Ψ varía exponencialmente con la distancia a la superficie de las partículas de la siguiente manera:

$$\Psi = \Psi_0 \exp^{-\kappa x} \quad 2.1$$

Donde Ψ_0 representa el potencial eléctrico en la superficie de la partícula y x la distancia desde la superficie. Según la ecuación 2.1, el centro de gravedad de la carga difusa se encuentra a una distancia $x=1/\kappa$, por lo que el valor κ^{-1} representa una medida del espesor de la doble capa (Mitchell, 1993). Esta distancia es conocida como distancia de Debye-Hückel y viene definida por la Ec. 2.2

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 RDT}{2F^2 I}} \quad 2.2$$

Donde $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ F/m es la permitividad del vacío, $R = 8,314$ J/(K mol) es la constante universal de los gases ideales, D es la constante dieléctrica del fluido, T es la temperatura absoluta y $F = 96485$ C/mol es la constante de Faraday, I representa la fuerza iónica del electrolito, definida como la semisuma de los productos de las concentraciones iónicas en el seno de la solución por la valencia de cada ión, según se expresa en la Ec. 2.3.

$$I = \frac{1}{2} \sum C_{0,i} v_i^2 \quad 2.3$$

En donde C es la concentración y v la carga de cada ión i , mientras que el subíndice 0 indica el valor de la propiedad en el seno de la solución. En condiciones estándares (298 K, 1 atm) puede observarse que el espesor de la doble capa dependerá de manera inversamente proporcional con la raíz cuadrada de la concentración del ión disociado y con su valencia y de forma directa con la raíz de la constante dieléctrica, aunque este último parámetro no suele ser tenido en cuenta debido a que el fluido poral suele ser agua. La carga del ión tiene un doble efecto ya que el potencial en la superficie de las partículas Ψ_0 varía también de manera inversamente proporcional con la valencia, según la Ec. 2.4:

$$\Psi_0 = \frac{z k_b T}{v e} \quad 2.4$$

Donde $k_b = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K es la constante de Boltzmann, $e = 1,902 \times 10^{-19}$ C es la carga elemental del electrón y z es una función del potencial dada por la Ec. 2.5:

$$z = 2 \operatorname{arcsinh} \left(\frac{\sigma}{\sqrt{8 C_0 \epsilon_0 D k_b T}} \right) \quad 2.5$$

Donde σ es la carga de la doble capa (C/m^2) que se obtiene a través del producto de la densidad de carga superficial, Γ , y la constante de Faraday. La temperatura, por su parte, tiene un efecto directo en el espesor de la DCD, aunque un aumento en la misma implica también una disminución en la constante dieléctrica, por lo que su efecto combinado es casi nulo (Mitchell, 1993). Finalmente, la densidad de carga superficial se obtiene mediante el cociente entre la capacidad de intercambio catiónica (CIC) en (eq/g) y la superficie específica del sólido (m^2/g), como expresa la Ec. 2.6.

$$\Gamma = \frac{CIC}{S_s} \quad 2.6$$

La Tabla 2.7 recopila modelos simplificados para el cálculo de la doble capa, dependientes del tipo de electrolito.

Tabla 2.7. Espesor de la DCD según los iones disueltos en agua (Israelachvili, 2011; Hiemenz y Rajagopalan, 1997).

Electrolito	Ejemplo	Espesor de la doble capa difusa (m)
1:1	NaCl, KNO ₃	$\frac{0,304 * 10^{-10}}{\sqrt{c_0}}$
2:2	MgSO ₄ , CaS	$\frac{0,152 * 10^{-10}}{\sqrt{c_0}}$
Electrolitos asimétricos	CaCl ₂ (2:1) Al ₂ (SO ₄) ₃ (3:2)	$4,30 * 10^{-10} \left(\frac{1}{\sum c_0 z^2} \right)^{1/2}$

Adicionalmente, existen otros factores que influyen en el espesor de la DCD que no resultan fáciles de evaluar debido a que no se encuentran detallados en la ecuación o porque quedan separados debido a las suposiciones del modelo. El modelo de Gouy-Chapman asume cargas puntuales, mientras que los iones tienen un tamaño definido obteniéndose de esa manera una concentración menor a la predicha en la superficie de la partícula. La teoría de Stern (1924) da cuenta del tamaño de los iones agregando una capa de contraiones pegada a la superficie donde se encuentra cerca del 75% de los iones de la DCD (Sposito, 1989), lo que se muestra en la Figura 2.13.

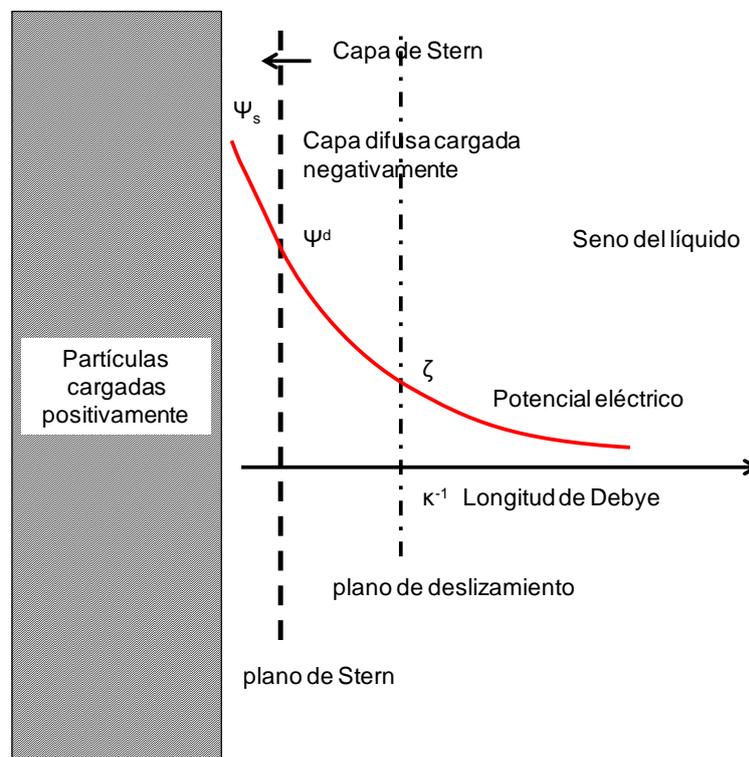


Figura 2.13: Variación del potencial en la capa de Stern (Sposito, 1989).

Existen además dos parámetros que juegan un rol relevante en la interacción fluido-partícula, el pH del medio y las capacidades de intercambio catiónica y aniónica (CIC y CIA, respectivamente). Los sólidos analizados en el presente trabajo cuentan generalmente con grupos hidroxilos u oxígenos expuestos en sus superficies, los cuales se protonan o desprotonan según el pH del medio disminuya o aumente, respectivamente, cambiando la carga superficial de las partículas (Santamarina *et al.*, 2001). Resulta útil en este aspecto destacar dos valores que son característicos de los distintos sólidos; el *punto de carga cero* (PCC) corresponde al pH para el cual la sumatoria de las cargas superficiales es nula, mientras que el *punto isoeléctrico* (PI) corresponde al pH para el cual la carga neta de la partícula y su capa difusa es cero, lo que incluye también las cargas permanentes desarrolladas por la sustitución isomórfica, como se muestra en la Figura 2.14. En el PCC el potencial de Stern es nulo, mientras que en el PI son nulos el potencial zeta y la movilidad electroforética (Santamarina *et al.*, 2001; Sharma y Reddy, 2004). La Tabla 2.8 recopila datos de los PCC de diferentes materiales, destacándose el bajo valor para la montmorillonita, teniendo en cuenta que la mayoría de los sólidos, a pH menores a 2, comienzan a disolverse perdiendo todas sus propiedades eléctricas y estructurales.

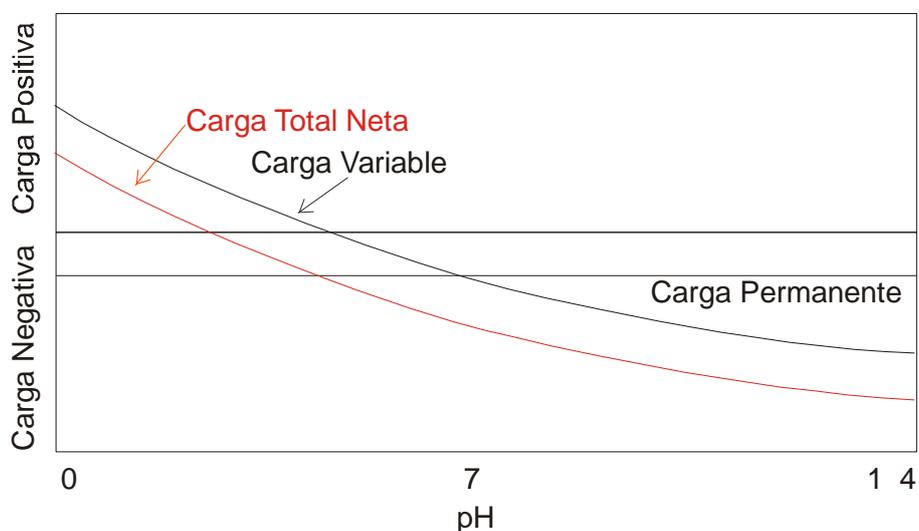


Figura 2.14: Carga superficial de los suelos en función del pH (adaptado de Sharma y Reddy, 2004).

La capacidad de intercambio por su parte corresponde a la suma de los cationes que puede intercambiar el sólido, la cual depende de su superficie específica y su carga superficial por lo que los factores externos también influirán en los valores obtenidos. Además, debe notarse que existe un orden de preferencia en cuanto al reemplazo de iones, siendo más firmemente retenidos aquellos de mayor valencia y menor radio iónico.

Si bien la capacidad de intercambio puede referirse a los cationes o los aniones, en las arcillas, con carga negativa, suele despreciarse la segunda la cual toma relevancia en los óxidos y oxohidróxidos. La Tabla 2.9 muestra rangos típicos de capacidades de intercambio catiónico para distintos minerales y tipos de suelos.

Tabla 2.8. Puntos de carga cero (PCC) de distintos óxidos, hidróxidos y aluminosilicatos.
Recopilado de Sharma y Reddy (2004) y Pierre (1998).

Material	PCC	Material	PCC	Material	P.C.C.
V₂O₅	1,50	Al-O-Si	6,00	Birnesita	2,00
δ-MnO₂	1,50	ZrO₂	6,70	Caolinita	4,50
β-MnO₂	7,30	ZnO	8,00	Geotita	7,50
SiO₂	2,50	Cr₂O₃	8,40	Hematita	8,20
SiO₂ (quarzo)	3,70	Al₂O₃	9,00	Gibsita	8,50
TiO₂	6,00	MgO	12,00	Montmorillonita	<2,5

Tabla 2.9. Capacidades de intercambio catiónicas (CIC) típicas para distintos materiales.
Recopilado de Mitchell (1993); Porta Casanellas *et al.* (2003) y Sharma y Reddy (2004).

Material	CIC (meq/100 g)	Material	CIC (meq/100 g)	Material	CIC (meq/100 g)
Mica	0	Vermiculita	80-150	Halloisita 2H₂O	5-10
Arena	0-7	Esmeclita	80-150	Halloisita 4H₂O	40-50
Clorita	10-40	Alófana	10-150	Paligorskita	5-30
Illita	10-40	Saponita	80-120	Montmorillonita	80-150
Caolinita	1-15	Glauconita	5-40	Materia orgánica	100-300
Óxidos	2-6	Atapulgitita	20-30	Loam limoso	9-27

2.4.2. Flujo en medios porosos

Interacciones entre partículas

El transporte de contaminantes a través de un medio poroso se encuentra íntimamente relacionado con la estructura del medio poroso, que viene determinada por las distintas fuerzas entre las partículas. Estas fuerzas pueden dividirse según su naturaleza en esqueléticas, capilares y eléctricas, las cuales cambian su magnitud relativa según el tamaño y la composición de las partículas y el contenido de agua del medio.

Las fuerzas esqueléticas F^{SK} o de contacto dependen de la cantidad de contactos entre las partículas, la relación de vacíos e y de la presión de confinamiento σ_0 , según lo expresa la Ec. 2.7 (Santamarina *et al.*, 2001):

$$F^{SK} = 4R^2\sigma_0 \frac{\pi(1+e)}{nc} \quad 2.7$$

donde $4R^2$ representa el área de contribución de la partícula y nc es un factor empírico conocido como *número de coordinación*. En el caso de un empaquetamiento cúbico simple $nc = \pi(1+e)$.

Por su parte, las fuerzas capilares F^C , dadas en la interfaz de sólido-líquido-aire en medios no saturados, generan una succión entre las partículas, la cual se define como la diferencia de la presión del aire u_a y la del agua u_w en el menisco formado en la interfaz de estos, según se detalla la Ec. 2.8 (T_s es la tensión superficial) y se muestra en la Figura 2.15.

$$\Delta u = u_a - u_w = T_s \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad 2.8$$

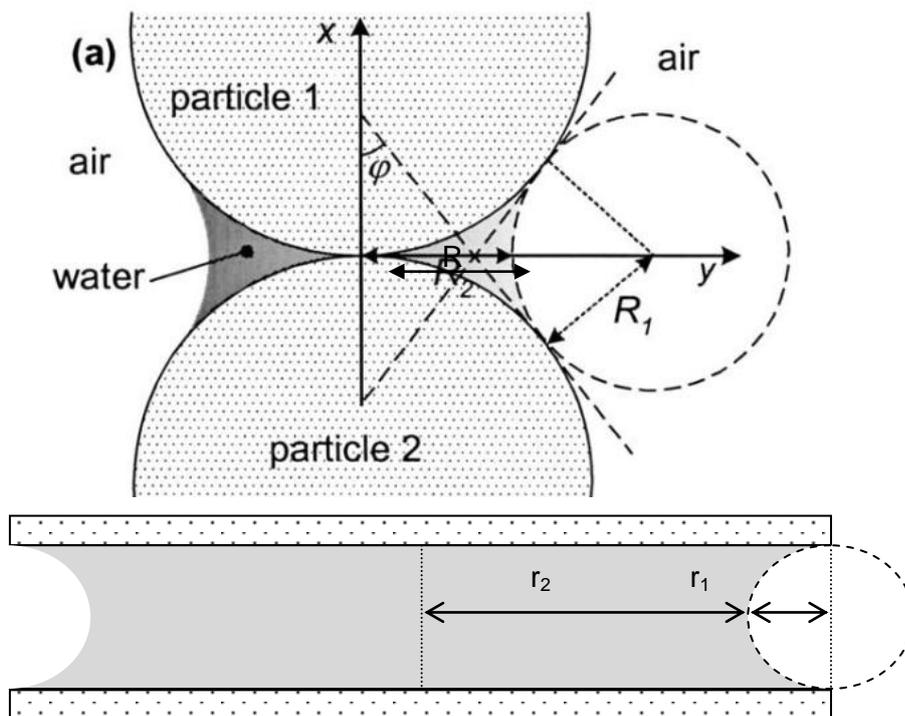


Figura 2.15: Menisco capilar en partículas esféricas y planas (Santamarina *et al.*, 2001).

De esta manera, en el caso de las partículas esféricas, la fuerza capilar viene dada por la Ec. 2.9.

$$F^C = \Delta u(\pi r_2^2) + T_s(2\pi r_2) \quad 2.9$$

Asumiendo una geometría toroide en el menisco y un empaquetamiento cúbico simple, la ecuación 2.9 puede reescribirse como (Santamarina *et al.*, 2001):

$$F^C = T_s R \pi \left[2 - \left(\frac{8}{9} w G_s \right)^{1/4} \right] \quad 2.10$$

Donde w es el contenido gravimétrico de agua y G_s la gravedad específica del sólido.

En el caso de partículas planas, el radio r_2 es mucho mayor que r_1 , por lo que el cociente del primero puede despreciarse de la Ec. 2.8 (Δu), y la fuerza capilar queda definida como:

$$F^C = \frac{T_s S_s \gamma_w}{wg} \pi r_2^2 \quad 2.11$$

Donde γ_w corresponde al peso unitario húmedo de la muestra, S_s es la superficie específica de las partículas sólidas y g es la aceleración debido a la gravedad.

Finalmente, el tercer factor a considerar entre las fuerzas entre partículas son las fuerzas eléctricas, las cuales se dividen en las interacciones atractivas de Coulomb y de van der Waals, las repulsivas dependientes de la doble capa difusa y las fuerzas de corto alcance de solvatación y de repulsión de Born.

Las atracciones coulombianas se dan en partículas cargadas de arcillas, entre los bordes cargados positivamente y las caras cargadas negativamente. Este tipo de interacción es inversamente proporcional a la distancia entre las superficies (r) y directamente proporcional con las cargas (q), según se muestra en la Ec. 2.12.

$$F_c^E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 D} \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad 2.12$$

Por su parte, las atracciones del tipo de *van der Waals* se desarrollan en cualquier cuerpo, aunque adquieren mayor relevancia en partículas eléctricamente neutras, mediante la generación de dipolos instantáneos. Esta fuerza decrece rápidamente con la distancia (d), aunque es responsable de fenómenos de macroescala como la tensión superficial o la floculación de suspensiones (Santamarina *et al.*, 2001). La Tabla 2.10 recopila las ecuaciones para el cálculo de la fuerza atractiva de van der Waals, la cual depende de la geometría de las partículas, la distancia de separación y la constante de Hamaker (A_h). Esta constante depende a su vez de la naturaleza de

las partículas y del fluido entre las mismas, decreciendo a medida que las constantes dieléctricas de ambos se asemejan (Santamarina *et al.*, 2001). El valor de A_h es del orden de 10^{-20} J, siendo $3,1 \times 10^{-20}$ J para caolinita, $2,2 \times 10^{-20}$ J para montmorillonita y $6,4 \times 10^{-21}$ J para sílica, todas separadas por agua (Mitchell, 1993; Israelachvili, 2011).

Tabla 2.10. Fuerzas de atracción de van der Waals para distintas geometrías (Israelachvili, 2011).

Geometría	Fuerza
Partículas planas paralelas (por área unitaria)	$F_W^E = -\frac{A_h}{6\pi d^3}$
Partículas esféricas de radio r_1 y r_2	$F_W^E = -\frac{A_h}{6d^2} \frac{r_1 r_2}{(r_1 + r_2)}$
Esfera y partícula plana	$F_W^E = -\frac{A_h}{6d^2} \frac{r_1 r_2}{(r_1 + r_2)}$
Cilindros paralelos (por longitud unitaria)	$F_W^E = -\frac{A_h}{6\sqrt{2}d^{5/2}} \left[\frac{r_1 r_2}{(r_1 + r_2)} \right]^{1/2}$

Adicionalmente, la interacción repulsiva está dada por las dobles capas difusas de las partículas cargadas, principalmente de las arcillas debido a su elevada relación área superficial/volumen. Este tipo de fuerzas son de largo y corto alcance y, aunque su análisis matemático varíe, ambos llevan a las mismas conclusiones. En el caso de distancias interparticulares mayores al doble de la distancia de Debye, los campos eléctricos de alto alcance de las partículas y sus DCD comienzan a interactuar, repeliéndose con una fuerza dada por la Ecuación 2.13, mientras que en el caso de separaciones menores al doble del espesor de la DCD la fuerza puede calcularse según la Ec. 2.14 (Santamarina *et al.*, 2001).

$$F_{DCD}^E = 64RTC_0 e^{-d\kappa} \quad 2.13$$

$$F_{DCD}^E = 2RTC_0 \left(\frac{2\pi^2}{r^2\kappa^2} - 1 \right) \quad 2.14$$

donde R es la constante universal de los gases, T la temperatura absoluta, d la separación de las partículas y κ la inversa de la distancia de Debye.

Los efectos de atracción de van der Waals y la repulsión de las DCD suelen ser analizados de forma conjunta mediante dos modelos, siendo los más conocidos el modelo DLVO (por Derjaguin y Landau, y Verwey y Overbeek) y el modelo propuesto por Langmuir (Santamarina *et al.*, 2001).

Debido a que las interacciones del tipo de van der Waals no son tan sensibles a la concentración iónica como lo es la repulsión por DCD, el modelo DLVO las considera fijas (Israelachvili, 2011). La Figura 2.16, muestra la variación de las fuerzas repulsivas y atractivas y las resultantes propuestas por el modelo DLVO para distintas concentraciones iónicas y densidades de carga superficiales.

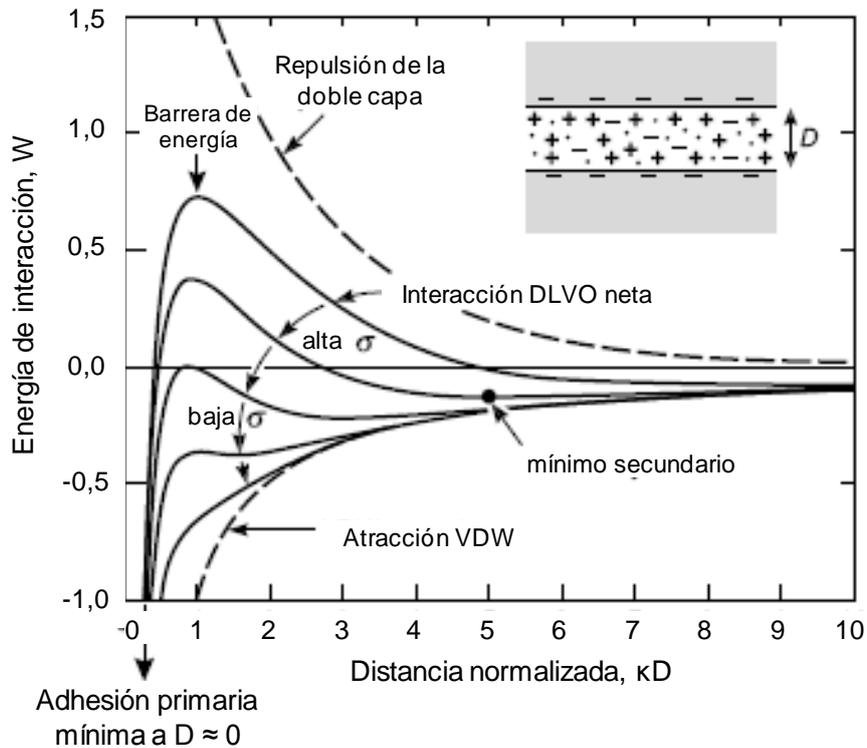


Figura 2.16: Fuerza de interacción resultante del modelo DLVO (Israelachvili, 2011).

σ representa la densidad de carga superficial.

Según esta teoría, existen varios puntos a resaltar de la imagen. En primera instancia podemos observar la existencia de una barrera de energía repulsiva que debemos vencer para lograr la adhesión de las partículas, la cual disminuye a medida que aumenta la concentración del electrolito o disminuye la densidad de carga superficial, disminuyendo en ambos casos la repulsión de las DCD. Existe además una concentración iónica, llamada *concentración crítica de coagulación* a partir de la cual el máximo de energía neta se encuentra dentro de la zona de atracción por lo que las partículas coagulan rápidamente. Finalmente, a medida que la carga superficial llega a cero o la concentración iónica se eleva fuertemente, la energía neta se aproxima a la energía de atracción de van der Waals y las partículas se atraen desde cualquier distancia (Israelachvili, 2011). Sin embargo, si bien es el modelo más utilizado, el modelo DLVO falla en predecir el comportamiento de arcillas que no son expansivas, ni explica completamente el comportamiento a pequeñas distancias (menores a 3 nm)

ni la atracción que se produce en el campo lejano por interacciones coulómbicas (McBride y Baveye, 2002). Estos comportamientos pueden explicarse mediante la teoría de Langmuir en donde explica el comportamiento en el campo lejano mediante la interacción entre las partículas cargadas y los contraiones de otra partícula (Santamarina *et al.*, 2001; McBride y Baveye, 2002).

Estructura del medio poroso

La estructura de un medio poroso corresponde a la forma en la cual las partículas sólidas se agregan en unidades mayores, incluyendo los poros que se forman en dicha agregación. Estos agregados pueden organizarse como empaquetamientos en el caso de las partículas gruesas o como asociaciones de partículas y grupos de partículas en el caso de los sólidos finos. (Porta Casanellas *et al.*, 2003; Santamarina *et al.*, 2001).

Existen diferentes métodos para diferenciar un medio grueso de uno fino, pasando desde una perspectiva simplista como la posibilidad de identificar partículas unitarias con la vista, pasando por la Clasificación Unificada que separa las partículas que quedan retenidas en una malla de 75 μm de apertura o una clasificación ingenieril práctica como ser el desarrollo de condiciones drenada durante una carga (Santamarina *et al.*, 2001). Adicionalmente se pueden tomar un criterio referido a las fuerzas actuantes, relacionando las fuerzas eléctricas con el peso (W) (Ecuación 2.15) o, en el caso de suelos no saturados, las fueras capilares con el peso (Ecuación 2.16)

$$\frac{F^E}{W} = \frac{A_s(F_{DCD}^E - F_W^E)}{mg} = \frac{S_s(F_{DCD}^E - F_W^E)}{2g} \quad 2.15$$

$$\frac{F^C}{W} = \frac{A_s(\xi S_s/w)}{mg} = \frac{S_s^2(\xi)}{wg} \quad 2.16$$

Donde A_s es el área superficial de las partículas y ξ es una constante de proporcionalidad.

De esta manera podemos diferenciar las partículas gruesas como aquellas en las que las fuerzas esqueléticas y gravitacionales son más relevantes que las capilares y eléctricas. En una aproximación general, las fuerzas capilares se equiparan con las gravitacionales cuando las partículas tienen un tamaño de 2 mm, mientras que las fuerzas eléctricas recién se equiparan cuando el tamaño es de 1 a 10 μm (Santamarina *et al.*, 2001).

Adicionalmente, el agregado de partículas menores que ocupen los poros de las partículas más grandes aumentará la densidad del conjunto y disminuirá la porosidad del sistema. Cuanto mayor sea el cociente entre el tamaño de las partículas grandes y las pequeñas menor será la porosidad final, mientras que por otro lado la mayor densidad se logra con una fracción volumétrica de las partículas pequeñas cercana al 30% (Fayed y Otten, 1997; Maier *et al.*, 1999).

Según diferentes condiciones de pH, fuerza iónica del medio, carga superficial, humedad y densidad del medio, entre otras, se pueden lograr estructuras agregadas o dispersas y floculadas o defloculadas. Mitchell y Soga (2005) separa las asociaciones entre partículas, llamando agregadas a aquellas que tienen una asociación del tipo cara-cara y dispersas a aquellas que no la poseen, mientras que las asociaciones entre los agregados de partículas dan medios floculados (cuando existen asociaciones cara-cara o cara-borde) o defloculados cuando no existen interacciones entre los agregados (Figura 2.17)

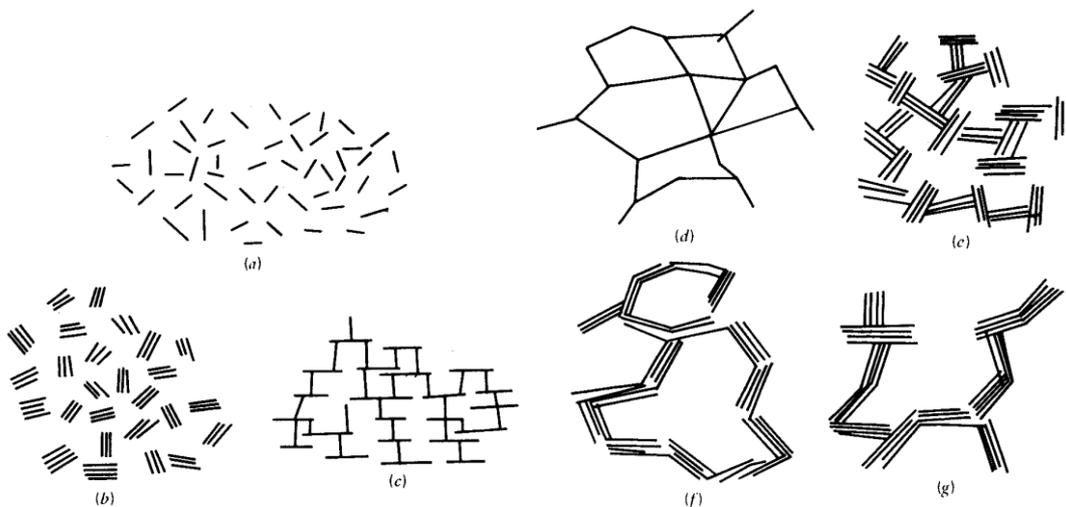
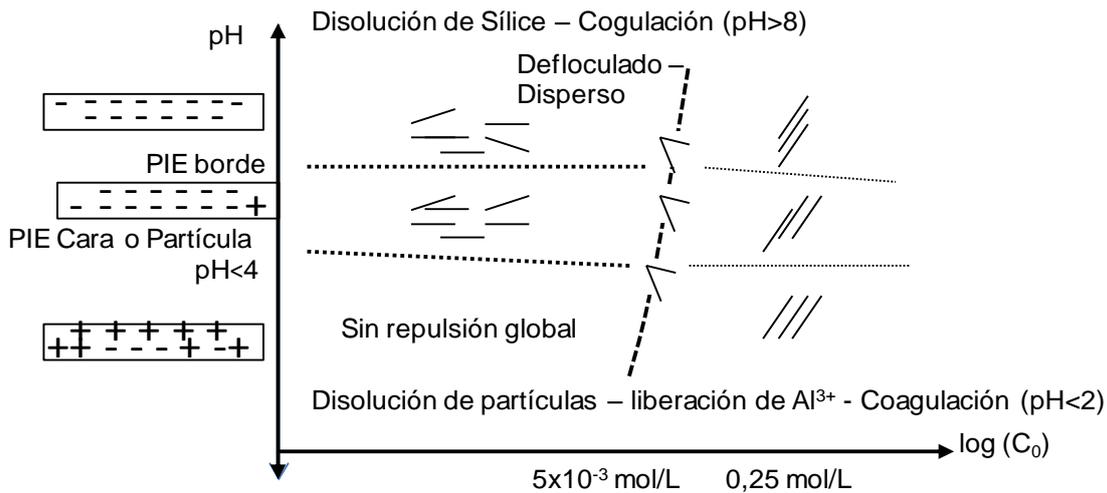


Figura 2.17: Asociaciones entre partículas (Mitchell y Soga, 2005).

Las fuerzas eléctricas son las principales responsables de las distintas asociaciones entre la partículas finas, siendo las más relevantes las interacciones coulombianas, la repulsión por DCD y las fuerzas de van der Waals. Las interacciones del tipo cara-borde se desarrollan para atracciones coulombianas de los bordes positivos con las caras negativas, principalmente en partículas gruesas como las caolinitas donde la repulsión por DCD de las caras no tiene tanto impacto en los bordes (Santamarina, 2002a). Los agregados del tipo cara-cara se desarrollan en medio con elevada fuerza iónica, debido a que esta disminuye la repulsión por DCD mientras que prácticamente no afecta la atracción por fuerzas de van der Waals, o mediante la protonación de los

sitios cargados negativamente en las caras de las partículas, lo que disminuye el potencial de Stern y elimina la repulsión por DCD (Santamarina, 2002a; Israelachvili, 2011). Finalmente, existe una interacción intermedia entre la agregación cara-cara y la floculación cara-borde, conocida como floculación borde-borde, la cual se desarrolla a fuerzas iónicas intermedias y a un pH del medio cercano al punto isoelectrico (van Olphen, 1964). Las distintas interacciones tienen entonces como variables fundamentales el pH y la fuerza iónica del medio, según se muestra en la Figura 2.18.



Potencial de Stern y R_{DL} disminuyen – Att de Van der Waals predominan

Figura 2.18: Interacciones entre partículas de montmorillonita (Palomino y Santamarina, 2005).

Finalmente, las distintas interacciones entre las partículas finas y gruesas darán lugar a la estructura del medio poroso, actuando las partículas finas como conectores y cementantes entre las partículas más gruesas. La Figura 2.19 muestra las distintas estructuras que pueden formarse y que, eventualmente, son las que le conferirán al suelo su comportamiento a macroescala.

Conductividad hidráulica: ecuaciones, factores, modelos

La conductividad hidráulica (k) es la capacidad de un medio poroso de permitir el paso de un fluido y es esta advección del fluido una de las principales causas de dispersión y transporte de los contaminantes. El flujo a través de un medio poroso es gobernado por la ley de Darcy, la cual relaciona el caudal (Q) con el gradiente hidráulico (i) mediante la conductividad hidráulica, según se muestra en la Ec. 2.17:

$$Q = k i A \tag{2.17}$$

En donde A es el área transversal de la muestra e i es el gradiente hidráulico y viene definido como el cociente entre la carga hidráulica (h) y la longitud de la muestra (l), según se muestra en la Ec. 2.18.

$$i = \frac{dh}{dl} \quad 2.18$$

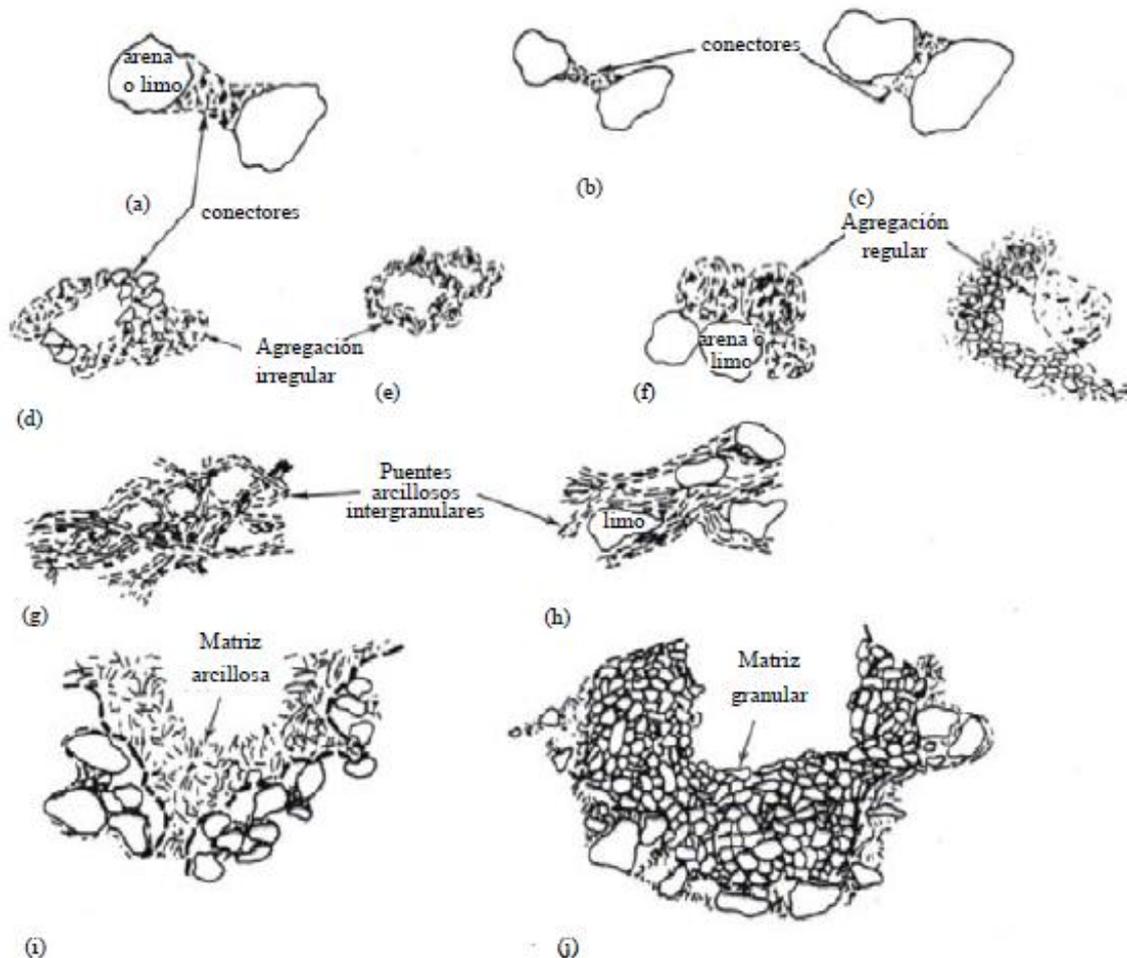


Figura 2.19: Esquema de las distintas estructuras entre partículas gruesas y finas: a) conectores, b) conectores, c) conectores, d) agregados irregulares mediante ensamble con conectores, e) agregados irregulares formando una estructura tipo panal de abeja, f) agregados regulares interactuando con la matriz de partículas, g) entretejidos de partículas de arcillas, h) entretejidos de partículas de arcillas con inclusiones de granos gruesos, i) matriz formada por partículas de arcillas, j) matriz formada por granos gruesos (Mitchell y Soga, 2005).

La conductividad hidráulica, a su vez, es un parámetro que depende tanto el medio sólido como del fluido que lo atraviesa (Santamarina *et al.*, 2001; Freeze y Cherry, 1979). Una forma de independizar parcialmente la conductividad hidráulica de las propiedades físicas del fluido viene dada por la Ec. 2.19

$$k = \frac{K\rho g}{\mu} \quad 2.19$$

Donde K representa la permeabilidad intrínseca del medio (m^2), ρ y μ son la densidad (kg/m^3) y viscosidad ($kg/m\cdot s$) del fluido, respectivamente, y $g = 9,8 \text{ m/s}^2$ es la aceleración debido a la gravedad.

Las condiciones inalteradas de un suelo o incluso aquellas obtenidas en un remoldeado o compactado en campo rara vez suelen ser representadas por las condiciones controladas obtenidas en laboratorio. Debido a esto se desarrollaron diversos métodos de determinación de k en laboratorio e *in-situ*. Sin embargo, debido a la dificultad y el tiempo necesario de ensayo, también se desarrollaron relaciones teóricas y empíricas entre k y distintas características del medio, como ser la distribución granulométrica, la porosidad o la superficie específica (Odong, 2007; Alyamani y Sen, 1993; Salarashayeri y Siosemarde, 2012).

Dentro de las ecuaciones teóricas, la más utilizada para el cálculo de la permeabilidad intrínseca consiste en la desarrollada por Kozeny y modificada por Carman y que toma en cuenta parámetros propios del medio poroso y del fluido, según se muestra en la Ec. 2.20

$$K = \frac{1}{k_0 T_0^2 S_0^2} \left(\frac{e^3}{1+e} \right) S^3 \quad 2.20$$

En donde k_0 y T_0 son factores relacionados con la forma de los poros y la tortuosidad del camino de flujo, respectivamente, S_0 es la superficie mojada por volumen unitario y S es el grado de saturación de la muestra. La ecuación 2.20 fue derivada de la ley de Poiseuille para flujo en tubos capilares y puede utilizarse para modelar un flujo laminar en limos o arenas, pero se no es posible validarla de manera sencilla para el caso de arcillas (Mitchell, 1993).

La mayoría de los modelos fenomenológicos relacionan la conductividad hidráulica con uno o varios diámetros de grano característicos y la porosidad. Los modelos de permeabilidad más aceptados se resumen en la Tabla 2.11.

Las determinaciones de la conductividad hidráulica *in-situ* y en laboratorio sirven para una caracterización más concreta del medio poroso. Sin embargo existen numerosos factores que afectan el resultado y deben ser tenidos en cuenta al realizar en ensayo. La influencia de estos factores se esquematiza en la Tabla 2.12.

Tabla 2.11. Modelos para el cálculo de la conductividad hidráulica, k . (Recopilado de Odong, 2007; Alyamani y Sen, 1993; Salarashayeri y Siosemarde, 2012).

Autor	Fórmula	Valor de C	Rango de Aplicación
Hazen	$k = \frac{\rho g}{\mu} C [1 + 10(n - 0,26)] d_{10}^2$	6×10^{-4}	0,1 – 3 mm
Kozeny	$k = \frac{\rho g}{\mu} C \left[\frac{n^3}{(1 - n)^2} \right] d_{10}^2$	$8,3 \times 10^{-4}$	Limo y arena
Breyer	$k = \frac{\rho g}{\mu} C \log \left(\frac{500}{C_u} \right) d_{10}^2$	6×10^{-4}	0,06–0,6 mm
Slichter	$k = \frac{\rho g}{\mu} C n^{3,287} d_{10}^2$	1×10^{-2}	0,01 – 5 mm
Terzaghi	$k = \frac{\rho g}{\mu} \sqrt{\frac{d_{75}}{d_{25}}} \left(\frac{n - 0,13}{\sqrt[3]{1 - n}} \right)^2 d_{10}^2$	-	Arena gruesa
USBR	$k = \frac{\rho g}{\mu} C d_{20}^{2,3}$	$4,8 \times 10^{-4}$	Arena media
Alyamani y Sen	$k = \frac{\rho g}{\mu} 1300 [I_0 + 0,025(d_{50} - d_{10})]^2$	-	-
Salarashayeri y Siosemarde	$k = \frac{\rho g}{\mu} [10,06 + 118,54(d_{10}) - 12,50(d_{50}) - 7,32(d_{60})]$	-	-

Nota: C es una constante de proporcionalidad que depende del modelo, I_0 es la intersección (mm) de la línea formada por el d_{50} y el d_{10} con el eje del tamaño de granos y d_{10} , d_{20} , d_{25} , d_{50} , d_{60} , d_{75} representan los diámetros mayores al 10%, 20%, 25%, 50%, 60% y 75% de las partículas, respectivamente.

Los ensayos de laboratorio suelen realizarse en permeámetros de pared rígida o permeámetros de pared flexible y, si bien no se reportan diferencias significativas en los ensayos realizados con uno o el otro, existen condiciones particulares que deben ser tenidas en cuenta para el correcto desarrollo del ensayo (Boynton y Daniel, 1985). Los permeámetros de pared flexible evitan las filtraciones que suelen producirse por la pared en el caso que ésta sea rígida, además que permite controlar y modificar las tensiones verticales y horizontales de la muestra durante el ensayo (Schmitz, 2006). En contrapartida, las membranas de los permeámetros de pared flexible pueden presentar incompatibilidad con ciertos fluidos orgánicos y el elevado costo de los equipos (Daniel *et al.*, 1985).

Un segundo factor de importancia relacionado con el ensayo propiamente dicho es el gradiente hidráulico utilizado debido a las desviaciones que se observan en la ley de Darcy a gradientes extremos. La ley de Darcy es válida para un flujo laminar, lo que significa que en suelos el coeficiente de Reynolds (Re) debe ser menor a 1, esto

significa que al trabajar con agua sólo se consigue con un diámetro de partículas menor a 0,45 mm (Shroff y Shah, 2003). Además, al trabajar con gradientes elevados se promueve la migración de partículas finas (Ng y Lo, 2010). Por otro lado, a bajos gradientes hidráulicos, la interacción fluido-partícula genera un comportamiento no newtoniano del fluido (Mitchell y Soga, 2005), al mismo tiempo que una baja velocidad de flujo promueve reacciones químicas y biomedidas debido al mayor tiempo de contacto entre el suelo y el flujo (Rockhold *et al.*, 2002). Debido a esto se considera que existe un valor de gradiente mínimo que debe ser sobrepasado para que exista flujo en un medio de partículas finas (Mitchell *et al.*, 1965).

Por otro lado, la prehidratación de las muestras y el fluido utilizado para esto cobran relevancia en el caso de las partículas más finas ya que se producirá una modificación en el espesor de las dobles capas difusas y se promoverá una fábrica distinta en el medio poroso (Gleason *et al.*, 1997). Además, el tiempo de ensayo resulta relevante también en este tipo de suelos ya que la duración del ensayo permitirá el desarrollo de biofilms bacterianos que modificarán la conductividad hidráulica (Francisca y Glatstein, 2010).

Finalmente, la humedad, energía y método de compactación también influyen en el resultado obtenido, siendo el más relevante de estos la humedad debido al abrupto descenso de la conductividad hidráulica que se obtiene al compactar el suelo por encima de la humedad óptima. El contenido de humedad óptimo (CHO) corresponde a la humedad del suelo para la cual la densidad seca obtenida es máxima, obteniéndose una estructura floculada si se compacta con una humedad menor al CHO y una estructura dispersa al compactarlo con uno mayor (Mitchell, 1960; Lambe (1958) en Boynton y Daniel, 1985).

Dentro de los parámetros propios del medio poroso que influyen en la conductividad hidráulica encontramos la porosidad de la muestra, la distribución e interconectividad de los poros y el grado de saturación, así como también la densidad seca, el tamaño de los terrones y la capacidad tixotrópica de los suelos, estando los cinco primeros íntimamente relacionados.

La porosidad de la muestra incide directamente sobre la conductividad hidráulica ya que el fluido se desplazará a través de los poros del medio, por lo que a mayor porosidad, mayor será la conductividad hidráulica (Das, 2008). Sin embargo debe evaluarse conjuntamente la distribución e interconectividad de los poros, ya que sólo los poros interconectados (que contribuyen a la porosidad efectiva) son los que

transportarán el fluido (García-Bengochea *et al.*, 1979), y la saturación de la muestra debido a que una saturación parcial generará zonas con burbujas de aire que disminuirán los canales de flujo efectivos (Oberdorfer y Peterson, 1985; Dullien, 1992). Al analizar el tamaño de los terrones observamos que este factor tiene amplia relevancia para bajos contenidos de humedad, donde los terrones son difíciles de disgregar y forman así poros de mayor tamaño (Benson y Daniel, 1990). Asimismo, la densidad seca de la muestra resulta un indicativo del tipo de poros, aumentando de manera significativa (y reduciendo la conductividad hidráulica) cuando los poros grandes han sido destruidos (Benson y Daniel, 1990). Por su parte, la tixotropía tiene una incidencia leve en la conductividad hidráulica, presentando fundamentalmente en el caso de una compactación con una humedad menor al CHO (Mitchell *et al.*, 1965; Dunn y Mitchell, 1984).

Finalmente, el fluido permeante impacta de manera significativa en la conductividad de todos los suelos debido a los posibles cambios en la densidad o viscosidad (Ec. 2.19), pero tiene una mayor relevancia en los suelos finos debido a las razones expuestas anteriormente. Un fluido con elevada carga iónica generará una disminución de las DCD y consecuentemente la floculación de las arcillas, aumentando k (Petrov y Rowe, 1997; Jo *et al.*, 2001). De la misma manera, el pH de la solución afecta directamente las cargas superficiales de las partículas, promoviendo cambios de estado en su fábrica, además de la precipitación de compuestos químicos o la disolución del medio (van Gulck *et al.*, 2003).

2.5. Barreras de baja permeabilidad

Las barreras de baja permeabilidad son pantallas verticales u horizontales construidas con el objetivo de disminuir la migración de contaminantes, como una acción provisoria previa a la remediación final del sitio (Sharma y Reddy, 2004).

Existen dos tipos de configuración de estas barreras: las barreras verticales, utilizadas para redirigir o bloquear el flujo de agua; y las barreras horizontales utilizadas cuando no existe un estrato de baja permeabilidad en una zona contaminada o cuando se desea generar una zona de contención para el depósito de residuos sólidos.

Tabla 2.12. Influencia de los factores físicos y químicos en la conductividad hidráulica de suelos.

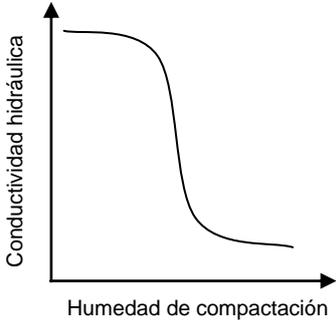
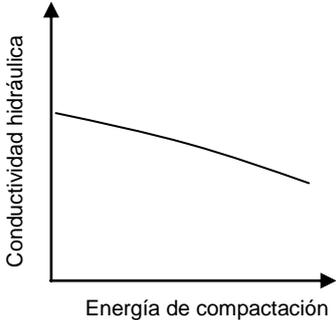
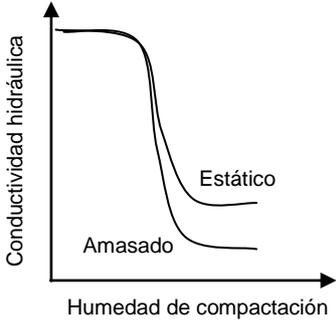
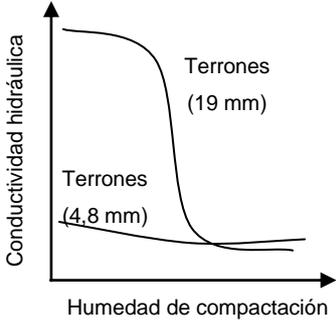
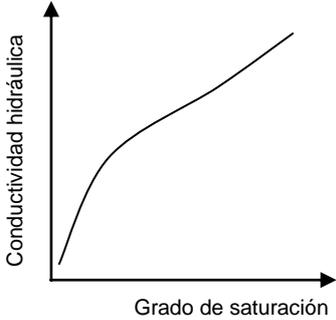
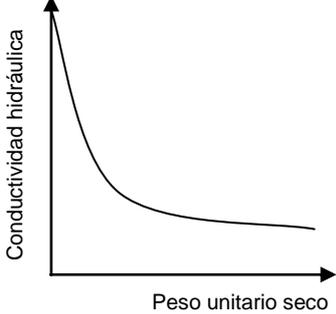
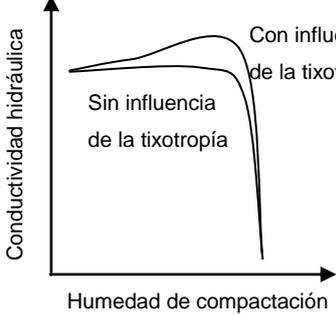
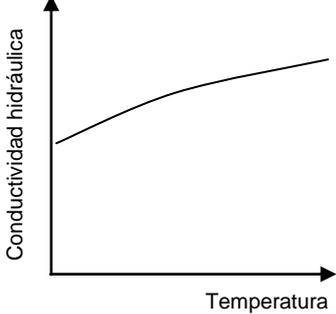
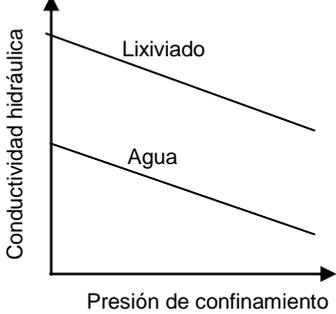
Factor	Comportamiento	Referencia
Humedad de compactación		<p>Mitchell <i>et al.</i>, (1965) Lambe y Whitmann (1969) Mitchell (1993) Attom (1997)</p>
Energía de compactación		<p>Seed y Chan (1959) Mitchell <i>et al.</i>, (1965) Attom (1997)</p>
Método de compactación		<p>Seed y Chan (1959) Mitchell <i>et al.</i>, (1965) Attom (1997)</p>
Tamaño del terrón		<p>Benson y Daniel (1990)</p>
Grado de saturación		<p>Mitchell <i>et al.</i>, (1965) Fredlund y Rahardjo (1993) Mitchell (1993)</p>

Tabla 2.12 (Cont.). Influencia de los factores físicos y químicos en la conductividad hidráulica de suelos.

Factor	Comportamiento	Referencia
Peso unitario seco (γ_d)	 <p>Conductividad hidráulica</p> <p>Peso unitario seco</p>	Benson y Daniel (1990)
Tixotropía	 <p>Conductividad hidráulica</p> <p>Humedad de compactación</p> <p>Con influencia de la tixotropía</p> <p>Sin influencia de la tixotropía</p>	Seed y Chan (1959) Mitchell <i>et al.</i> , (1965) Dunn y Mitchell (1984)
Temperatura	 <p>Conductividad hidráulica</p> <p>Temperatura</p>	Cho <i>et al.</i> , (1999)
Fluido permeante	 <p>Conductividad hidráulica</p> <p>Presión de confinamiento</p> <p>Lixiviado</p> <p>Agua</p>	Petrov y Rowe (1997)

Las barreras horizontales han sido utilizadas históricamente para evitar la migración de contaminantes hacia el agua subterránea en los vertederos de residuos sólidos urbanos. Si bien estas barreras se construyen luego de la excavación del terreno previo a la disposición del material, existen técnicas de construcción de barreras horizontales posteriores a la contaminación de un sitio. Estas técnicas incluyen el permeado de un agente cementante como el cemento portland o lodos de acrilato, la inyección del lodo aglomerante a presión, la construcción mediante una perforación dirigida o por fractura hidráulica, de las cuáles la inyección a presión es la más utilizada por la posibilidad de controlar las dimensiones y el lugar de la barrera e independizarse las heterogeneidades (Sharma y Reddy, 2004).

Las barreras de baja permeabilidad utilizadas en los rellenos sanitarios son uno de los principales aspectos considerados en esta tesis, por lo que un informe más detallado acerca de sus características se describe en las secciones siguientes.

2.5.1. Reglamentación

Las barreras de baja permeabilidad de los rellenos sanitarios no se encuentran reglamentadas en Argentina, sin embargo suelen utilizarse criterios de construcción impuestos en otros países del mundo. La reglamentación de la Unión Europea sobre la construcción de barreras es una de las más simples, exigiendo una barrera mineral con una conductividad hidráulica no superior a 10^{-9} m/s y 1 metro de espesor para los RSU o 5 metros para los residuos peligrosos (EC, 1999), con un sistema de recolección de lixiviados protegido por una capa de drenaje. Si bien esta normativa es a nivel europeo, algunos países de este continente tienen reglamentaciones más estrictas, como puede observarse en la Figura 2.20.

Por otra parte, la reglamentación estadounidense exige al menos la construcción de una barrera compuesta, formada por una membrana flexible de PEAD de 1,5 mm de espesor en contacto con una barrera mineral de al menos 61 cm, con una conductividad hidráulica no superior a 10^{-9} m/s (CFR, 2014). En el caso de residuos peligrosos, la barrera mineral deberá ser de al menos 91 cm (Sharma y Reddy, 2004).

En el caso de Argentina, las barreras son construidas con un material geológico compactado o mediante una capa compuesta de material geológico y una membrana. El material geológico utilizado suele ser el suelo local, el cual, en la mayoría de los casos, tiene una conductividad hidráulica superior a la recomendada por lo cual suele ser necesaria la adición de alguna arcilla comercial.

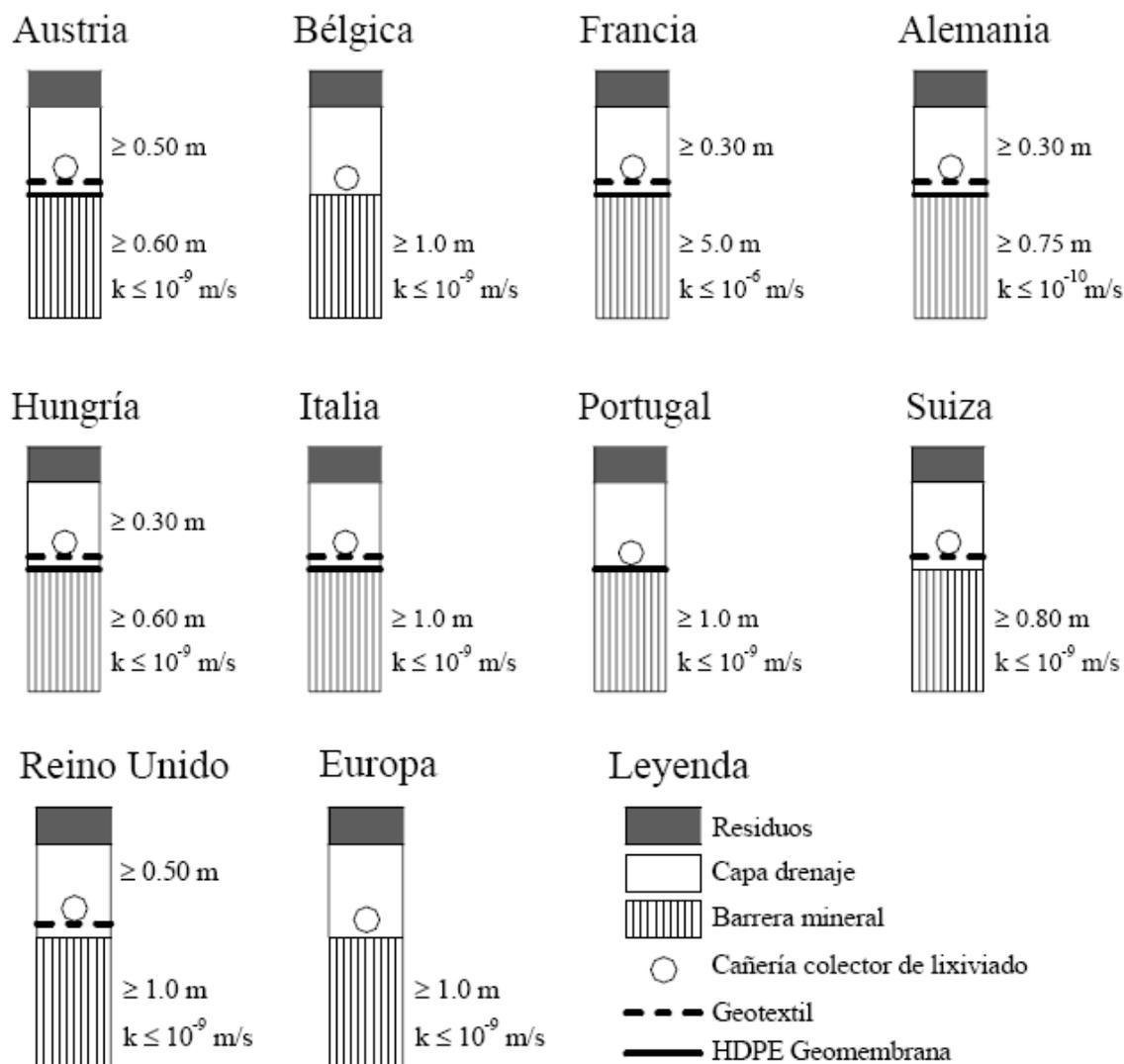


Figura 2.20: Sistemas de barrera de base de depósitos de residuos sólidos municipales en Europa (Chai y Miura, 2002; Manassero *et al.*, 2000).

2.5.2. Influencia del contenido de arcillas

Debido a la elevada conductividad hidráulica de los limos, cuyo valor se encuentra entre los 10^{-5} y 10^{-6} cm/s, es común la adición de distintos componentes para lograr un valor que se adecue a las recomendaciones y reglamentaciones.

Según la disponibilidad geográfica se han evaluado distintos constituyentes, siendo los más utilizados las bentonitas, zeolitas, suelos arcillosos marinos y lateríticos o pizarra molida, entre otros (Kayabali, 1997; Chalermyanont *et al.*, 2009; Mohamedzein *et al.*, 2005). Entre estos, las arcillas bentoníticas son las más utilizadas debido a su extremadamente baja conductividad hidráulica, en el orden de 10^{-10} cm/s, lograda por su elevada capacidad de hinchamiento.

Debido al costo propio del material y al relacionado con el transporte del mismo, se debe analizar la cantidad óptima de bentonita a utilizar en cada sitio; se considera en líneas generales que una cantidad de bentonita entre el 2% y el 10% es suficiente para lograr conductividades hidráulicas menores a 10^{-7} cm/s para diversos tamaños de suelos (Rowe *et al.*, 2004).

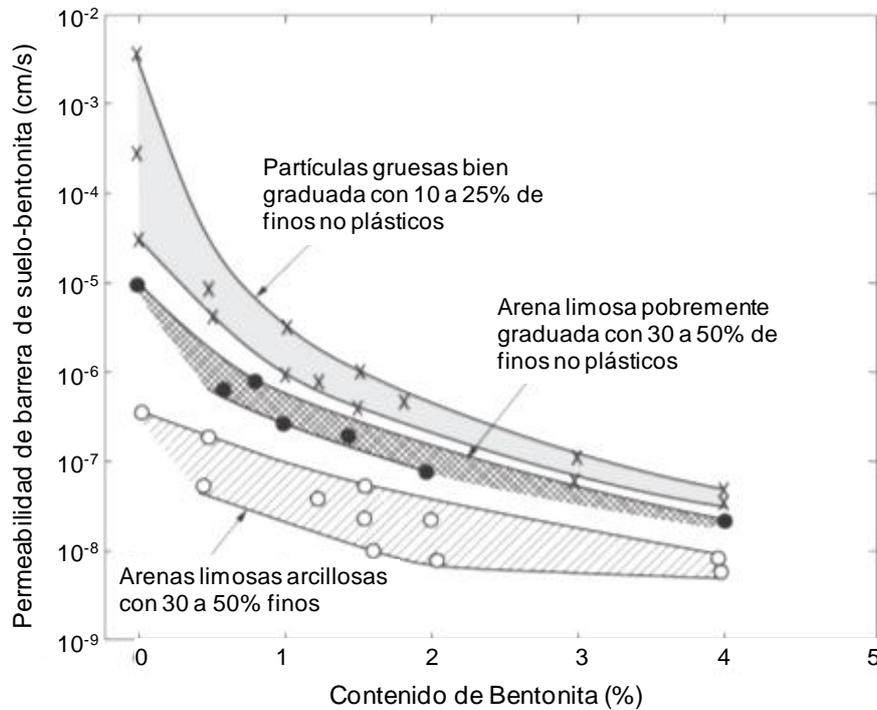


Figura 2.21: Efecto del contenido de bentonita en la conductividad hidráulica de una barrera de suelo-bentonita (D'Appolonia (1982) en Benson y Dwyer, 2006).

Adicionalmente, el agregado de bentonita también aumenta la capacidad de intercambio de la barrera (Sharma y Reddy, 2004), lo que permite que el agua que atraviesa la misma tenga una concentración iónica mucho menor.

Sin embargo, debido a su capacidad de hinchamiento y contracción, la bentonita puede provocar fisuras en las barreras como resultado de una desecación prolongada (Shan y Yao, 2000). Aún así, existen reportes de la capacidad de autoreparación de las barrera con bentonitas, tanto en las grietas por disecación como por pinchazos en las membranas producidas por los residuos (Li *et al.*, 2009; Tay *et al.*, 2001).

2.5.3. Influencia del tiempo y el fluido permeante

Debido al largo plazo que debe considerarse en el diseño de un vertedero, la influencia del tiempo en el desempeño de una barrera es un parámetro de fundamental

importancia. Los ensayos en laboratorio sobre la conductividad hidráulica de las barreras suelen consistir en ensayos de corta duración, permeados con agua destilada. En el caso de fluidos reales, con una elevada carga inorgánica, orgánica y microbiológica, el desarrollo de reacciones químicas y aumento en la concentración bacteriana promueve cambios en la conductividad hidráulica (Babeye *et al.*, 1998).

Además, los limos y la bentonita utilizada para las barreras de baja permeabilidad pueden presentar efectos tixotrópicos que influyen de manera directa en la conductividad hidráulica. Este tipo de suelos presentan un aumento en la conductividad hidráulica a medida que transcurre el tiempo entre la compactación y el permeado, atribuido al reordenamiento de la estructura por la floculación y agregación de las partículas (Mitchell *et al.*, 1965). Este efecto es más notorio cuando la compactación se realiza con una humedad superior a la óptima y a bajas presiones de confinamiento, como las que se generan en una barrera antes de la carga de residuos (Dunn y Mitchell, 1984; Rowe *et al.*, 2004).

El líquido permeante influye de manera directa e indirecta en la conductividad hidráulica de las barreras de suelos. La presencia de ácidos en el fluido promueve la disolución de los componentes estructurales en el largo tiempo, aún cuando éstos se encuentren diluidos (Sharma y Reddy, 2004). Además la precipitación química de carbonatos, hidróxidos, sulfuros y fosfatos metálicos ocurre con frecuencia según la composición del lixiviado y su pH (van Gulck *et al.*, 2003; Stuyt *et al.*, 2005). Por último, la presencia de sustancias orgánicas e hidrocarburos provoca un cambio en la conductividad hidráulica, aunque este efecto sólo se observa cuando el contaminante se encuentra en una fase no miscible con el agua, mientras que no se observan diferencias cuando el mismo se encuentra disuelto (Bowders y Daniel, 1987; Mitchell y Madsen, 1987).

En sí misma, la disminución de la conductividad hidráulica de un suelo a lo largo del tiempo es el resultado de la obturación de los canales de flujo. Dicho fenómeno puede tener bases físicas, químicas o biológicas o, más comúnmente, una interacción de todas estas variables. Si bien estos fenómenos pueden desarrollarse individualmente, al actuar en conjunto pueden producir mecanismos aditivos, sinérgicos o incluso antagónicos.

La oclusión física se desarrolla de tres maneras: a) debido a una fase sólida, b) debido a una fase líquida, inmóvil y no miscible, y c) debido a una fase gaseosa. En el primer caso, el desplazamiento y atrapamiento de partículas finas ha sido extensamente

estudiada (Ng y Lo, 2010; Lee y Bourdeau, 2006; Xiao y Reddi, 2008; Stuyt y Dierickx, 2006); mientras que la disminución de los canales de flujo debido a una fase líquida no miscible o a la formación de burbujas de gas dentro de la matriz sólida ha adquirido una mayor importancia en los últimos años (Oberdorfer y Peterson, 1985; Kohnle *et al.*, 2002; Heilweil *et al.*, 2009; Amos y Mayer 2006) consecuentemente con el aumento de la contaminación con sustancias orgánicas.

Dentro de la oclusión química existen dos variables principales a considerar, que llevarán a la disolución o precipitación de los componentes, siendo (a) la composición de la matriz sólida, y (b) la del fluido en contacto con la misma. Existen además mecanismos físico-químicos, como ser la variación del tamaño de la doble capa adsorbida, que afectan la conductividad hidráulica del suelo. Una variación en las características del medio provoca un cambio en el espesor de la doble capa, y por ende en el tamaño de los canales de flujo como se muestra en la Figura 2.22.

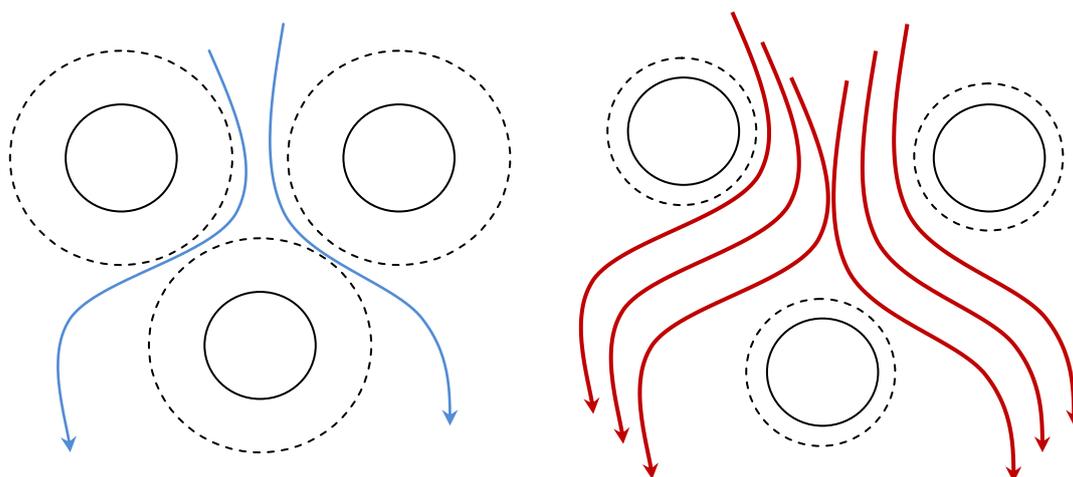


Figura 2.22: Aumento en la conductividad hidráulica debido a la disminución en el tamaño de la doble capa difusa, provocada por el aumento en la fuerza iónica del fluido permeante.

Los procesos de colmatación química más estudiados y con mayores impactos son la precipitación de carbonato de calcio (CaCO_3) (previamente identificada en medios porosos por van Gulck *et al.*, 2003) y de óxido férrico (Fe_2O_3). Sin embargo, el análisis de la precipitación de hidróxidos, sulfatos y sulfuros metálicos ha adquirido mayor interés en los últimos años (Stuyt *et al.*, 2005).

Finalmente, la actividad bacteriana ha sido estudiada desde varias perspectivas, tanto desde su acción natural como también desde una biomagnificación específica. Por lo general los primeros análisis sobre el tema trataban sobre los efectos perjudiciales de la misma, como ser el taponamiento de filtros y murallas permeables (Rowe *et al.*,

2000; McIsaac y Rowe, 2007; Ng y Lo, 2010). Sin embargo, este mismo efecto comenzó a analizarse desde sus aplicaciones directas como la reducción orientada de la conductividad hidráulica (Vandevivere, 1995; MacLeod *et al.*, 1988). En estos estudios se sostiene que la disminución de k comienza con la adhesión bacteriana a las partículas de suelo y, luego de la reproducción celular, se produce la colonización y ocupación de los poros del suelo. La reducción del volumen poral se desarrolla mediante una envoltura bacteriana formada por exopolisacáridos (EPS), conocida como biofilm (Seki y Miyasaki, 2001; Thullner *et al.*, 2002). Estos *biofilms* tienen características variables, pero en términos generales tienen un gran contenido de agua (entre 70% y 95%) y en relación a los sólidos se encuentran conformados por células en aproximadamente un 15%, materia orgánica extracelular (polisacáridos, proteínas, etc) aproximadamente en un 80%, y ácidos y sales inorgánicas en un 5%.

Sin embargo, la biocolmatación de los medios granulares no queda completamente explicada por este modelo, ya que en muchos casos la disminución de la conductividad hidráulica no es linealmente proporcional al aumento de colonias bacterianas o al contenido de materia orgánica en la muestra. La presencia de bacterias específicas, dependiendo de composición química de los fluidos percolantes y del medio granular, promovería la precipitación química y aumentaría la generación de gases dentro de la muestra a través de reacciones biomedidas (Seagren y Aydilek, 2010).

Las reacciones químicas que modifican la conductividad hidráulica pueden resumirse en la generación biogénica de gases (CH_4 , CO_2 , N_2 según el ciclo metabólico), y la formación de sustancias de baja solubilidad (carbonatos, sulfuros, sulfatos, hidróxidos). La formación de estos últimos promueve la precipitación de compuestos metálicos (MgCO_3 , CaSO_4 , ZnS , $(\text{K,Na,NH}_4)\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (jarosita) (Watling, 2006), CuS , FeOOH , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, entre otros). En la Tabla 2.13 se resumen las reacciones biomedidas más importantes en el cambio de conductividad hidráulica de los suelos.

2.5.4. Consideraciones constructivas

El principal parámetro considerado en la construcción de una barrera de baja permeabilidad y, de hecho, el único regulado en algunos países, es la conductividad hidráulica. Sin embargo existen recomendaciones para lograr un mejor desempeño de la barrera que sea perdurable en el tiempo y garantizar alcanzar los valores regulados.

Tabla 2.13. Reacciones biomedias más relevantes en el cambio de conductividad hidráulica de los suelos.

	Reacción	Bacterias	Referencias
	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ $\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ $\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$		Seagren y Aydilek (2010)
	$\text{NH}_2\text{CONH}_2 + \text{H}^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$ $\leftrightarrow 2 \text{NH}_4^+ + \text{HCO}_3^-$ (ureolisis)	<i>Sporosarcina pasteurii</i>	Seagren y Aydilek (2010) Tobler <i>et al.</i> (2011)
Generación de carbonatos	$6 \text{NO}_3^- + 5 \text{CH}_3\text{OH} + 6 \text{H}^+$ $\leftrightarrow 5 \text{CO}_2 + 3 \text{N}_2 + 13 \text{H}_2\text{O}$ (denitrificación)	<i>Pseudomonas denitrificans</i> <i>Pseudomonas micrococcus</i>	Honda y Osawa (2002) Seagren y Aydilek (2010)
	$\text{SO}_4^{2-} + 2 \text{CH}_2\text{O} + 2 \text{H}^+$ $\leftrightarrow 2 \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + 2 \text{H}_2\text{O}$ (reducción de sulfatos)	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> <i>Shewanella putrefaciens</i>	USEPA (2002) Hien Hoa <i>et al.</i> (2007) Seagren y Aydilek (2010)
	$\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4$ (metanogénesis acetoclástica)	<i>Methanobacterium barkeri</i> <i>Methanosarcina sp.</i> <i>Methanothrix sp.</i>	Zeikus (1977) Fukuzaki <i>et al.</i> (1990) Seagren y Aydilek (2010)
	$\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} + \text{Ca}^{2+}$ $\leftrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ (precipitación autigénica)	Consortio de arqueas y bacterias metanotróficas y bacterias sulfato reductoras.	Orphan <i>et al.</i> (2001) Joye <i>et al.</i> (2004) Mitchell y Santamarina (2005)
Generación de sulfuros	$4 \text{H}_2 + 2 \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ $\leftrightarrow 4 \text{H}_2\text{O} + \text{HS}^-$	<i>Desulfovibrio sp.</i>	Boone y Bryant (1980) Hien Hoa <i>et al.</i> (2007)
	$2 \text{S}^0 + 3 \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ $\leftrightarrow 2 \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	<i>Thiobacillus thiooxidans</i> <i>Thiobacillus thioparus</i>	Pathak <i>et al.</i> (2009) Wang <i>et al.</i> (2010)
Generación de sulfatos	$12 \text{HCO}_3^- + 5 \text{S}^0 + 2 \text{H}_2\text{O}$ $\leftrightarrow \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3 + 5 \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+$	<i>Thioploca sp.</i>	Zopfi <i>et al.</i> (2008)
	$\text{S}^0 + 3 \text{NO}_3^- + 2 \text{H}_2\text{O}$ $\leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+$	<i>Thioploca sp.</i>	Zopfi <i>et al.</i> (2008)
Generación de oxhidrilos	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2 \text{OH}^- + \text{CO}_2$		Seagren y Aydilek (2010)
Generación de metano	$4 \text{H}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ $\leftrightarrow \text{CH}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$	<i>Methanobacterium arbophilicum</i> <i>Desulfovibrio sp.</i>	Zeikus (1977) Boone y Bryant (1980)
Generación de nitrógeno	$\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- \leftrightarrow \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (oxidación anaeróbica de amonio)	<i>Brocadia anammoxidans</i> <i>Kuenenia stuttgartiensis</i>	Jetten <i>et al.</i> (2001) Maslon y Tomaszek (2009)

Bonaparte *et al.* (2002), por ejemplo, establecen que para lograr una $k < 10^{-9}$ m/s es necesario que el suelo tenga tamaño máximo de partículas de 25 mm, con un porcentaje mínimo de partículas finas del 30 al 50% y un porcentaje máximo de gravas de entre 20 y 50%. Además sostienen que la mezcla debe tener un índice de plasticidad (IP) mínimo de entre 7 y 15%, dependiendo de los otros factores mencionados.

En general, las consideraciones actuales se basan en el análisis de un análisis Proctor o Proctor modificado, a partir del cual se determina que el rango de trabajo

corresponde a una densidad in situ no menor al 90% del γ_d obtenido en laboratorio en el ensayo Proctor o al 95% del ensayo Proctor modificado (Herrmann y Elsbury, 1987), y una humedad de entre 0 y 4% superior a la humedad óptima de compactación, como se representa en la Figura 2.23.

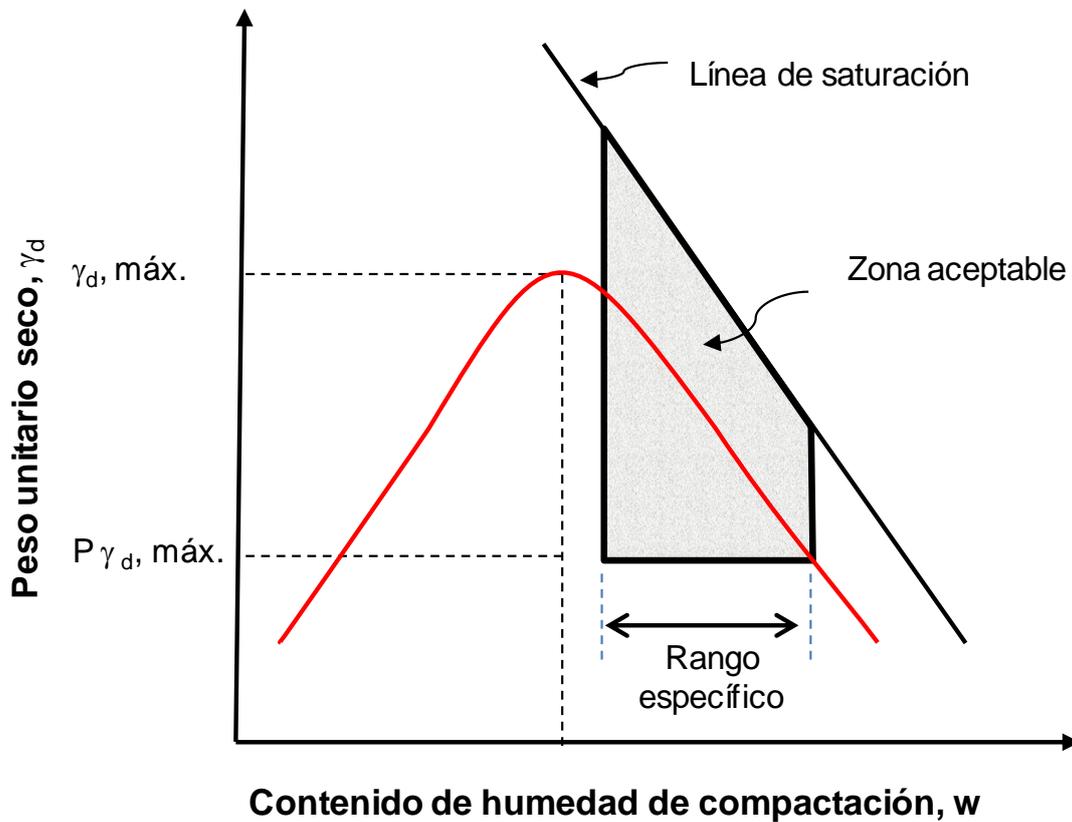


Figura 2.23: Método tradicional de evaluación de barreras de suelo (Daniel y Benson, 1990).

Sin embargo, Daniel y Benson (1990) explican que las condiciones de compactación *in situ* difieren ampliamente de las obtenidas en laboratorio, por lo que debe considerarse un esfuerzo de compactación *reducido* al momento de evaluar las características de la barrera. De esta forma, puede notarse que la zona aceptable de la relación γ_d/w , se reduce a una zona más paralela a la línea de saturación, como se muestra en la Figura 2.24.

Existen además otros parámetros que deben considerarse por su impacto en el largo plazo como la resistencia al corte o la contracción volumétrica durante el secado. Si bien el primer parámetro puede resultar arbitrario, la contracción volumétrica no debería ser mayor al 4% para evitar fisuras (Tay *et al.*, 2001). Teniendo en cuenta estos parámetros, Daniel y Wu (1993) definen una zona de aceptación global más restringida para la construcción de barreras de baja permeabilidad, como se muestra en la Figura 2.25.

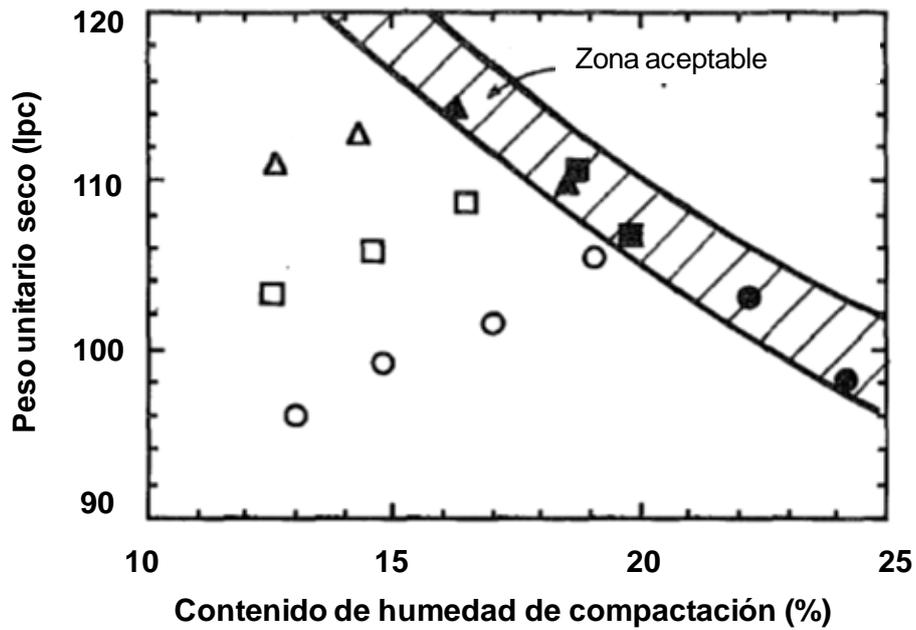


Figura 2.24: Criterio de evaluación basado en la conductividad hidráulica para distintos esfuerzos de compactación. En triángulos se representa el ensayo realizado con la energía Proctor modificada, en cuadrados del Proctor standard y en círculos del Proctor reducido. Los símbolos llenos representan los valores que presentaron una conductividad hidráulica menor a 10^{-7} cm/s (Benson y Daniel, 1990).

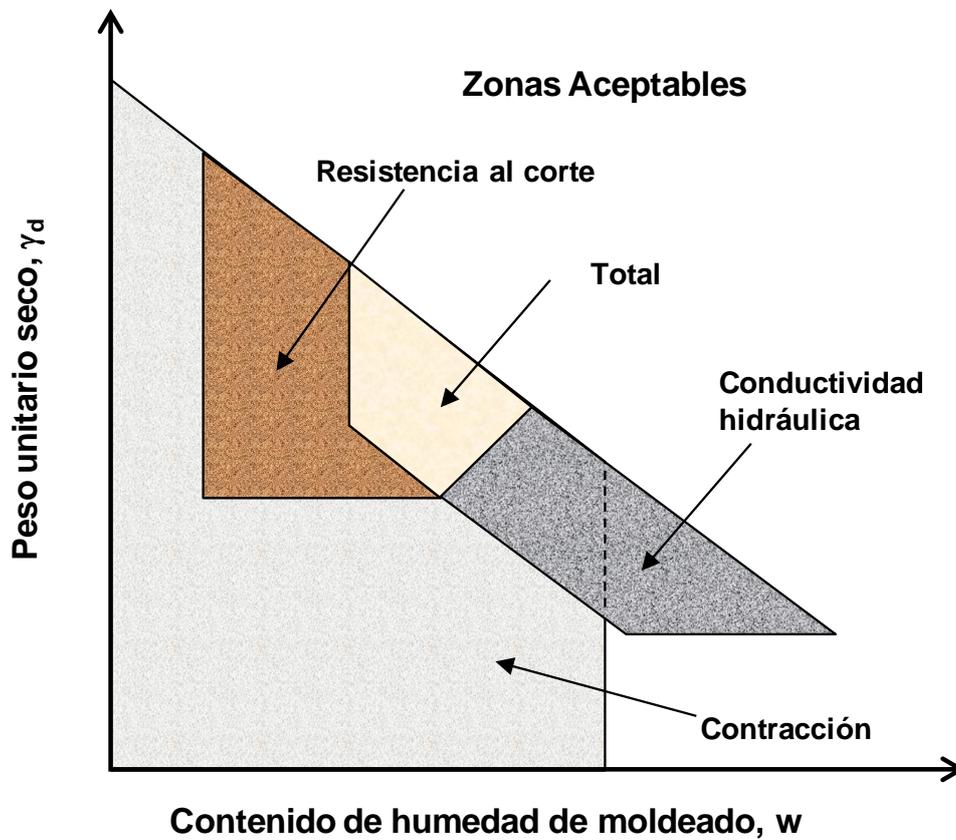


Figura 2.25: Zona de trabajo aceptable basada en la conductividad hidráulica, tensión de corte y contracción volumétrica (Daniel y Wu, 1993).

2.6. Barreras reactivas permeables

Dentro de los métodos de remediación *in-situ* se encuentran las Barreras Reactivas Permeable (BRP), que son sistemas pasivos de tratamiento que remueven los contaminantes del agua subterránea a medida que fluye a través de las mismas por medio de gradientes hidráulicos naturales (NAVFAC, 2000). Debido a su naturaleza pasiva, las BRP no dependen de maquinaria o energía externa, lo que reduce en gran medida los costos de operación y mantenimiento a largo plazo (Gavaskar, 1999; Suthersan, 1996).

Las BRP consisten en zonas reactivas o paredes permeables instaladas en el suelo con el fin de interceptar la pluma contaminante (Figura 2.26), que pueden ser instaladas como sistemas permanentes o como reactores de tratamiento, utilizados para el rápido remplazo del medio reactivo y los procesos empleados en las mismas pueden ser físicos, químicos, biológicos o una mezcla de ellos.

La naturaleza de la BRP depende del contaminante a tratar, debido a que se deben favorecer las reacciones que permitan degradar los compuestos nocivos. Los medios reactivos típicos incluyen compuestos destinados a reducir u oxidar sustancias orgánicas volátiles o precipitar iones, quelantes para inmovilizar metales, o nutrientes y oxígeno para promover la bioremediación (Ott, 2000).

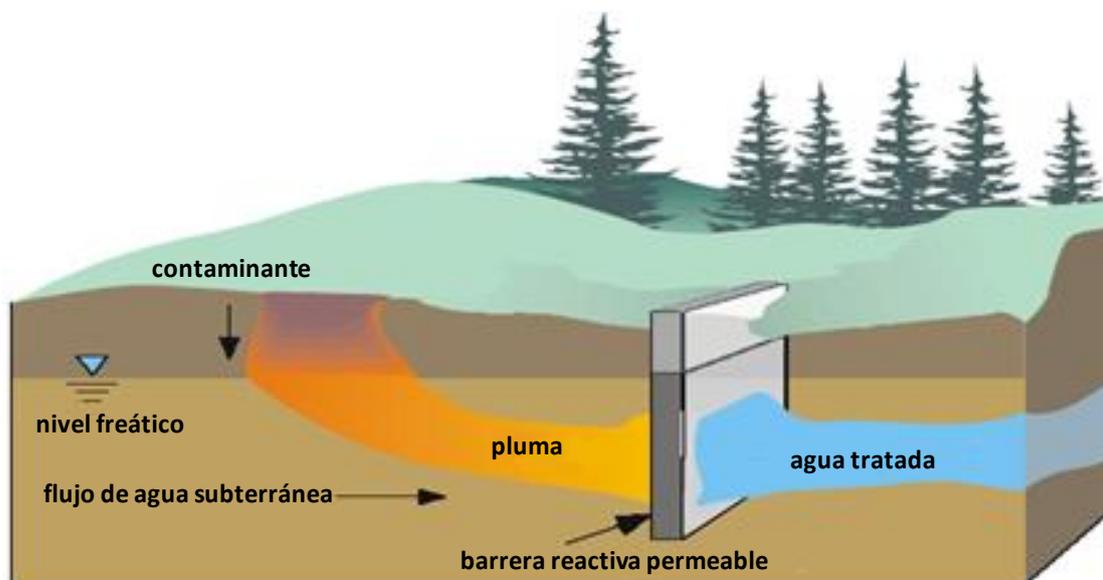


Figura 2.26: Esquema de una Barrera Reactiva Permeable (USEPA, 1998).

2.6.1. Alternativas de diseño

El diseño de una BRP está orientado hacia la forma en la cual el agua subterránea es desviada hacia la zona de tratamiento. En la Figura 2.27 se puede observar las configuraciones de diseño más comunes: de “Trinchera Continua” (o “Pared Continua”) y de “Embudo y Puerta” (o “Túnel y Puerta”). La primera consiste en una trinchera excavada a la ancho de toda la extensión de la pluma contaminante, y la segunda propone la utilización de paredes rígidas e impermeables que dirijan el flujo subterráneo hacia la zona reactiva.

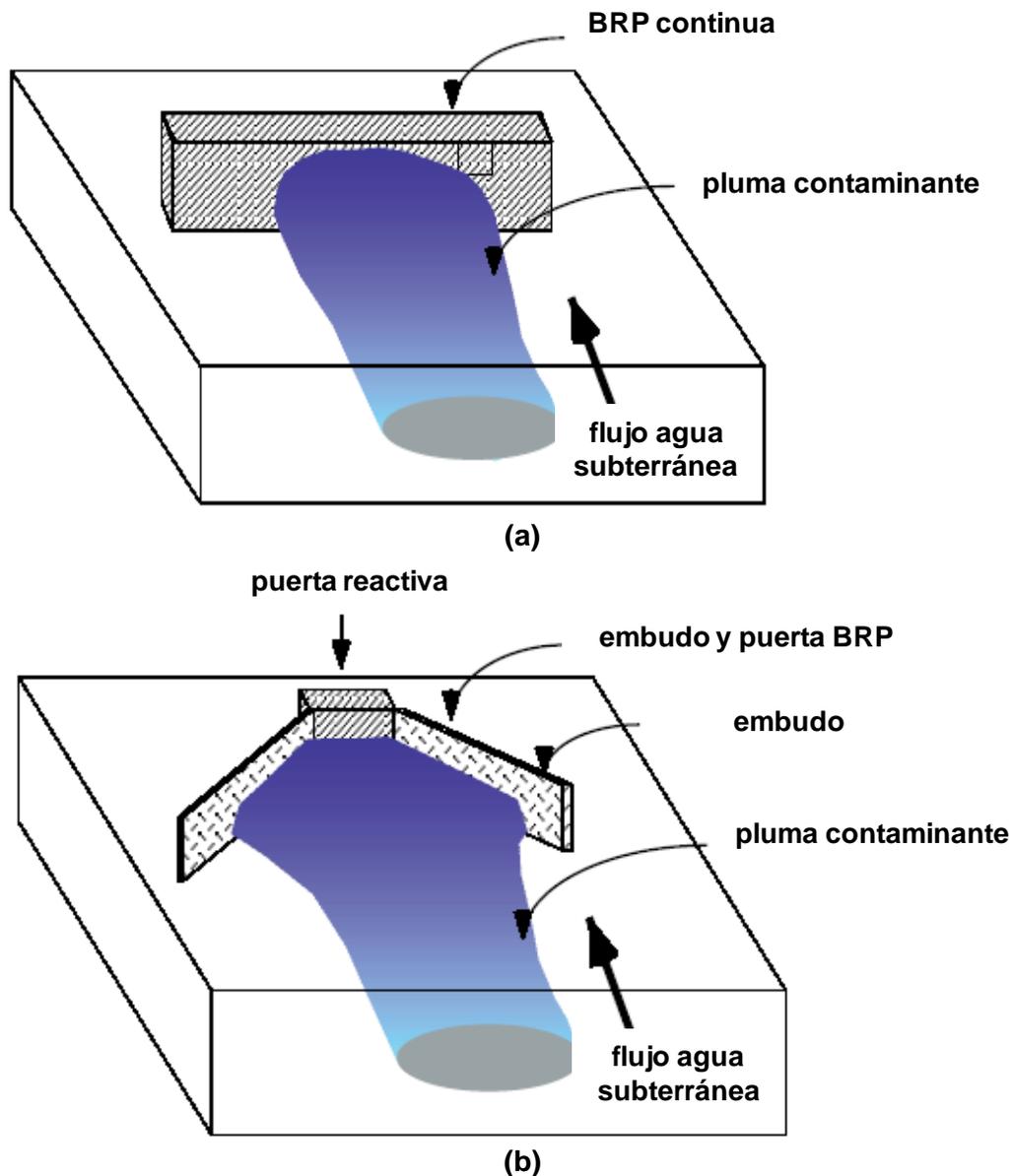


Figura 2.27: Esquema de configuraciones básicas de BRP: a) Trinchera continua, b) Embudo y Puerta (USEPA ,1998).

Los sistemas de instalación más utilizados son aquellos que consisten en la excavación y relleno de la barrera. Este tipo de instalación requiere por lo general la utilización de tablestacas o barreras de lodos para evitar el colapso del sistema. Debido a que se deben evitar cambios abruptos de permeabilidad, la configuración e instalación que menos altere el medio suele ser la mejor (NAVFAC, 2000).

En líneas generales, las BRP tienen un rendimiento y aplicación óptimos cuando la contaminación es somera (hasta 20 metros aproximadamente), el medio es homogéneo y permeable y el flujo de agua subterránea es elevado.

2.6.2. Formas de descontaminación

Cuando el agua contaminada llega a la barrera, los polutos que se encuentran en ella entran en contacto con el medio reactivo y se producen una serie de reacciones que disminuyen la concentración del contaminante y permiten que el agua continúe su curso sin el contaminante (Benner *et al.*, 1999; Blowes *et al.*, 2000).

Las alteraciones que sufren los contaminantes pueden ser físicas o químicas, y se clasifican en tres ramas generales: a) precipitación, b) adsorción y c) reacciones redox. En cualquiera de los casos, el producto final será menos tóxico y/o menos biodisponible, ya sea cambiando la especiación o proveyendo un ligando para la formación del sólido (Ott, 2000).

Barreras de Precipitación

En algunos casos donde los contaminantes no pueden ser tratados mediante mecanismos redox la opción de la precipitación es adecuada. Los contaminantes más tratados con este tipo de barreras son los metales y metales pesados disueltos. Estas barreras funcionan alterando las condiciones naturales de Eh, pH y O₂, o proveyendo ligandos que provoquen la precipitación. Los precipitados que se forman pueden ser hidróxidos (Ba, Cd, Cr³⁺, Cu, Pb, Zn, Hg, Ag, Ni, U, As, Mo), carbonatos (Cd, Cu, Pb, Zn, Ni, Cr³⁺), fosfatos (Pb²⁺) o sulfuros (Cd, Cu, Pb, Zn, Hg, Ag, Ni, As) (Artiole y Fuller, 1979; Morrison y Spangler, 1993; Suthersan, 1996; USEPA, 1999).

En estas barreras el medio reactivo suele ser un medio natural: Se utiliza hidróxido de calcio (Ca(OH)₂), obtenido de la caliza, para la precipitación de hidróxidos y la regulación del bajo pH en los drenajes ácidos (NATO, 1998); se emplea caliza pura

para la obtención de carbonatos y se usa hidroxiapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) cuando se precipitan fosfatos (Simon y Meggyes, 2000).

Barreras de Adsorción

De manera similar a las Barreras de Precipitación, este tipo de barrera proporciona un medio que disminuye la concentración del contaminante, pero no lo destruye. Más aún, las barreras de adsorción emplean medios físicos de retención, los cuales no son tan permanentes como la precipitación química y dependen en gran medida de las condiciones subsuperficiales (Morrison y Spangler, 1993). De todas formas, un buen control, diseño y monitoreo de este tipo de barreras puede llevar a resultados altamente eficientes. El tipo de materiales adsorbentes incluyen carbón activado granular (CAG), resinas sintéticas, zeolitas, carbón de hueso, fosfatos, carbón y hulla, siendo las tres primeras las más utilizadas (USEPA, 1998).

El CAG es utilizado en barreras de adsorción debido a su elevada superficie específica. Los contaminantes orgánicos e inorgánicos disueltos son transportados por difusión a los granos del sorbente, a los que se adhieren, en general, por mecanismos físicos rápidos, inespecíficos y reversibles. Sin embargo, de manera menos habitual, algunos contaminantes pueden adsorberse por mecanismos químicos (*quemisorción*), los cuales son más específicos, demoran más pero pueden llegar a ser irreversibles (Suthersan, 1996). Por lo general el CAG es utilizado en fase acuosa, junto con un lodo.

Las reacciones de intercambio iónico pueden definirse, como su nombre lo indica, como intercambios de iones entre dos electrolitos o una solución electrolítica y un complejo (McBride, 1994). Esta interacción tiene una elevada componente de especificidad, debido a que el intercambio se lleva a cabo debido a la preferencia del ión específico por la matriz adsorbente, en comparación con el ión adsorbido inicialmente.

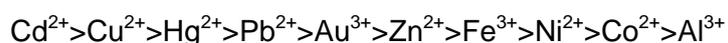
Según Suthersan (1996), las principales características de un medio de intercambio son: a) que posea una estructura hidrofílica fácilmente reproducible, b) que la tasa de intercambio sea elevada, c) que sea químicamente estable, al menos para las características del sitio, d) que sea físicamente estable, proporcionando la fuerza necesaria y evitando el aplastamiento, y e) que sea de granulometría pareja y posea un área superficial efectiva elevada.

También es común el uso de zeolitas, las cuales son aluminosilicatos naturales que poseen una estructura tipo jaula. Como la mayoría de los minerales de arcilla, poseen una carga residual negativa producida por la sustitución isomórfica de sus átomos internos, pero también poseen una carga superficial, que es sensible a los cambios de pH. Esta carga superficial es generalmente negativa, debida a la hidrólisis de las terminaciones $-OH$ en la superficie, por lo que son utilizadas extensivamente para la remoción de contaminantes catiónicos.

Así como la zeolita, el resto de los suelos se utiliza para remover o adsorber contaminantes catiónicos, ya que los aniónicos como los dicromatos ($Cr_2O_7^{-2}$) y los arsenitos (AsO_3^{-3}) son repelidos electrostáticamente (Sparks, 1995).

Una alternativa para este problema reside en la modificación de la superficie de las zeolitas mediante el agregado de un amina de elevado peso molecular, como el hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) (Yusof y Nizam Nik Malek, 2009). Estas moléculas tienen la particularidad de adsorberse irreversiblemente en la superficie de la zeolita, pero son muy grandes para acceder a los sitios internos. La molécula de HDTMA posee una cabeza cargada positivamente y una cola orgánica neutra. El mecanismo de formación de las zeolitas modificadas con surfactantes tiene varios pasos: primero la cabeza positiva se adsorbe sobre la superficie de la zeolita, luego se produce la interacción apolar de las colas eléctricamente neutras, lo que deja una nueva cabeza polar positiva expuesta hacia el medio. De esta forma, los aniones son adsorbidos en las cabezas polares del HDTMA y los cationes pueden todavía ser adsorbido en los sitios internos de la zeolita, ambos mediante interacciones electrostáticas; mientras que si hubiera un compuesto apolar, también puede ser eliminado mediante una interacción apolar con las colas del HDTMA (Roy, 1999).

En la última década también se han utilizado esponjas de forraje, las cuales consisten en celdas de celulosa que contienen grupos del ácido iminodiacético (IDA). Estos grupos actúan como quelantes de los metales de transición mediante intercambio catiónico. La secuencia de afinidades de la esponja por los cationes es la siguiente (Dynaphore, 1999):



El polímero celulósico también contiene grupos aminos terciarios que pueden ligar contaminantes aniónicos como los cromatos, arsenitos y óxidos de uranio y puede ser

diseñado para cumplir necesidades de reacción específica mediante la saturación previa con un ion particular (Ott, 2000).

Barreras de Reacciones Redox

La gran mayoría de BRP instaladas y estudiadas consiste en aquellas que promueven una reacción de óxido-reducción específica, de manera de convertir al contaminante en una sustancia menos tóxica o menos bioacumulable (Jain y Ali, 2000). Este método ha sido el pionero en las BRP, por lo que ha sufrido varias modificaciones, mejoras y agregados. Inicialmente se utilizaba un medio reactivo para fragmentar un contaminante orgánico en especies químicas menos tóxicas o más degradables, mientras que hoy en día se analizan compuestos específicos para promover una deoloración mejorada por metales. Adicionalmente, en la actualidad se consideran métodos de aireación in situ para compuestos orgánicos volátiles (COV).

Entre las alternativas más utilizadas se encuentran las barreras de aireación, las de hierro cero valente (ZVI, por sus siglas en inglés), y la de deoloración abiótica mejorada. La aplicación de aireadores subterráneos controlados permite eliminar compuestos orgánicos volátiles del agua subterránea, a medida que atraviesa la zona reactiva. La extracción depende casi en su totalidad de las características físicas del compuesto (Suthersan, 1996).

Las barreras de ZVI son las más utilizadas a lo largo de los años. El bajo costo del ZVI y su capacidad de existir en tres estados de oxidación (0, +2 y +3) lo convierten en un medio óptimo para ser usado como material de barrera. El ZVI puede obtenerse comercialmente con tamaños de grano que van de 0,25 a 2 mm, una densidad aparente de 2,6 g/cm³, superficie específica de 1 m²/g y conductividad hidráulica de 0,05 cm/s (Sharma y Reddy, 2004).

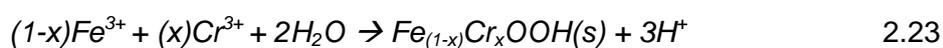
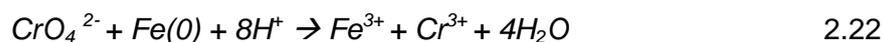
La oxidación del Fe(0) es termodinámicamente favorable, y viene dada por la de la ecuación 2.21 (NATO, 1998):



Debido a esto, el ZVI tenderá a oxidarse pasando sus electrones a algún contaminante que pueda reducirse, i.e. con Eh mayor a -0.44V. La Universidad de Waterloo tiene la patente para el uso de ZVI para la descontaminación reductiva de aguas subterráneas y los derechos comerciales del producto los posee EnviroMetals (Gavaskar *et al.*, 1998).

El ZVI es utilizado tanto en contaminantes orgánicos como inorgánicos, ya sean estos últimos catiónico o aniónicos. Cuando se tratan contaminantes inorgánicos, por lo general se promueve la precipitación del mismo, pero cuando los contaminantes son orgánicos se intenta favorecer su ruptura hacia compuestos inocuos.

Dentro de los contaminantes inorgánicos encontramos al cromato (CrO_4^{2-}), el cual contiene al metal Cromo en un estado de oxidación +6. El cromo trivalente (Cr(III)) es relativamente no tóxico y es un micronutriente, que forma hidróxidos de muy baja solubilidad y es fácilmente adsorbible por algunos minerales; mientras que el cromo hexavalente (Cr(VI)) es carcinogénico y forma precipitados solubles. Es por esto que se busca reducir el Cr(VI) a Cr(III) y lograr la precipitación de este último. Blowes y Ptacek (1992) y Blowes *et al.*, (1997) compararon las velocidades de reacción de distintos compuestos que contenían hierro para la reducción de Cr(VI) , considerando distintos estudios con Fe(0) (Gould, 1982; Bostick *et al.*, 1990; Blowes y Ptacek, 1992; Powell *et al.*, 1994; Powell *et al.*, 1995), Pirita (FeS) y Siderita (FeCO_3). Las principales reacciones que ocurren se resumen como:



Otro anión cuya remediación se ve termodinámicamente favorecida con la utilización de ZVI es el selenio (McRae *et al.*, 1997), cuyo mecanismo viene dado por:



La reducción de contaminantes catiónicos y su eliminación por medio de ZVI ha sido investigada a escala de laboratorio, excepto para algunas excepciones. El mecanismo propuesto consiste en la reducción de metales electroactivos como el mercurio, uranio, cobre y tecnecio, y la coprecipitación de los mismos junto a precipitados secundarios (USEPA, 1998).

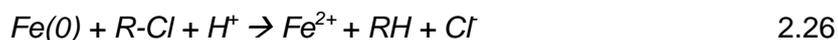
Los inconvenientes que pueden surgir de la utilización de barreras de ZVI son originados en la precipitación de algunos compuestos. Si el agua subterránea se encuentra altamente oxigenada, se puede producir la oxidación del Fe(0) a FeO(OH) o Fe(OH)_3 , ambos compuestos sólidos; esto puede evitarse colocando un filtro de arena o grava mezclado con un bajo porcentaje de Fe(0) aguas arriba de la BRP, lo que provocará la disminución de oxígeno disuelto al ingreso de la BRP. Otro problema similar viene dado por la elevación del pH, lo que provoca la formación de hidróxidos y

carbonatos insolubles (Gavaskar *et al.*, 1998). Esto puede remediarse mediante el agregado de soluciones tampones a la entrada y a la salida de la zona reactiva, lo que también será provechoso para beneficiar el crecimiento de microorganismos.

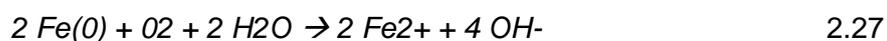
Uno de los principales contaminantes tratados por las BRP son los solventes clorados, como TCE y PCE. El proceso general es conocido hoy en día como *dehalogenación reductora abiótica*, la cual involucra la corrosión de ZVI debido al hidrocarburo clorado (USEPA, 1998). La reacción anódica es la oxidación del Fe(0), mientras que la reacción catódica involucra la reducción del hidrocarburo halogenado de la siguiente manera:



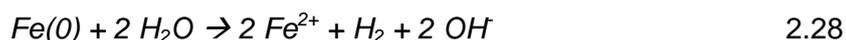
Por lo que la reacción neta viene dada por:



En ausencia de sustancias fuertemente oxidantes, el oxígeno disuelto puede actuar como oxidante, produciendo una rápida corrosión como sigue:



En condiciones anaeróbicas, el agua actúa como oxidante, resultando:



Si se tienen en cuenta las reacciones de las ecuaciones 2.27 y 2.28, es posible considerar dos vías más por las cuales actúa la barrera en la dechloración. Aparte de la ecuación 2.26, la barrera puede seguir otro mecanismo de dechloración que consiste en la posterior oxidación del ión Fe^{2+} , de la siguiente manera:



El tercer camino que puede seguirse involucra el hidrógeno producido durante la reacción 2.28, resultando:



En líneas generales, compuestos polihalogenados se reducen más rápido que los monohalogenados, y la dechloración es más veloz en los carbonos más saturados.

Aparte del ZVI, otros materiales de barrera utilizados para las reacciones redox de los contaminantes son el ditionito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) y los polisulfuros. La remediación con ditionito de sodio se alcanza inyectando un lodo en la subsuperficie, lo que puede ocasionar problemas de migración del medio. El $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ actúa indirectamente sobre los contaminantes, ya que tiene el poder de reducir óxidos férricos nativos que se encuentren en el suelo a iones ferrosos. Estos nuevos iones formados podrán ahora actuar como reductores de metales tóxicos (USEPA, 1998). Esta tecnología, sin embargo, sólo resulta útil para compuestos que pueden reducirse fácilmente, e.g. UO_2^{2+} , es decir aquellos que poseen elevados valores de Eh (Gavaskar *et al.*, 1998).

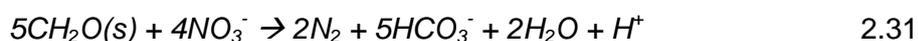
Barreras Biológicas

Las BRP pueden ser diseñadas de manera de estimular el crecimiento y la actividad de microorganismos autóctonos o para insertar microorganismos que catalicen reacciones específicas (USEPA, 1998). La biodegradación aeróbica o anaeróbica permite reducir los costos totales del sistema, ya que los microorganismos actúan catalizando reacciones particulares con lo que se obtiene un menor tiempo de reacción y un menor volumen.

Si se desea una degradación aeróbica se puede inyectar aire en la BRP. El caudal necesario será mucho menor al requerido en las barreras de aireación y, en el estado de equilibrio, todo el aire será consumido, eliminando la necesidad de su posterior captura. Cuando se desee estimular el crecimiento de microorganismos nativos, debe proveerse un medio poroso que pueda soportar el crecimiento, mediante un área rugosa y de alta superficie específica (Suthersan, 1996).

El factor limitante en la subsuperficie es el carbono orgánico, el cual es esencial para la formación de biomasa y, en muchos casos, actúa como donante de electrones. Para aumentar las tasas de crecimiento y reacción se suelen inocular en la barreras azúcares simples y ácidos orgánicos.

Uno de los usos más estudiados de las Barreras Biológicas es la desnitrificación de agua subterránea (Robertson y Cherry, 1995; Vogan, 1993; Till *et al.*, 1998). En presencia de carbono orgánico se produce la reducción del ión nitrato (NO_3^-) a nitrógeno (N_2), catalizada por bacterias del grupo de las *Pseudomonas*, de la siguiente manera:



La bioreducción de cationes involucra la precipitación directa de un sólido de baja solubilidad o la formación de compuestos que llevan a la precipitación de los mismos. Un ejemplo de la reducción indirecta es la reducción de Sulfato (SO_4^{-2}) a Sulfuro (S^{-2}), el cual permite la precipitación de diferentes metales disueltos (Blowes *et al.*, 1995; Benner *et al.*, 1997).

2.6.3. Consideraciones de diseño

Las BRP deben ser diseñadas para cumplir con las necesidades específicas de cada sitio, teniendo en cuenta las variaciones que pueden existir en todos los parámetros mencionados anteriormente.

Una vez que la caracterización del sitio fue completada y el material reactivo ha sido elegido, se procede al diseño mecánico del sistema.

Como no es posible variar el espesor de la barrera, existirá un sobredimensionamiento en aquellas zonas donde la concentración del contaminante es menor (i.e. en zonas más alejadas al centro de masa). Una alternativa a esto son las celdas en serie, donde se colocan mayores celdas donde la concentración es mayor, o también es posible mezclar el material reactivo con mayores cantidades de material inerte en las zonas menos afectadas (IBC, 1999).

Uno de los puntos de diseño más importantes es la velocidad de flujo a través del medio reactivo. Para Trincheras Continuas la velocidad de flujo puede ser calculada como:

$$V = \frac{k * i}{n} \quad 2.32$$

donde V es la velocidad de flujo (distancia/tiempo), k la conductividad hidráulica (distancia/tiempo), i es el gradiente hidráulico (adimensional) y n es la porosidad de la barrera (adimensional).

Otro de los parámetros críticos viene dado por la cinética del contaminante. El cambio en la concentración del poluto a lo largo de la barrera es calculado utilizando una reacción de decaimiento de primer orden (IBC, 1999; USEPA/ITRC/RTDF, 1999; Ott, 2000; Sharma y Reddy, 2004):

$$C_t = C_0 e^{-\lambda t} \quad 2.33$$

donde C_t es la concentración en el tiempo t , C_0 es la concentración inicial del contaminante, λ es la constante de decaimiento y t el tiempo transcurrido.

La constante de decaimiento puede ser obtenida reordenando la Ec. 2.33 como:

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -\lambda t \quad 2.34$$

y graficando $\ln(C_t/C_0)$ versus t , donde la pendiente representa el valor de λ .

De la misma manera, podemos evaluar en dicho gráfico el tiempo para el cual la concentración inicial es disminuida a la mitad ($C_t/C_0=0,5$ ó $\ln(C_t/C_0)=-0,6931$), el cual es conocido como el *tiempo de vida media* del producto, $t_{1/2}$. $t_{1/2}$ y λ están relacionados de la siguiente manera:

$$\lambda = \frac{0,6931}{t_{1/2}} \quad 2.35$$

Podemos entonces obtener el tiempo de residencia (t_r) necesario del contaminante dentro de la barrera, como:

$$t_r = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{C_0}{C_e} \quad 2.36$$

donde C_e representa la concentración deseada en el efluente. Aún así, se deben tener consideraciones en cuanto a los productos formados, debido a que pueden ser tóxicos como el propio contaminante, y necesitar un mayor tiempo de residencia para que sean tratados completamente (Sharma y Reddy, 2004).

La Ec. 2.37 permite calcular el espesor de la barrera (W), combinando las Ec. 2.32 y 2.36:

$$W = V * t_r = \frac{k * i}{n} * \frac{1}{\lambda} \ln \frac{C_0}{C_e} \quad 2.37$$

No obstante, debido a las heterogeneidades del suelo y de la barrera, se debe incluir un factor de seguridad en el diseño (USEPA, 1998). Es recomendable que la permeabilidad de la barrera sea entre 2 a 10 veces mayor que la del medio donde se encuentra emplazada, para que sean tenidos en cuenta procesos de precipitación, *biofouling* o arrastre de finos (NATO, 1998).

2.7. Síntesis y conclusiones

El presente Capítulo presenta una revisión bibliográfica de los temas que se discuten en la Tesis. Se analiza la importancia de los contaminantes estudiados, los mecanismos de interacción entre las distintas fases del sistema sólido-solución y se discuten las metodologías actuales de remediación, haciendo hincapié en la técnica desarrollada en el presente estudio. Las principales conclusiones se resumen a continuación:

- El Cadmio, Cobre y Plomo son tres metales pesados de amplia utilización en la actualidad, con una tendencia creciente en explotación y diversidad de uso. Sus impactos en la salud son significativos y existe normativa relacionada a la descarga de estos compuestos a los suelos y cursos de agua. Sin embargo descargas previas o volcamientos accidentales impactan en el medio ambiente en la actualidad, por lo que es imperativo un análisis profundo sobre la posibilidad de remediación de un sitio contaminando con estos elementos.

- Los vertederos y rellenos sanitarios son la forma de disposición final de residuos sólidos urbanos más utilizada en Argentina, con numerosos impactos en la calidad del aire, el suelo, el agua superficial y subterránea y la biota cercana. Si bien se espera una reducción en la generación de residuos per cápita debido al reciclaje y el reuso, el crecimiento de la población indica que esta actividad continuará impactando en la salud humana. La mejor opción disponible es la contención para la minimización de los impactos, por lo que deben analizarse las distintas alternativas disponibles, preferencialmente con materiales locales.

- Los mecanismos de remediación son numerosos y han ido variando con el tiempo, aunque en la actualidad se prefieren técnicas *in situ* y pasivas antes que aquellas que involucran la extracción y consumo de energía. Sin embargo, los procesos de precipitación y sorción se aplican en forma general en diversos mecanismos (BRP, Coagulación y Floculación, Electrocinética) con excelentes resultados en el caso de los metales.

- Las distintas interacciones entre los fluidos y las partículas resultan de vital importancia en el análisis del desplazamiento y la remoción de contaminantes de un medio poroso. Aspectos más conocidos, como el contenido de arcillas y la humedad o energía de compactación, o de un desarrollo más actual, como la química del fluido

permeante y la actividad bacteriana, deben analizarse en conjunto para poder comprender y representar de forma más eficaz estos procesos.

- Las Barreras Reactivas Permeables constituyen una técnica novedosa de tratamiento *in situ* pasivo. Debido a la posibilidad de utilizar distintos materiales reactivos y configuraciones de diseño, su versatilidad en relación a los contaminantes a tratar es elevada. Por esta misma razón es fundamental establecer las capacidades de los distintos materiales reactivos para el correcto diseño de la barrera.

Capítulo 3

Materiales y Métodos

3.1. Introducción

Los mecanismos de remediación se encuentran influenciados por las distintas interacciones entre el fluido contaminado y las partículas sólidas, los cuales a su vez son afectados por las características del sólido, sus cargas superficiales y las propiedades de los fluidos utilizados.

Los sólidos utilizados en la presente Tesis pueden dividirse en materiales reactivos y materiales auxiliares, situando en el primer grupo a la bentonita y la escoria siderúrgica y en el segundo a la zeolita y el limo loésico. La bentonita fue seleccionada por su capacidad de adsorción y potencial de hinchamiento, lo que permite la remoción de contaminantes y la capacidad de disminuir la conductividad hidráulica; mientras que la escoria siderúrgica es analizada debido a su potencial de alcalinización, bajo costo y grandes volúmenes de generación. En cuanto a los materiales auxiliares, la zeolita es una arcilla que permitiría una disminución en la porosidad y consecuentemente en la tasa de flujo, y adicionalmente podría servir como tamiz molecular para filtrar soluciones. Finalmente, el limo loésico cubre más de la mitad de la superficie del territorio nacional y constituye el material de uso más frecuente en la construcción de rellenos sanitarios en el centro y noreste del país.

Los fluidos utilizados en los ensayos fueron seleccionados a manera evaluar los distintos mecanismos de interacción relevantes en la remediación y contención de soluciones contaminadas. De esta manera, se utilizan soluciones de nutrientes y antibióticos y un lixiviado natural para modificar el comportamiento hidráulico y mecánico de muestras de limo compactado con distintos contenidos de arcillas; mientras que se utilizaron soluciones de iones metálicos para evaluar la remoción de iones en solución por medio de los sólidos reactivos.

En relación a los ensayos realizados en la presente Tesis, es necesario diferenciar aquellos realizados para caracterizar inicialmente los sólidos utilizados y aquellos realizados para evaluar la interacción entre el sólidos y los líquidos y su influencia en la remediación y contención de fluidos contaminados. Los ensayos de caracterización

que se describen en el presente Capítulo comprenden parámetros geotécnicos y determinaciones de la mineralogía y la química de los sólidos estudiados.

Luego de esto, se describen los distintos ensayos realizados y el equipamiento utilizado para evaluar la interacción entre las soluciones metálicas en sistemas estáticos (*batch*) con la bentonita y la escoria, cuyos resultados se presentan en los Capítulos 4 y 5, respectivamente. Adicionalmente se describe la batería de ensayos y la metodología utilizada para evaluar el comportamiento hidráulico y mecánico en mezclas de limo compactadas con distintos contenidos y tipos de arcilla, cuyos resultados se presentan en el Capítulo 6, y se encuentran orientados al desarrollo de sistemas y modelos de contención de fluidos contaminantes.

3.2. Materiales utilizados

3.2.1. Fluidos ensayados

Los fluidos utilizados para los ensayos de caracterización y el análisis de las muestras consistieron en agua destilada (AD), una solución de nutrientes (SN), una solución de antibióticos (SA), soluciones de cadmio, cobre y plomo, y un lixiviado natural de un relleno sanitario (LN). A continuación se describen las principales características de los fluidos utilizados.

Agua destilada (AD)

El agua destilada fue utilizada fundamentalmente en los ensayos de caracterización de los distintos materiales, como así también representó el fluido de control en los análisis específicos de la Tesis. Se utilizó agua destilada Tipo III, con una conductividad eléctrica menor a 4 $\mu\text{S}/\text{cm}$, de acuerdo a la norma ASTM D1193 (ASTM, 2007).

Soluciones de nutrientes (SN) y antibióticos (SA)

La solución de nutrientes estaba compuesta por 2% p/p glucosa, 0,1% p/p NaCl, 0,1% p/p Levadura, 0,05% p/p MgSO_4 , 0,08% p/p K_2HPO_4 , 0,02% p/p KH_2PO_4 y $7,5 \times 10^{-4}$ % p/p FeCl_3 (Dennis y Turner, 1998), con una concentración bacteriana del orden de 10^5 UFC/mL medida por medio de recuento en heterotrófico en placa (APHA, 1995).

La solución de antibióticos tiene la misma composición química que SN, con el agregado de cloranfenicol (2 g/L), gentamicina sulfato (0,05 g/L) y nistatina (0,05 g/L) como antibióticos y antifúngicos (Seki *et al.*, 1998; Qi, 2005). Para preparar esta solución se disolvieron las sales, el azúcar y la levadura y se esterizaron en autoclave (121 °C, 2 atm, 15 min), previo al agregado de los antibióticos y antifúngicos. La solución de antibióticos fue conservada en heladera a 4 °C durante su uso, para disminuir aún más el riesgo de crecimiento microbiano.

Soluciones metálicas

Las soluciones de iones metálicos Cd, Cu y Pb fueron preparadas a partir de una solución madre de 1000 mg/L, de nitrato cadmio tetrahidrato ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), nitrato de cobre (II) trihidrato ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y nitrato de plomo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), respectivamente. Todas estas drogas son de calidad Pro-Análisis, siendo la sal de cobre de la marca Taurus y las dos restantes de la marca Anedra. La Tabla 3.1 resume las principales características de estas sales. Según el ensayo realizado se prepararon soluciones cuyas concentraciones se encontraban entre 1 mg/L y 500 mg/L.

Tabla 3.1: Características de las sales utilizadas.

Sal	Propiedad	Valor
Cadmio nitrato tetrahidrato	Marca	Anedra
	Fórmula química	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	Número CAS	10022-68-1
	Calidad	Reactivo analítico
	Valoración	Mín. 99,4%
	Cloruros	Máx. 0,005%
	Sulfatos	Máx. 0,003%
	Hierro	Máx. 0,001%
	Potasio	Máx. 0,002%
	Sodio	Máx. 0,01%
Zinc	Máx. 0,002%	
Cobre nitrato trihidrato	Marca	Taurus
	Fórmula química	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	Número CAS	10031-43-3
	Calidad	Grado analítico
	Valoración	Mín. 99,5%
	Cloruros	Máx. 0,003%
	Sulfatos	Máx. 0,01%
	Fosfatos	Máx. 0,001%
	Hierro	Máx. 0,01%
Calcio	Máx. 0,05%	
Metales pesados	Máx. 0,003%	

Tabla 3.1 (Cont.): Características de las sales utilizadas.

Sal	Propiedad	Valor
Plomo nitrato	Marca	Anedra
	Fórmula química	Pb(NO ₃) ₂
	Número CAS	10099-74-8
	Calidad	Reactivo analítico (ACS)
	Valoración	Mín. 99,0%
	Cloruros	Máx. 0,001%
	Cobre	Máx. 0,002%
	Hierro	Máx. 0,01%
	Materia insoluble	Máx. 0,005%
	Sust. no precipitables por H ₂ S (como SO ₄ ²⁻)	Máx. 0,1%

Lixiviado Natural (LN)

El lixiviado natural fue obtenido de un relleno sanitario de Argentina. La Tabla 3.2 presenta los valores máximo, mínimo y promedio de los contaminantes contenidos en el Lixiviado. Estos valores fueron suministrados por el organismo encargado de su gestión de los lixiviados, y la gran variación que puede observarse se corresponde con la variabilidad de los Residuos Sólidos y las condiciones climáticas particulares. Previo a su utilización, el lixiviado fue filtrado a través de un papel filtro comercial.

Tabla 3.2: Características químicas del lixiviado.

Parámetro	Lixiviado Mínimo	Lixiviado Promedio	Lixiviado Máximo
DBO (mg/L)	2500	32786	68500
DQO (mg/L)	17400	47514	93700
NTK (mg/L)	784	1575	2576
N orgánico (mg/L)	24	280	852
N amoniacal (mg/L)	61	957	2250
Nitrato (mg/L)	80	205	550
P total (mg/L)	5,20	9,04	23,50
Fenoles (mg/L)	3,45	14,13	26
Conductividad Específica (µS/cm)	21136	37852	68742
S.D.T. (mg/L)	13120	32619	51100
Alcalinidad (mg CaCO ₃ /L)	3730	9943	23150
pH (UpH)	5,2	6,2	8,1
Dureza Total (mg CaCO ₃ /L)	520	4000	23100
Cloruros (mg/L)	582	2200	4700
Sulfatos (mg/L)	80	670	2000
Na (mg/L)	645	3163	29200
K (mg/L)	70	925	2786
Ca (mg/L)	42	640	2880
Mg (mg/L)	59	590	3860
Fe (mg/L)	28	76	126
Mn (mg/L)	15	54	96
Cr (mg/L)	0,14	1,01	2,20
Pb (mg/L)	0,11	4,00	12,00
Cd (mg/L)	0,11	0,37	0,62
Zn (mg/L)	1,0	4,6	13,5
Ni (mg/L)	0,03	0,30	2,1
Cu (mg/L)	0,20	1,20	6,60

3.2.2. Sólidos utilizados

En los ensayos de adsorción y precipitación realizados se utilizó un limo de origen loésico, bentonita, zeolita y una escoria siderúrgica. Además, con estos materiales se prepararon distintas mezclas de limo-bentonita y limo-bentonita-zeolita, las cuales se utilizaron para simular barreras de suelo compactado para ser utilizadas como barreras de fondo en los rellenos sanitarios.

Antecedentes

Suelo loésico

El limo utilizado consiste en un material de origen loésico, obtenido de perforaciones de entre 1 y 20 metros de profundidad en la ciudad de Córdoba. Este material fue seleccionado debido a que cubre un área de unos 600.000 km² en la República Argentina, constituyendo el material de uso más frecuente en la construcción de rellenos sanitarios en el centro y noreste del país (Rocca *et al.*, 2006).

Los estudios sobre loess argentinos comenzaron en la década de 1930, mientras que la primera teoría sobre el origen y deposición de este material fue formulada por Teruggi y data del año 1957, aunque la misma se considera sobresimplificada (Rocca *et al.*, 2006). En las últimas tres décadas se han realizado numerosos estudios sobre las características geotécnicas, físicas y químicas de los loess (Regginato, 1971; Regginato y Ferrero, 1973; Rocca, 1985; Moll *et al.*, 1988; Moll y Rocca, 1991; Quintana Crespo, 2005; Rocca *et al.*, 2006; Francisca, 2007; Rinaldi *et al.*, 2007).

Zárate (2003) detalla distintos dominios de loess o loessoides, siendo estos últimos formados por el retransporte o la alteración in situ de los primeros y suelen encontrarse en el subsuelo profundo. Este autor explica que los loess argentinos son de origen volcánico, originados en la zona de la cordillera de los Andes y han sido distribuidos mediante distintos mecanismos de transporte eólico, glacial y fluvial, dando así origen a las distintas granulometrías y composiciones encontradas. La Figura 3.1 muestra las distintas zonas de origen y formas de transporte de los loess y arenas eólicas (Zárate, 2003).

Una de las principales características geotécnicas de los suelos loésicos es su potencial de colapsabilidad. Esto es resultado de su condición natural no saturada, distribución del tamaño de partícula uniforme y alta proporción de partículas planas, lo

que le confiere una fábrica abierta y poco acomodada, en forma de “castillo de naipes”, con macroporos entre las partículas y una fracción granular unida débilmente a través de materiales cementantes como sales, arcillas o carbonatos (Rinaldi *et al.*, 2007; Francisca *et al.*, 2002). Otras características físicas se resumen en la Tabla 3.3.

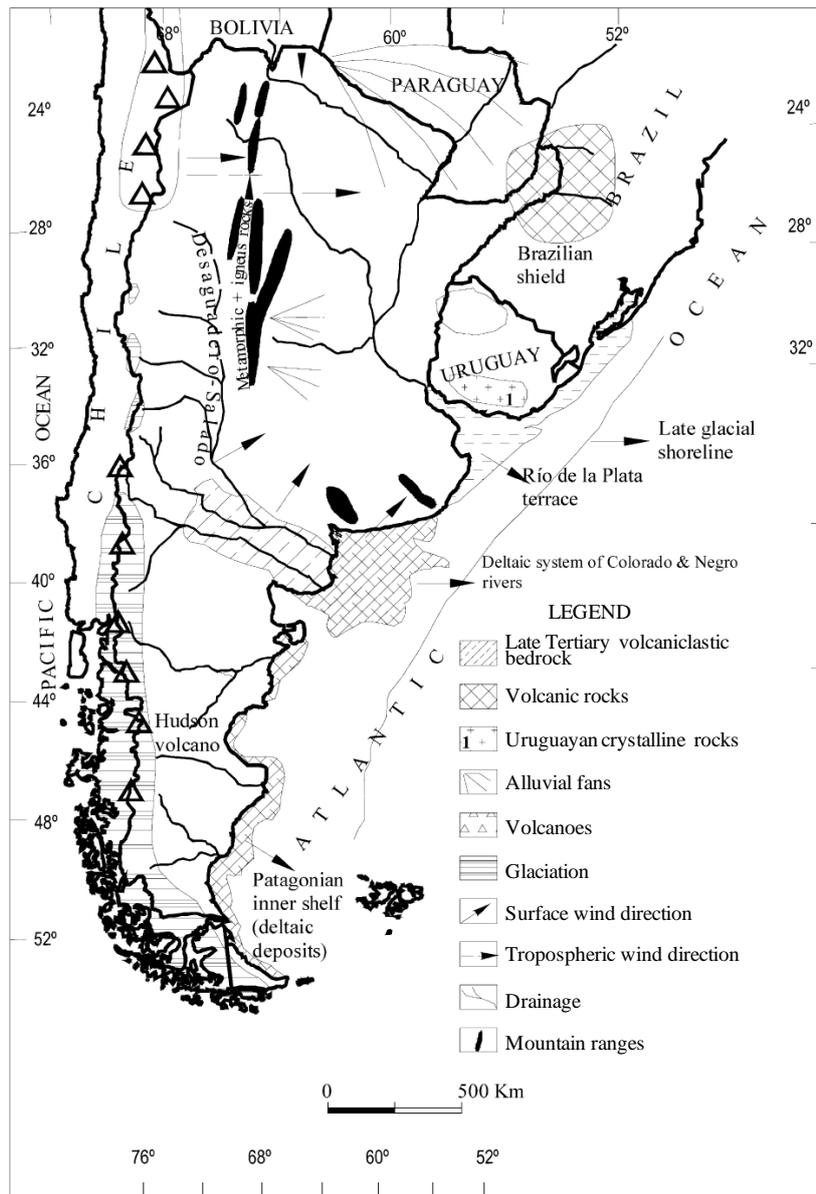


Figura 3.1: Fuentes de depósitos de loess y arenas eólicas en Argentina (Zárate, 2003).

La composición de los loess varía de norte a sur, predominando en los primeros el cuarzo y feldespato, mientras que los loess pampeanos son de origen volcanoclástico, predominando la plagioclasa y con un abundante contenido de vidrio volcánico (Rocca *et al.*, 2006). En general, este tipo de suelos tiene una distribución granulométrica consistente en 1,5% a 10% de arenas, 40% a 80% de limos y 7% a 25% de arcillas, dentro de las cuales se encuentran distribuidos los componentes minerales que se detallan en la Tabla 3.4 (Teruggi, 1957).

Tabla 3.3: Propiedades físicas y mecánicas típicas de los limos loésicos argentinos (Francisca *et al.*, 2002).

Propiedad física o mecánica	Unidad	Valores
Peso unitario seco	kN/m ³	12,2-14,5 (13,0)
Peso unitario húmedo	kN/m ³	14,9-16,8 (15,2)
Límite Líquido (LL)	%	20,8-32,2 (24,0)
Índice de Plasticidad	%	0-8,0 (3,5)
Fracción arenosa (>0,1 mm)	%	5-15
Fracción limosa (0,1 mm - 0,002 mm)	%	40-75
Fracción arcillosa (<0,002 mm)	%	7-25
Conductividad hidráulica	cm/s	(1x10 ⁻⁵)
Peso unitario máximo (Proctor Normal)	kN/m ³	16,0-17,8 (16,7)
Ángulo de fricción efectiva Φ'	°	26-30 (28)
Cohesión efectiva c'	kN/m ²	<8 (-0)
Módulo confinado a humedad natural (a 100 kN/m ²)	kN/m ²	1500-8000 (4000)
Módulo confinado saturado (a 100 kN/m ²)	kN/m ²	1000-4000 (1900)
Resistencia a la compresión simple	kN/m ²	45-130 (85)

Tabla 3.4: Rango de los componentes minerales encontrados en cada fracción del suelo loésico (Teruggi, 1957).

Fracción	Mineral	Porcentaje en peso en cada fracción
Arena	Cuarzo	20-30
	Feldespato	20-65
	Vidrio volcánico	1-25
	Basalto	1-25
Limo	Cuarzo	20-30
	Feldespato	30
	Vidrio volcánico	15-60
	Gibbsita	20
Arcilla	Illita	90-100
	Montmorillonita	0-5
	Caolinita	0-5

El suelo utilizado en la presente Tesis corresponde a la fracción limosa y arcillosa del loess pampeano. Este suelo cuenta con un pH ligeramente alcalino ($\text{pH} > 8$, Francisca *et al.*, 1998). La fracción limosa fue analizada mediante petrografía con luz polarizada con el objeto de identificar los minerales que componen el limo ensayado. La Tabla 3.5 muestra una síntesis de las diferentes mineralogías observadas. Puede observarse que los minerales principales que constituyen la fracción limosa son el cuarzo, feldespato, vidrio volcánico, biotita, fragmentos alterados y agregados ferrosos.

Tabla 3.5: Síntesis de la descripción petrográfica de la fracción limosa del loess.

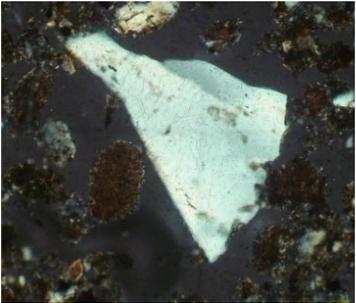
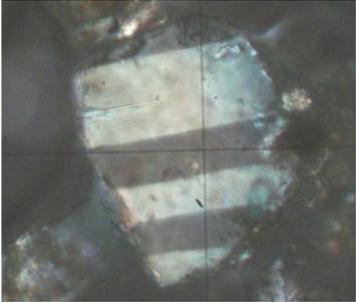
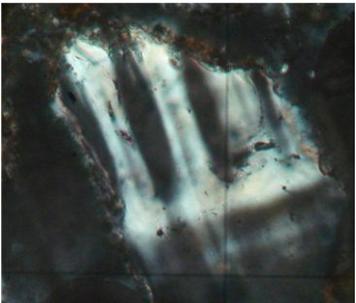
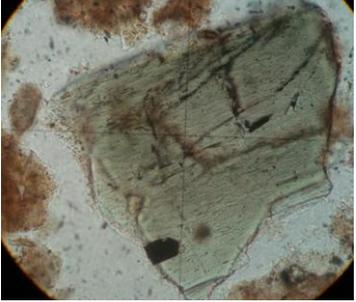
Tipo de Agregado Monomineral	Imagen	Descripción
<p>Cuarzo SiO₂</p>	 <p>(1 cm : 200 μm)</p>	<p>El cuarzo es anguloso a subanguloso y de típica extinción ondulosa. En general se observan límpidos y con pocas microfisuras. La mayoría son clastos monocristalinos aislados pero en ocasiones se pueden observar agregados de cuarzo policristalinos. Presentan inclusiones de apatita (fosfato de calcio).</p>
<p>Plagioclasa (Na,Ca)(Si,Al)₄O₈</p>	 <p>(1 cm : 29 μm)</p>	<p>Son clastos subredondeados con típicas maclas polisintéticas. El grado de alteración de los clastos es variable.</p>
<p>Feldespato potásico - Microclino KAlSi₃O₈</p>	 <p>(1 cm : 25 μm)</p>	<p>Son clastos subredondeados a subangulosos con típicas maclas en enrejado.</p>
<p>Anfíbol – Hornblenda Ca₂(Mg,Fe,Al)₅(Al,Si)₈O₂₂(OH)₂</p>	 <p>(1 cm : 28 μm)</p>	<p>Son clastos de color verde oscuro, subangulosos a angulosos, con inclusiones de minerales opacos y algunas microfisuras.</p>
<p>Biotita K(Mg,Fe²⁺)₃[AlSi₃O₁₀(OH,F)₂</p>	 <p>(1 cm : 27 μm)</p>	<p>Son clastos de color marrón, subredondeados a redondeados, con inclusiones de opacos y circones con desarrollo de halos pleocroicos.</p>

Tabla 3.5 (cont). Síntesis de la descripción petrográfica de la fracción limosa del loess.

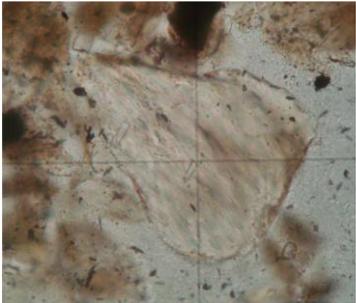
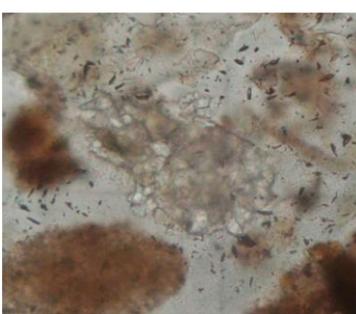
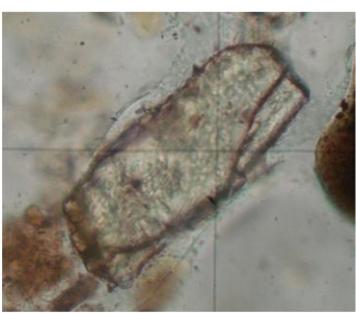
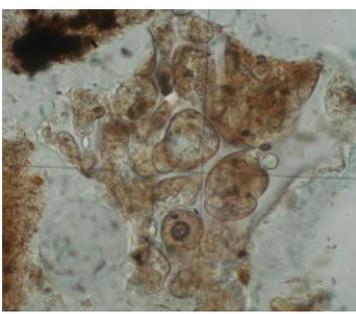
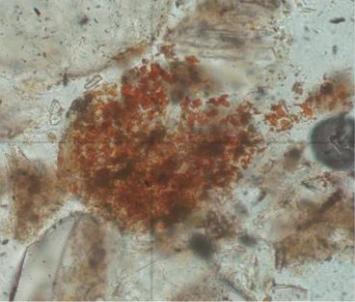
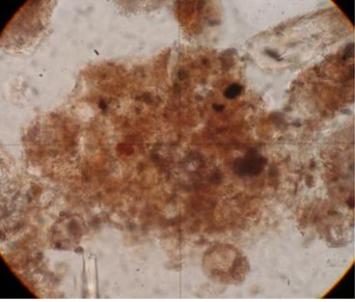
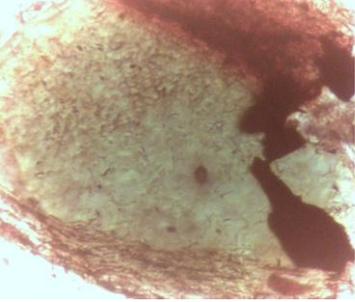
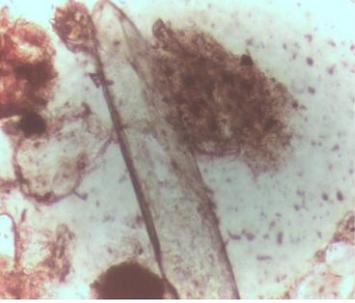
Tipo de Agregado Monomineral	Imagen	Descripción
<p>Moscovita $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$</p>	 <p>(1 cm : 24 μm)</p>	<p>Son clastos incoloros, alargados en una dirección y de alto color de interferencia.</p>
<p>Calcita $CaCO_3$</p>	 <p>(1 cm : 25 μm)</p>	<p>Pueden observarse clastos aislados de calcita, aunque en la mayoría de los casos los clastos se agregan unos con otros para formar depósitos carbonáticos.</p>
<p>Epidoto $Ca_2(Fe^{3+},Al)_3(SiO_4)_3(OH)$</p>	 <p>(1 cm : 25 μm)</p>	<p>Son clastos de alto relieve y alto color de interferencia, elongados en una dirección.</p>
<p>Granate $A_3B_2(SiO_4)_3$ ó $A_3B_2(SiO_4)_3-x(OH)_{4x}$ Donde A= Ca, Fe²⁺, Mg, Mn²⁺ y B= Al, Cr³⁺, Fe³⁺, Mn³⁺, Si, Ti, V³⁺, Zr.</p>	 <p>(1 cm : 25 μm)</p>	<p>Son clastos angulosos a subangulosos, incoloros, de alto relieve e isótropos (debido a su hábito cristalográfico de tipo cúbico).</p>
<p>Trizas - vidrio volcánico</p>	 <p>(1 cm : 33 μm)</p>	<p>Corresponden a fragmentos de rocas vítreas muy porosas y con gran cantidad de gases. Son fragmentos incoloros y de formas variables. Comúnmente aparecen formando tres puntas (debido a la ruptura de las paredes de las burbujas de gas), o con forma de bastones curvos, y en ocasiones se preservan las estructuras fluidales y porosas originales.</p>

Tabla 3.5 (cont). Síntesis de la descripción petrográfica de la fracción limosa del loess.

Tipo de Agregado Monomineral	Imagen	Descripción
<p>Minerales opacos</p>	 <p>(1 cm : 25 μm)</p>	<p>Son clastos subredondeados a redondeados, de color negro y es común que se asocien con óxidos de coloración rojiza.</p>
<p>Óxidos</p>	 <p>(1 cm : 24 μm)</p>	<p>Son clastos angulosos a subangulosos, de color rojo intenso y de forma variable. Es común encontrarlos asociados a biotita y minerales opacos.</p>
<p>Agregados terrosos</p>	 <p>(1 cm : 25 μm)</p>	<p>Posiblemente correspondan a arcillas que no han podido separarse del limo. Alcanzan a observarse algunos clastos muy pequeños pero no son clasificables. Estos tipos de agregados en general se disponen a modo de matriz uniendo los clastos tamaño limo o rellenando los espacios interclastos.</p>
<p>Clorita $A_{4-6}Z_4O_{10}(OH,O)_2$ Con A= Al, Fe²⁺, Fe³⁺, Li, Mg, Mn²⁺, Ni, Zn y Z = Al, B, Fe³⁺, Si</p>	 <p>(1 cm : 23 μm)</p>	<p>Los clastos de clorita se presentan en forma de láminas subredondeadas a redondeadas, como producto de alteración principalmente de la biotita. Son comunes las inclusiones de minerales opacos y circones con halos pleocroicos.</p>
<p>Sillimanita Al_2SiO_5</p>	 <p>(1 cm : 23 μm)</p>	<p>Se presenta en forma de clastos aislados, elongados en una dirección, con las puntas redondeadas.</p>

Zeolita

La zeolita es un tectosilicato formado por tetraedros de aluminio o silicio, cuya fórmula general es $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot mH_2O$, donde M representa un catión metálico intercambiable. Existen más de 150 tipos estructurales de zeolitas, dependiendo de cómo se combinan los tetraedros. Sin embargo, todos forman una estructura tridimensional porosa con un tamaño de poros de entre 0,3 a 1,0 nm que le permite actuar como intercambiadores iónicos (Rouquerol *et al.*, 1999; Xu *et al.*, 2007).

Estos minerales pueden formarse mediante la meteorización de las cenizas y vidrios volcánicos por disolución y recristalización, aunque también existe zeolitas de origen sedimentario (Porta Casanellas *et al.*, 2003).

La zeolita utilizada en la presente tesis fue provista por Minarmco S.A., proveniente de yacimientos situados en el lago Pellegrini (provincia de Río Negro), es de origen marino y edad cretácica, (Lombardi *et al.*, 2003).

Bentonita

La bentonita es un aluminosilicato formado por diversos minerales, de los cuales la montmorillonita es el predominante (>85%). La montmorillonita es un filosilicato del grupo de las esmectitas, con una estructura 2:1, con una carga negativa constante debido a la sustitución isomórfica de algunos Mg^{2+} en la capa octaédrica del Al^{3+} . Presenta iones fácilmente intercambiables debido a que los complejos de superficie son de esfera externa, siendo los más usuales en estado natural el sodio y el calcio (Porta Casanellas *et al.*, 2003).

Las bentonitas pueden encontrarse en el suelo por distintos procesos: las rocas ígneas basálticas dan lugar a la formación autigénica durante su meteorización, pueden formarse también a partir de rocas sedimentarias mediante procesos de meteorización poco intensos, proceder de materiales transportados que las contengan o, en las zonas volcánicas, pueden hallarse rocas bentoníticas (Porta Casanellas *et al.*, 2003).

Este material tiene una elevada capacidad de intercambio catiónico (CIC), superficie específica entre 600 y 800 m^2/g y alta plasticidad. Además, las bentonitas sódicas poseen una gran capacidad de hinchamiento (Norrish, 1954).

La bentonita utilizada en la presente Tesis fue extraída en el norte de la Patagonia Argentina, en yacimientos cercanos a los de la zeolita y de acuerdo a datos del proveedor (Minarmco S.A.) contienen un 92% de montmorillonita sódica.

Escoria siderúrgica

La escoria siderúrgica puede obtenerse en distintos puntos del proceso de elaboración del acero. En Argentina, Techint S.A. es la principal productora de aceros laminados en caliente y frío, generando escorias en sus Altos Hornos y en el proceso de fundición de su Acería. La escoria se separa del acero por flotación y se obtiene como un sólido fundido consistente en una mezcla compleja de óxidos y silicatos. Los principales constituyentes de las escorias son sílica, alúmina, calcia y magnesia, sumando aproximadamente un 95% de su composición, con componentes minoritarios de manganeso, hierro y azufre, mientras que mineralógicamente suele estar constituido por merwinita ($3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$), olivino ($2\text{MgO}\cdot 2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$), β -C2S ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), α -C2S, C4AF ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), C2F ($2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), cal libre (CaO), MgO, FeO y C3S ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), y la fase RO (una solución sólida de CaO-FeO-MnO-MgO) (Yildirim y Prezzi, 2011). La composición química y las características físicas promedio de una escoria de fundición se resumen en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6: Propiedades físicas y químicas típicas de una escoria de fundición (FHWA, 2008).

Propiedad	Unidad	Valor
CaO	%	40 - 52
SiO ₂	%	10 - 19
FeO	%	7 - 32
Fe ₂ O ₃	%	2 - 12
MnO	%	5 - 8
MgO	%	5 - 10
Al ₂ O ₃	%	1 - 3
P ₂ O ₅	%	0,5 - 1
S	%	< 0.1
Fe metálico	%	0,5 - 10
pH	UpH	8-14
Abrasión Los Ángeles (ASTM C131)	%	20 - 25
Sodium Sulfate Soundness Loss (ASTM C88)	%	<12
Ángulo de fricción interna	°	40 - 50
Dureza	Moh's	6 - 7
California Bearing Ratio (CBR), % top size 19 mm (3/4 inch)	%	+ 300

Esta escoria es mayormente utilizada en el proceso de producción de acero como fundente, aunque también encontró usos como agregado en la producción de concreto y concreto asfáltico y como base de carreteras (USGS, 2013). Adicionalmente, se lo ha empezado a utilizar como fertilizante o mejorador de suelo y se ha empezado a

investigar su uso como material de remediación en aguas residuales (Yi *et al.*, 2012). Las principales características físicas y sus respectivos usos se resumen en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7: Características físicas y químicas de la escoria de fundición y sus principales usos (Yi *et al.*, 2012).

Características	Aplicaciones
Dureza, resistencia a la abrasión, adhesividad, aspereza	Agregados para la construcción de carreteras
Porosidad, alcalinidad	Tratamiento de aguas residuales
Componentes de hierro	Recuperación de hierro
Óxidos de calcio, magnesio, manganeso y hierro	Agente fundente
Componentes cementicios	Producción de cemento y concreto
Óxidos de calcio y magnesio	Desulfuración de gas y captura de CO ₂
Óxidos de hierro, calcio y silicio	Material para fabricación de clíncker
Óxidos de hierro, calcio, magnesio y silicio	Fertilizante y mejoramiento de suelos

Debido a estructura porosa, la escoria de acero se encuentra bajo estudio para evaluar su potencial como adsorbente. Además, debido a su potencial alcalinidad, se ha comprobado que presenta un buen comportamiento como precipitante de iones metálicos (Yi *et al.*, 2012).

La escoria utilizada en este trabajo proviene de la fundición al oxígeno ubicada en la localidad de San Nicolás. La composición química de la escoria se presenta en la Tabla 3.8. Puede observarse que la mayor variación la presentan los compuestos de hierro (Fe^o, FeO y Fe₂O₃), lo cual puede deberse a variaciones en el proceso y de los descartes en la colada del acero.

Tabla 3.8: Composición química de la escoria utilizada.

Compuesto	Porcentaje
Compuestos de Hierro	8,5 - 27,2
CaO	37,6 - 44,8
SiO ₂	35 - 37,3
Al ₂ O ₃	9,3 - 14,7
MgO	5,6 - 9,6
K ₂ O	0,41
Na ₂ O	0,2 - 0,3
S	0,4
MnO	0,4 - 0,7
TiO ₂	0,4 - 0,6
Basicidad (%CaO/%SiO ₂)	1,1 - 1,2

Ensayos de caracterización

Parámetros geotécnicos

La caracterización geotécnica fue realizada debido a la relevancia de parámetros como la granulometría y la superficie específica en la conductividad hidráulica y la capacidad de intercambio iónico de los materiales sólidos.

Mediante análisis granulométricos se determinaron los tamaños característicos D50 y D10 de los sólidos ensayados, el porcentaje de sólidos de tamaño menor a 2 μm y 74 μm y los coeficientes de uniformidad y curvatura de las muestras, de acuerdo con la norma ASTM D422 (ASTM, 2007). La granulometría de la zeolita y la bentonita utilizadas fue analizada mediante el método del hidrómetro, mientras que los sólidos más gruesos (limo y escoria) fueron separados por tamizado en seco, según la norma ASTM D422 (ASTM, 2007).

La gravedad específica fue determinada mediante el método ASTM D854 (ASTM, 2007), y los límites de consistencia según la norma ASTM D 4318 (ASTM, 2007). La superficie específica se analizó con el método en solución acuosa con azul de metileno (Santamarina *et al.*, 2002b), con todos estos parámetros se clasificaron los sólidos mediante el Sistema de Clasificación de Suelos de Estados Unidos (USCS, por sus siglas en inglés).

El ensayo de compactación fue realizado a las mezclas de limo-bentonita, debido a que es el material a evaluar para las barreras de baja permeabilidad y la compactación de las mismas reviste una elevada importancia en el diseño geotécnico. El ensayo de compactación fue realizado con la energía Proctor estándar, siguiendo los lineamientos de la norma ASTM D698 (ASTM, 2007). La compactación se realizó en un molde de 101,6 mm de diámetro por 116,4 mm de altura, disponiendo el suelo en tres capas y compactando cada capa con 25 golpes de un pisón de 2,49 kg de masa.

Microscopía electrónica de barrido

Parte del material parental utilizado (limo, zeolita, bentonita) y caras frescas de muestrsa compactadas y permeadas fueron analizados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), realizándole al mismo tiempo un análisis químico semicuantitativo mediante sonda de electrones (EDS). Estos análisis fueron realizados

en el Laboratorio de Microscopía Electrónica y Microanálisis de la Universidad Nacional de San Luis. El equipo utilizado consistió en un Microscopio electrónico de barrido marca LEO 1450VP, acoplado a un Espectrómetro EDS Génesis 2000 (Figura 3.2).

Las muestras fueron secadas en estufa a 105 °C durante 48 horas y pulverizadas previo a su análisis. Según la finalidad última del ensayo (fotografía o microanálisis), las muestras fueron recubiertas con grafito u oro respectivamente, mediante una metalizadora de marca SPI, con el objeto de aumentar la conductividad eléctrica del material.

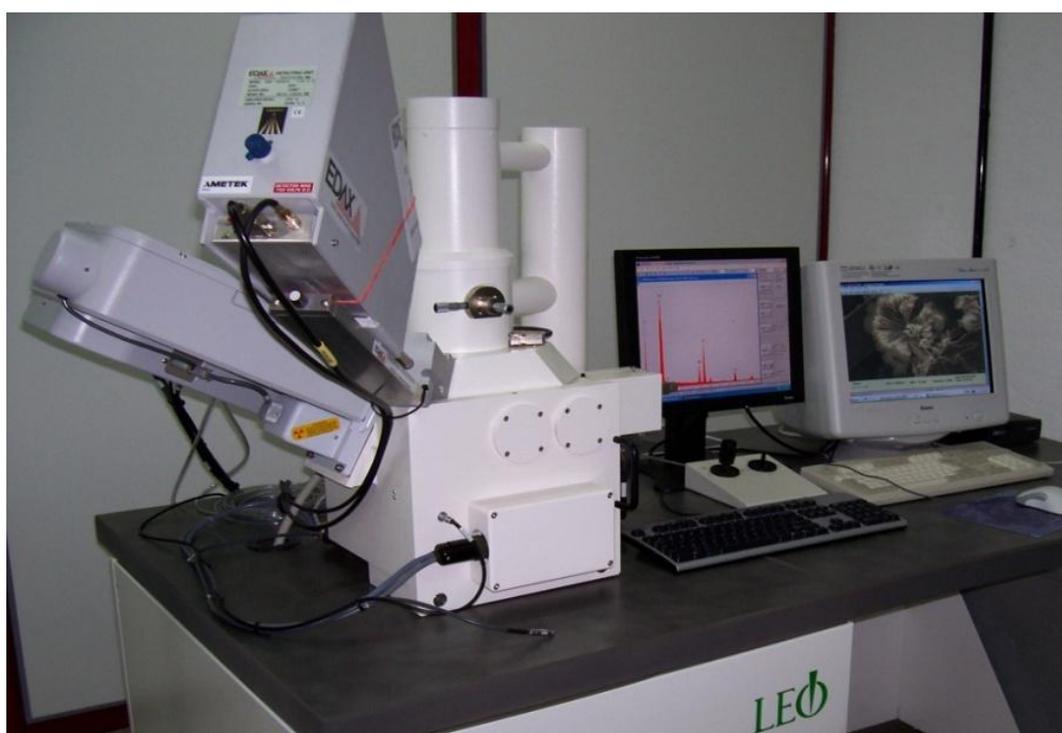


Figura 3.2: Equipo de SEM y EDS utilizado para la microscopía y microanálisis.

La finalidad de este ensayo radicó fundamentalmente en la observación de las muestras de limo y arcillas compactadas, previamente y luego de su permeado con el lixiviado natural, con el objeto de poder verificar cambios en la estructura de las mismas.

Difracción de rayos X

Los ensayos de caracterización de polvos mediante difracción de rayos X fueron realizados con una difractor PANalytical's X'Pert PRO (40 keV, 40 mA), en

geometría de reflexión tipo Bragg–Brentano, con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) a temperatura ambiente (Figura 3.3), con el fin de verificar los minerales de trabajo. Los datos fueron registrados entre 5° y 120° (2θ) en pasos de 0.02° y 8 s para la escoria siderúrgica, entre 5° y 60° con pasos de $0,02^\circ$ y 1 s para la bentonita y el limo, y entre $5,01^\circ$ y $30,65^\circ$ con pasos de $0,02^\circ$ y 0,7 s para la zeolita. Los difractogramas fueron refinados mediante el método de Rietveld, utilizando el programa FULLPROF.

Previo al análisis las muestras fueron secadas en estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$, mortereadas y tamizadas, analizándose sólo la fracción Pasante Tamiz 100.



Figura 3.3: Equipo de XRD utilizado para la análisis de fases.

Lixiviación química

Debido al objetivo ambiental que persigue la Tesis, y considerando que la escoria es un producto residual, se analizó la estabilidad química de la misma mediante el método 1310B (*Extraction Procedure (EP) Toxicity Test Method and Structural Integrity Test*) (USEPA, 1996). 100 g de muestra de escoria pasante Tamiz 40 fueron puestos en 160 mL de agua destilada y se le agregó ácido acético (0,5 N) hasta lograr un $\text{pH} = 5,0$. La suspensión fue agitada de manera orbital durante 24 horas y el pH controlado a las 2, 4, 8 y 24 horas.

Luego del tiempo necesario de contacto, se permitió que decanten los sólidos más gruesos y se tomaron alícuotas del sobrenadante, el cual fue filtrado a través de una membrana de 0,45 μm , y este filtrado fue luego centrifugado en tubos Eppendorf durante 10 minutos a 10.000 rpm. El sobrenadante de las muestras filtradas y centrifugadas fue analizado mediante ICP-MS para detectar los metales lixiviados.

Resultados

La Figura 3.4 presenta la distribución granulométrica de cada uno de estos materiales, mientras que los resultados obtenidos en el ensayo de compactación del limo y las mezclas de limo-bentonita se resumen en la Tabla 3.9. Puede observarse un incremento en el contenido óptimo de humedad con el contenido de bentonita, debido a la capacidad de retención de agua de esta arcilla (Kaya y Durukan, 2004; Holtz y Kovacz, 1981). Finalmente, la Tabla 3.10 resume las principales características geotécnicas analizadas.

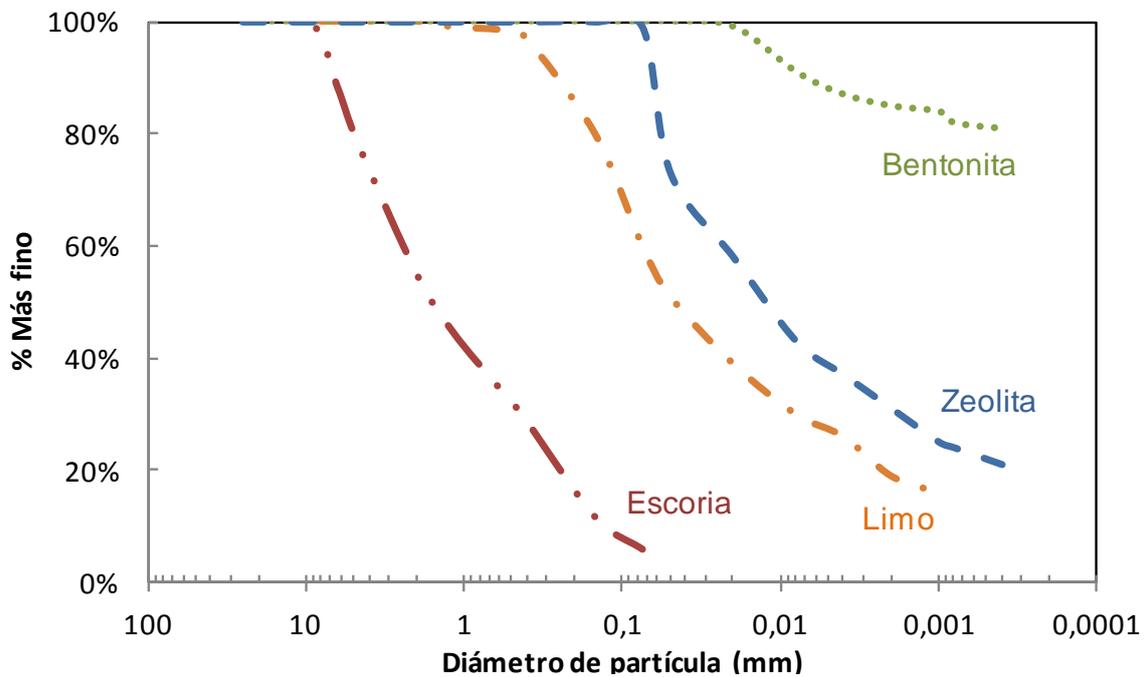
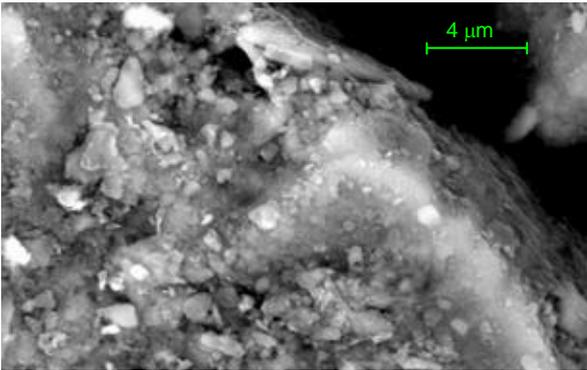
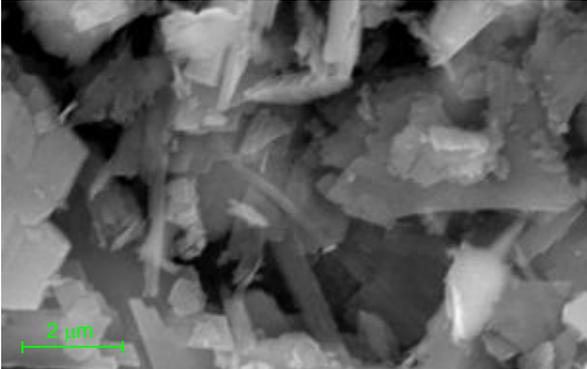
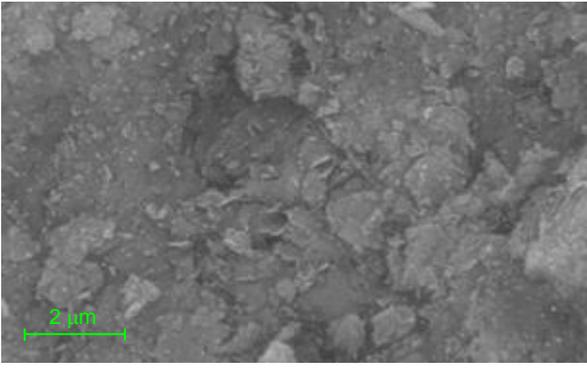
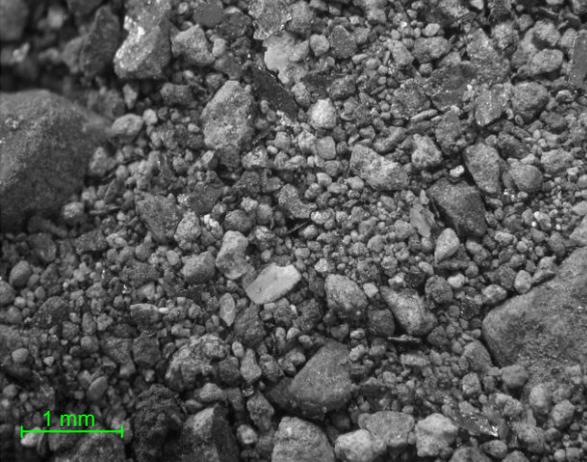


Figura 3.4: Granulometría de los sólidos utilizados.

Tabla 3.9: Variación de γ_{dmax} y el CHO con el porcentaje de bentonita.

Muestra	Peso unitario seco máximo	Humedad óptima
Limo 100%	16,7	18,5
Limo 95% - Bentonita 5%	16,6	17,1
Limo 90% - Bentonita 10%	15,5	20,1

Tabla 3.10: Principales características físicas de los sólidos utilizados.

Suelo	Imagen SEM	Propiedades Físicas
Limo		<p> $G_s = 2,63$ $d_{50} = 0,05 \text{ mm}$ $d_{10} = 0,0008 \text{ mm}$ $\% < 0,074 \text{ mm} = 61,4$ $\% < 0,002 \text{ mm} = 20,9$ $C_u = 87,5$; $C_c = 1,45$ $LL = 25,3$; $IP = 8,0$ $S_s = 1 \text{ m}^2/\text{g}$ USCS = CL – ML </p>
Zeolita		<p> $G_s = 2,49$ $d_{50} = 0,011 \text{ mm}$ $d_{10} = 0,0001 \text{ mm}$ $\% < 0,074 \text{ mm} = 100$ $\% < 0,002 \text{ mm} = 32,76$ $C_u = 200$; $C_c = 1,62$ $LL = 49,9$; $IP = 7,82$ $S_s = 61,2 \text{ m}^2/\text{g}$ USCS = MH </p>
Bentonita		<p> $G_s = 2,67$ $d_{50} = \text{N/D}$ $d_{10} = \text{N/D}$ $\% < 0,074 \text{ mm} = 100$ $\% < 0,002 \text{ mm} = 84,77$ $C_u = \text{N/A}$; $C_c = \text{N/A}$ $LL = 301$; $IP = 231$ $S_s = 731 \text{ m}^2/\text{g}$ USCS = CH </p>
Escoria Siderúrgica		<p> $G_s = 3,05$ $d_{50} = 1,50 \text{ mm}$ $d_{10} = 0,127 \text{ mm}$ $\% < 0,074 \text{ mm} = 37$ $\% < 0,002 \text{ mm} = 0$ $C_u = 19,4$; $C_c = 0,63$ $LL = \text{NP}$; $IP = \text{NP}$ USCS = SP-SM </p>

Nota: los ensayos de caracterización se realizaron con los siguientes métodos, gravedad específica: ASTM D854, granulometría por tamizado e hidrómetros: ASTM D 421 y 422, límites de consistencia: ASTM D 4318, superficie específica: Santamarina *et al.*, 2002b.

Las Figuras 3.5, 3.6, 3.8 y 3.10 muestran las difracciones de rayos X realizadas a las muestras de escoria, limo, zeolita y bentonita, respectivamente. En la muestra de limo es posible identificar cuarzo, calcita, albita, mica y muscovita, mientras que la zeolita se compone principalmente de clinoptilita y heulandita. Por su parte, el análisis de la muestra de bentonita no resulta concluyente debido a la gran dispersión de los datos obtenidos, pudiendo identificarse aluminosilicatos metálicos de relaciones variables. Finalmente, las principales fases mineralógicas de la escoria están representadas por hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), carbonato de calcio (CaCO_3), grafito, óxidos de hierro (Fe_3O_4 , Fe_2O_3), aluminato de calcio ($\text{Ca}_3(\text{Al}_2\text{O}_6)$) y silicato de calcio (Ca_2SiO_4).

Por su parte, las Figuras 3.7, 3.9 y 3.11 muestran los análisis semicuantitativos de elementos químicos presentes en el limo, la zeolita y la bentonita, determinados mediante espectrometría de rayos X por energía dispersiva (EDAX). Los elementos químicos encontrados en análisis semicuantitativo se correlacionan adecuadamente con los minerales encontrados mediante difracción de rayos X.

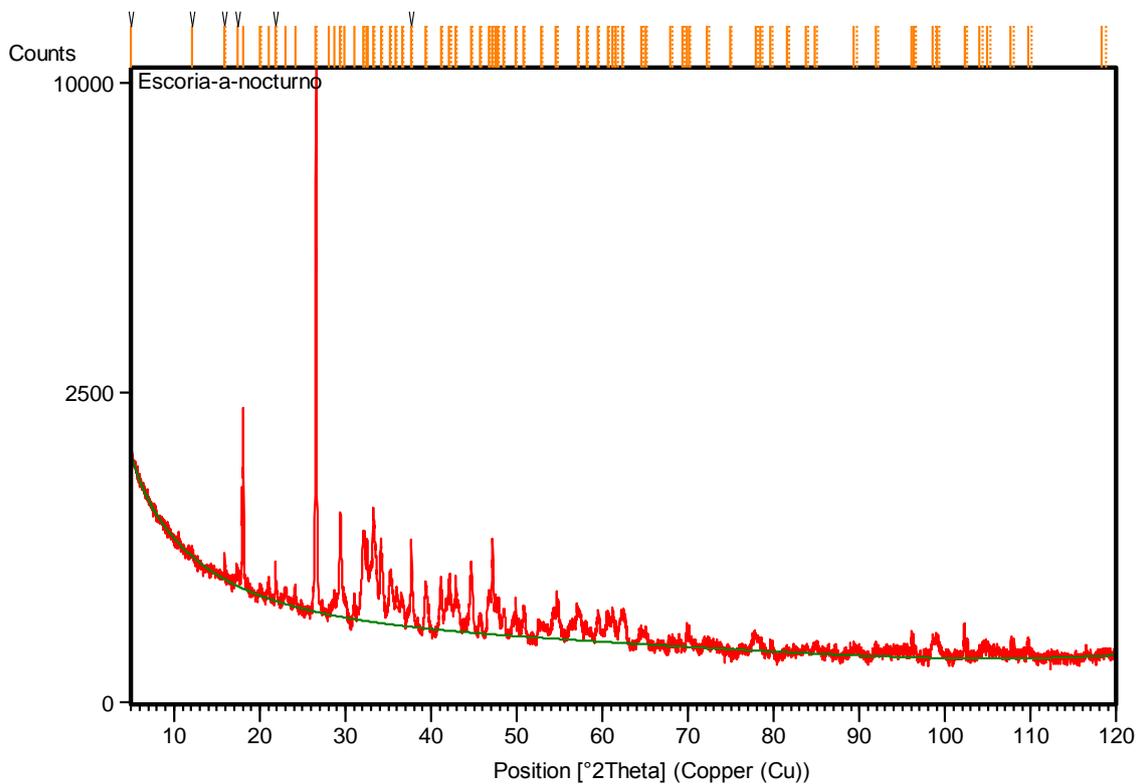


Figura 3.5: Difracción de rayos X de la escoria utilizada.

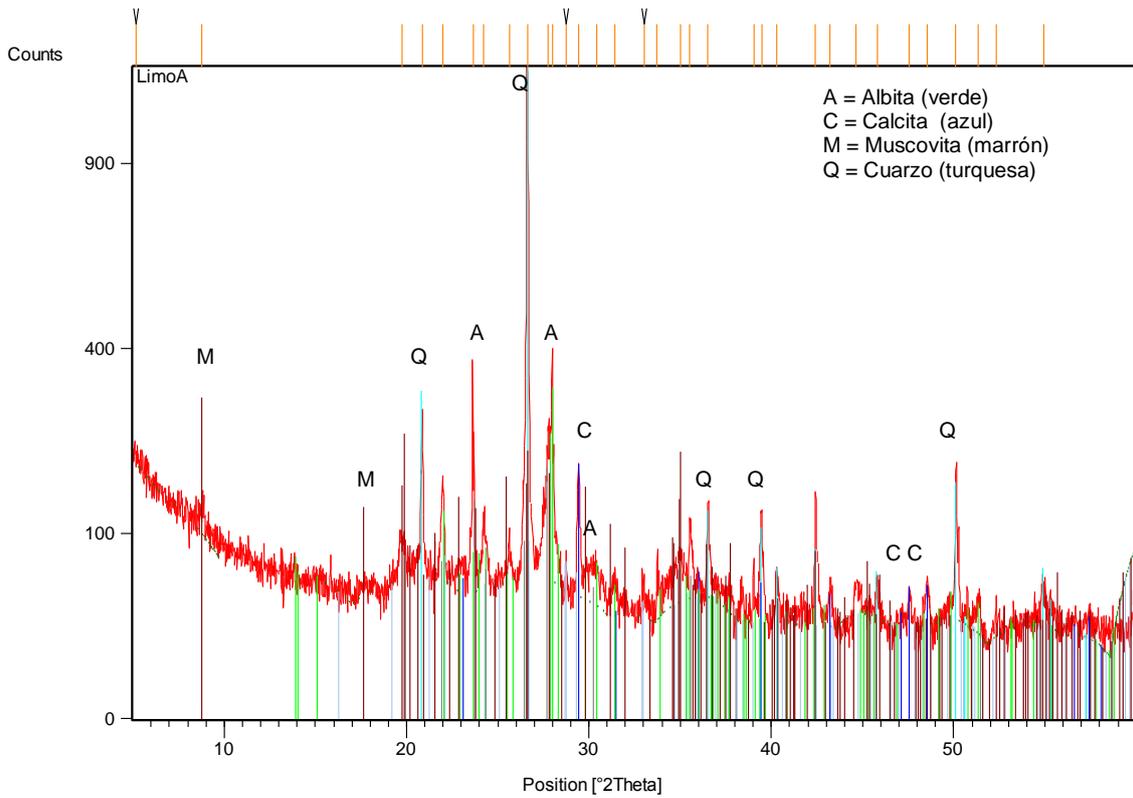


Figura 3.6: Difracción de rayos X del limo utilizado. Se destacan los picos característicos de las principales fracciones encontradas.

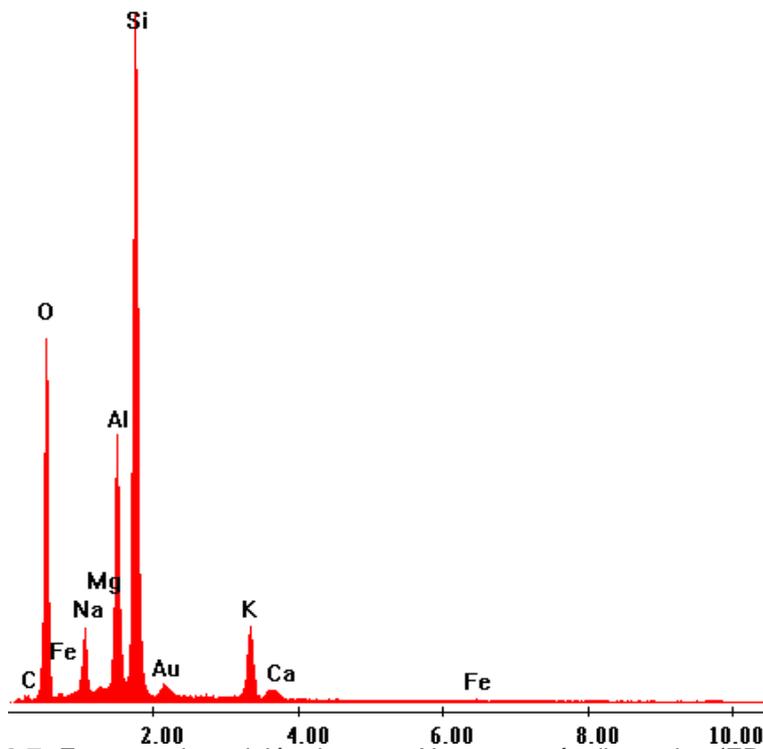


Figura 3.7: Espectro de emisión de rayos X por energía dispersiva (EDAX) de limo.

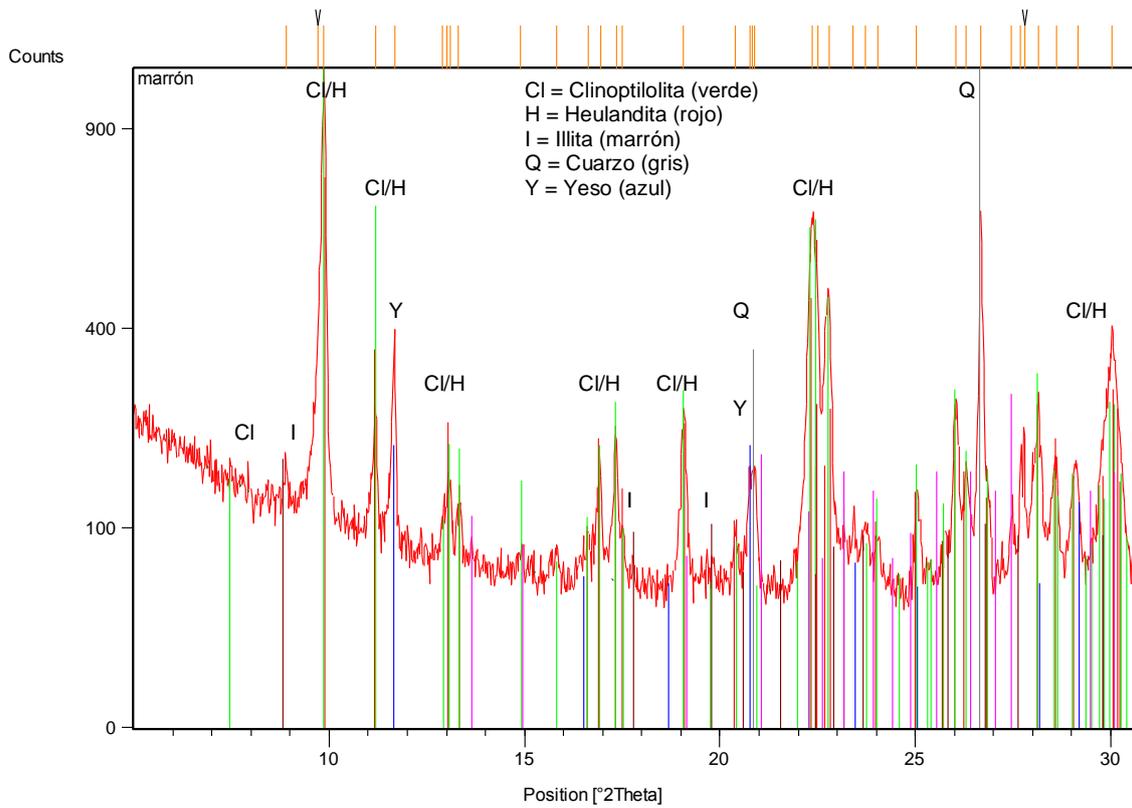


Figura 3.8: Difracción de rayos X de la zeolita utilizada. Se destacan los picos característicos de las principales fracciones encontradas.

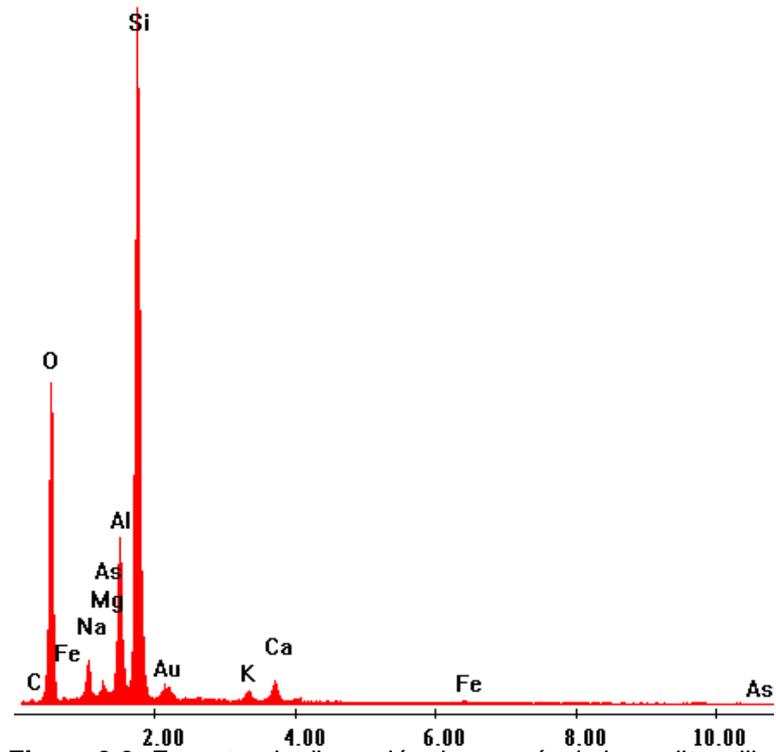


Figura 3.9: Espectro de dispersión de energía de la zeolita utilizada.

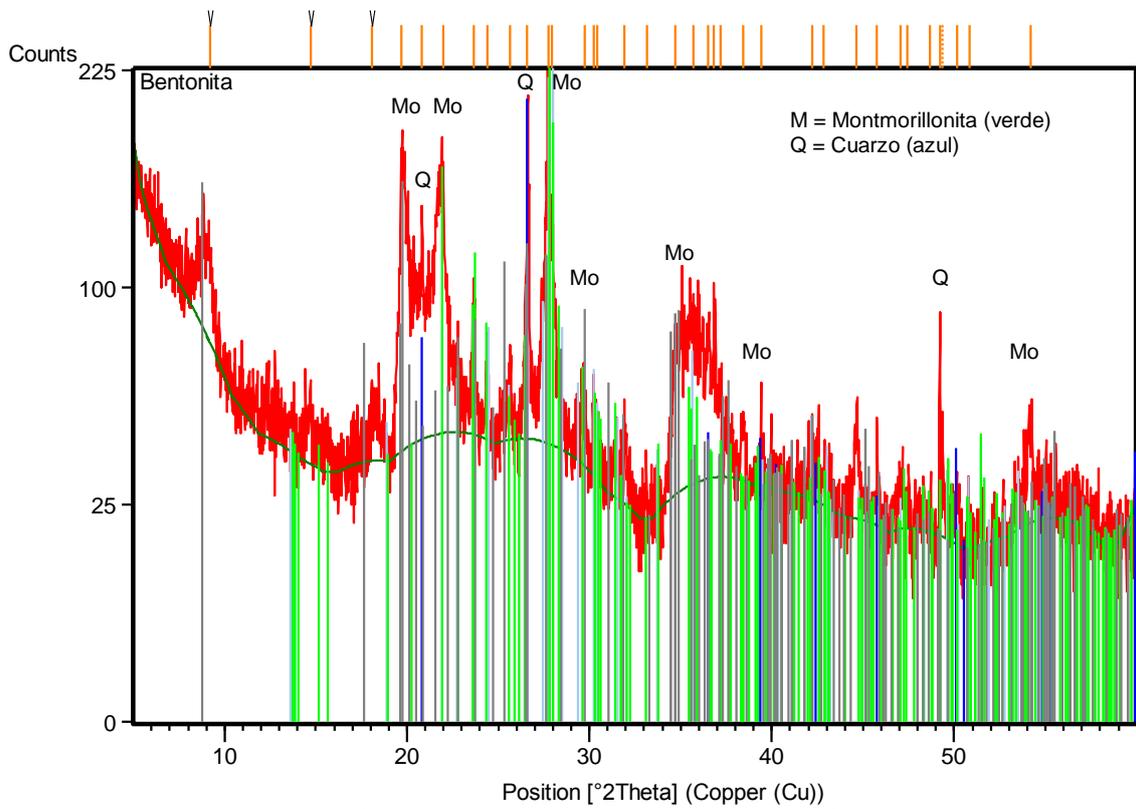


Figura 3.10: Difracción de rayos X de la bentonita utilizada. Se destacan los picos característicos de las principales fracciones encontradas.

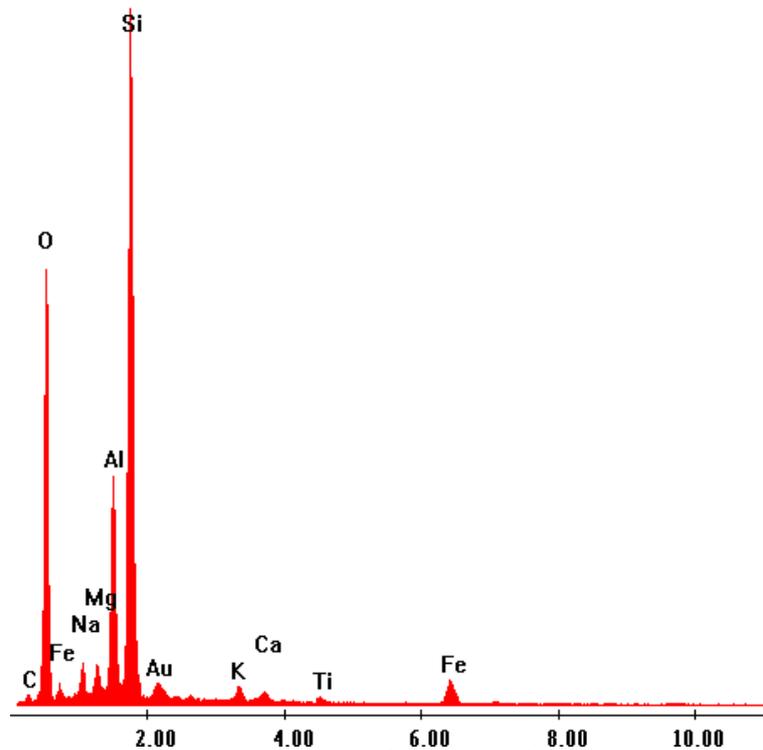


Figura 3.11: Espectro de dispersión de energía de la bentonita utilizada.

Finalmente, la Tabla 3.11 presenta las concentraciones de metales encontradas en el lixiviado de la escoria cuando esta fue puesta en contacto con ácido acético 0,5 N durante 24 horas. Puede observarse una baja concentración de la mayoría de los metales, con la excepción del calcio posiblemente debido a la disolución de los carbonatos correspondiente.

Tabla 3.11: Concentración de metales lixiviados de la escoria, según método 1310B (USEPA, 1996).

Metal	Concentración (mg/L)
Al	30
Ca	1748
Cd	<LCM (<0,038)
Cu	0,055
Fe	17,2
K	<LDM (<21,083)
Mg	47,7
Mn	13,25
Na	<LDM (<9,507)
Pb	0,015
Ti	4,09
Zn	<LDM (<0,178)

Nota: LDM = Límite de Detección del Método, LCM = Límite de Cuantificación del Método.

3.3. Procedimientos experimentales

Las muestras de limo, bentonita y escoria fueron caracterizadas mediante ensayos físicos y químicos, con el fin de evaluar su potencial uso como barrera reactiva permeable o barrera de contención.

3.3.1. Ensayos de consolidación

Celdas seleccionadas fueron sometidas a un ensayo oedométrico una vez finalizado el ensayo de conductividad hidráulica, con el objeto de evaluar la influencia del contenido de bentonita y el fluido permeante en la consolidación de las muestras. Los moldes de PVC fueron divididos a la mitad y cortados para no alterar la estructura, y las muestras fueron talladas directamente en los anillos de consolidación. Se utilizó el método de consolidación en anillo fijo, con presiones de 27, 52, 107, 209, 426 y 839 kPa.

Adicionalmente, a la segunda mitad de la muestra se evaluó la resistencia al corte (RC) por medio del ensayo de veleta y el ensayo de caída de cono, directamente en el mismo molde donde se realizó el ensayo de conductividad hidráulica. Para el ensayo

de veleta se utilizó el equipo E-285, marca Geotest, con un rango de medición de 0 a 245 kPa, y una resolución de 2,45 kPa, que se muestra en la Figura 3.12. En el caso de la determinación de la resistencia al corte mediante el ensayo de caída de cono se utilizó un penetrómetro Solotest, con un rango de medición de 0 a 40 mm y una resolución de 0,1 mm (Figura 3.13).



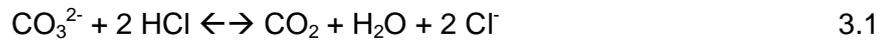
Figura 3.12: Veleta de bolsillo para el ensayo de resistencia al corte.



Figura 3.13: Penetrómetro de cono utilizado en la determinación de la resistencia al corte.

3.3.2. Determinación de carbonatos

El contenido de carbonatos fue determinado en muestras seleccionadas a través de su reacción con ácido clorhídrico (HCl) y la consiguiente generación de dióxido de carbono (CO₂), de acuerdo a la Ec. 3.1.



El ensayo se realizó de acuerdo a la norma ASTM D4373 (ASTM, 2007), y mide la generación de CO₂ mediante una variación en la presión de un reactor cerrado, según se muestra en la Figura 3.14.

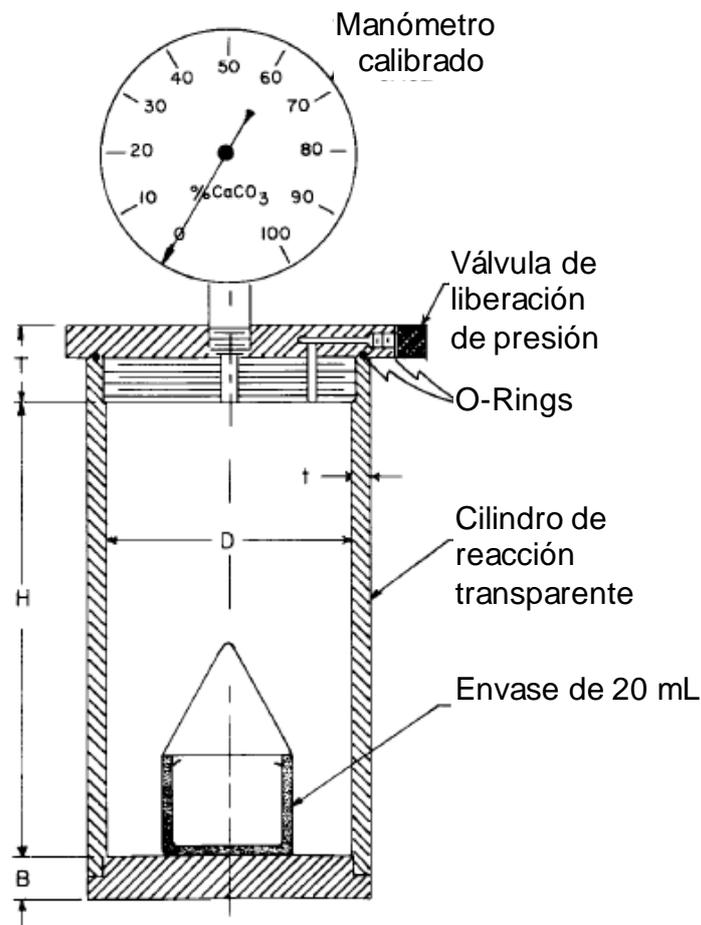


Figura 3.14: Dispositivo para la determinación de carbonatos en suelos (ASTM, 2007).

La presión generada en el cilindro fue monitoreada mediante un transductor digital PX26-005DV, marca Omega, el cual se conectó a un voltímetro digital Agilent 34410A, con una precisión de 0,06%. Se analizaron cantidades conocidas de CaCO₃ y se midió la variación en la tensión, posibilitando la calibración de una curva que relaciona la tensión y la cantidad de carbonatos, según se muestra en la Figura 3.15.

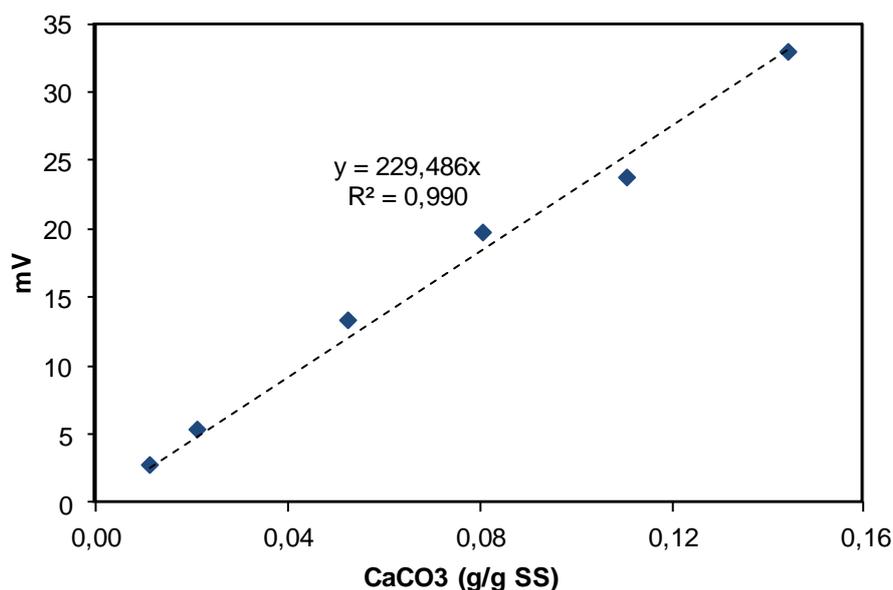


Figura 3.15: Calibración del ensayo de determinación de carbonatos.

3.3.3. Determinación de metales

La determinación de cobre, cadmio y plomo en solución se realizó en un espectrofotómetro Aquamate® de rango visible, marca Thermo Fisher Scientific, con test kits comerciales de marca Merck en el caso del cadmio y el plomo, y de marca Hach para el cobre, siguiendo los procedimientos descritos para cada caso. La Tabla 3.12 detalla las características de cada método.

Tabla 3.12: Métodos de cuantificación utilizados.

Muestra	Cadmio	Cobre	Plomo
Marca	Merck	Hach	Merck
Reacción	Formación de un complejo rojo con un derivado de cadión en medio alcalino	Formación de un complejo púrpura con bicinoninato en medio neutro	Formación de un complejo rojo con 4-(2-piridilazo)-resorcina
Long. de onda (nm)	525	420	525
Rango de medición (mg/L)	0,010-0,500	0,01-5,00	0,10-5,00
pH de la muestra	3-11	4-6	3-6

Las muestras recolectadas en los ensayos de columna u obtenidas en ensayos *batch* fueron centrifugadas a 3.500 rpm por 30 minutos en tubos Falcon de 50 mL. A continuación, el sobrenadante fue centrifugado durante 10 minutos a 10.000 rpm en tubos Eppendorf de 1,5 mL, y el nuevo sobrenadante fue diluido hasta que las concentraciones cayeran dentro del rango de medición del equipo. En los casos en que el pH de las muestras diluidas no se encontrara en el rango permitido del ensayo, este parámetro era ajustado con HCl y NaOH, ambos 1M.

3.3.4. Determinación del desarrollo de cargas eléctricas superficiales

Con el objetivo de evaluar las mejores condiciones para la adsorción de los iones metálicos en la superficie de los materiales reactivos, se analizó el desarrollo de la carga eléctrica superficial en función del pH del medio para la bentonita y la escoria metálica mediante ensayos de titulación potenciométrica, potencial Zeta y movilidad electroforética. Estos ensayos son indicativos de la carga neta o superficial de un material y su modificación con el pH, a la vez que permiten evaluar las condiciones del medio en las cuales dicha carga se revierte. En todos estos ensayos se utilizó la fracción pasante al Tamiz 200, tanto para la bentonita como para la escoria.

Para el ensayo de titulación potenciométrica, las muestras de bentonita y escoria fueron lavadas tres veces con HCl diluido (10^{-4} mol/L) con el objetivo de eliminar las distintas impurezas que la muestra, y a la vez saturar las mismas con H^+ . A continuación las muestras fueron lavadas con agua destilada, tres veces en el caso de la escoria metálica y dos veces en el caso de la bentonita debido a la desfloculación y desagregación que presentaba la arcilla. Una vez saturadas las muestras, se suspendieron las mismas soluciones de NaCl 10^{-1} M, 10^{-2} M y 10^{-3} M, con una concentración de sólidos 20 g/L en. La titulación se realizó con HCl 1 N, esperando hasta que la variación del pH sea menor a 0,1 UpH/hora para un nuevo incremento de HCl. El monitoreo del pH se realizó con un pHmetro Hanna HI8424, mediante un electrodo HI1332B de la misma marca (Figura 3.16).

Para los ensayos de movilidad electroforética y potencial Zeta se utilizó un tratamiento previo de lavado de la muestra igual al utilizado para la titulación potenciométrica. El ensayo se realizó en un equipo DelsaNano HC, marca Beckman Coulter, que usa espectroscopía de correlación de fotones y mide las fluctuaciones en la intensidad de la luz dispersa por las partículas que difunden en el líquido. Las muestras se ensayaron adicionando HCl y NaOH, a una suspensión del material en soluciones de NaCl de Fuerza Iónica igual a 1 M, 10^{-3} M y 10^{-5} M, a la cual se le midió de forma instantánea la movilidad electroforética y el potencial Zeta. Para la validez del ensayo se consideraron válidos aquellos puntos que no variaron más de un 10% del pH entre el agregado del ácido o la base y el final del ensayo.

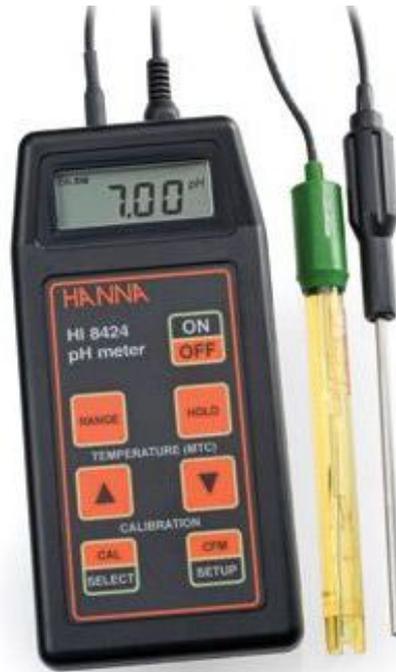


Figura 3.16: Equipo y electrodo utilizado para la medición del pH.

De manera complementaria, se analizó la tasa de sedimentación y la relación entre las cargas superficiales con el pH y la fuerza iónica de la solución, con el objetivo de analizar su influencia en la fábrica de las partículas sólidas. Para esto se prepararon suspensiones de bentonita 2% p/v en soluciones de NaCl, a distintos valores de pH. Se utilizaron concentraciones de NaCl 1M, 10^{-1} M, 10^{-3} M y 10^{-5} M, cada una de las cuales fue ajustada a cuatro valores de pH distintos, 3, 5, 7 y 9, completando así una batería de 16 muestras. A las suspensiones de bentonita se les ajustó el pH mediante el agregado de HCl y NaOH, el cual fue monitoreado y corregido durante 72 horas, hasta alcanzar el equilibrio. Las suspensiones fueron colocadas en probetas de acrílico de 100 mL de capacidad y precisión de 1 mL, las cuales fueron tapadas y agitadas vigorosamente. Una vez agitadas fueron depositadas sobre una superficie plana y la altura de la suspensión (medida como la altura de la interfaz entre el medio disperso y una solución) fue monitoreada a intervalos crecientes durante 32 días.

3.3.5. Conductividad hidráulica

Los ensayos de conductividad hidráulica fueron realizados en celdas de PVC de 110 mm de diámetro y 100 mm de altura. El ensayo se realizó siguiendo los lineamientos del ensayo de carga variable con flujo ascendente descrito en la norma ASTM D5856 (ASTM, 2007) , según se muestra en la Figura 3.17.

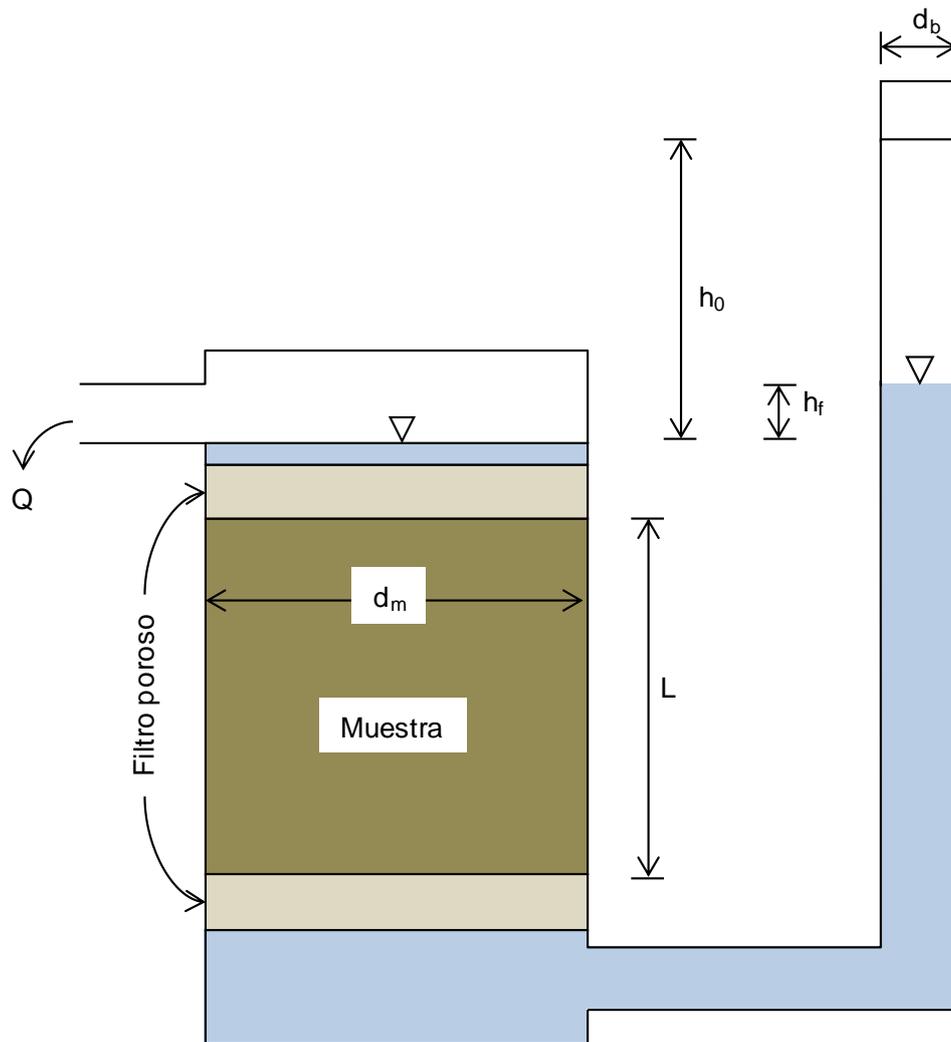


Figura 3.17: Metodología empleada para el análisis de conductividad hidráulica a carga variable.

Se realizaron ensayos en muestras de limo, limo mezclado con 5% y 10% de bentonita y limo con 10% de zeolita al cual se agregó 5% y 10% de bentonita.

Los materiales fueron secados a 105 °C en estufa durante 24 horas. Previo al mezclado, los materiales secados fueron molidos y se utilizó el material pasante Tamiz 40. Luego de las diferentes mezclas se procedió a la humectación, utilizando un contenido de humedad cercano al 20% para todas las mezclas. Las muestras humedecidas fueron compactadas directamente en las celdas de permeado, utilizando la energía Proctor estándar del ensayo de compactación. La Tabla 3.13, muestra los contenidos de humedad inicial y las densidades húmedas y secas obtenidas, así como también las relaciones de vacíos y las porosidades iniciales obtenidas en las distintas mezclas y el gradiente utilizado en cada caso.

Tabla 3.13: Propiedades físicas de las mezclas analizadas.

Muestra	ω (%)	γ_h (kN/m ³)	γ_d (kN/cm ³)	e	S (%)	i
1	18,4	18,7	15,8	0,64	76,1	2,1
2	19,5	18,7	15,7	0,66	78,3	2,1
3	19,9	18,5	15,4	0,68	77,4	2,1
4	20,4	18,4	15,3	0,7	77,4	2,1
5	20,4	18,4	15,3	0,7	77,0	2,1
6	21,5	18,3	15,0	0,73	78,3	2,1
7	22,2	17,9	14,6	0,78	75,7	5,5
8	19,8	18,5	15,4	0,69	76,6	5,5
9	21,8	18,5	15,2	0,71	81,7	5,5
10	20,2	17,6	14,6	0,77	69,1	2,1
11	20,8	17,4	14,4	0,8	68,8	2,1
12	18,8	17,4	14,6	0,77	64,4	2,1
13	21,4	17,2	14,2	0,83	68,0	2,1
14	20,0	17,4	14,5	0,8	66,5	2,1
15	20,6	17,7	14,7	0,77	70,9	2,1
16	22,0	18,6	15,2	0,71	82,6	5,5
17	18,4	17,6	14,8	0,75	64,8	2,1
18	20,5	18,0	14,9	0,74	73,3	2,1
19	17,8	17,8	15,1	0,72	65,4	2,1
20	20,0	17,1	14,2	0,83	64,0	5,3
21	20,5	17,7	14,7	0,77	70,3	5,3
22	20,0	17,6	14,7	0,77	69,0	5,3
23	20,0	18,5	15,4	0,68	77,4	2,1
24	20,8	18,2	15,1	0,72	76,3	2,9
25	20,1	18,0	15,0	0,73	72,8	6,5
26	21,1	18,2	15,0	0,73	76,8	6,5

Nota: ω : contenido de humedad, γ_h : peso unitario húmedo, γ_d : peso unitario seco, e: relación de vacíos, S: grado de saturación, i: gradiente hidráulico.

Como fluidos de compactación se utilizó agua destilada y la solución de nutrientes (SN), de acuerdo a cada celda. Luego, se utilizaron estos dos fluidos más el lixiviado natural como fluidos permeantes. En celdas que habían sido compactadas y permeadas con SN, luego de haberse alcanzado una estabilización de la conductividad hidráulica, el fluido permeante fue reemplazado por la solución de antibióticos. Otras celdas fueron sumergidas en agua, a la que se le modificó la temperatura para evaluar el efecto de esta en el desarrollo bacteriano y consecuentemente en la conductividad hidráulica. En general, las muestras fueron permeadas durante un periodo de 25 meses, aunque dos celdas gemelas fueron desarmadas luego de 10 y 18 meses para evaluar el cambio en su estructura. La Figura 3.18 muestra una fotografía con la batería de ensayo completa, mientras que la Tabla 3.14 presenta la batería de ensayos utilizada, detallando las mezclas de limo-arcillas, los fluidos de compactación y de permeado, el tiempo de permeado y la temperatura utilizada.

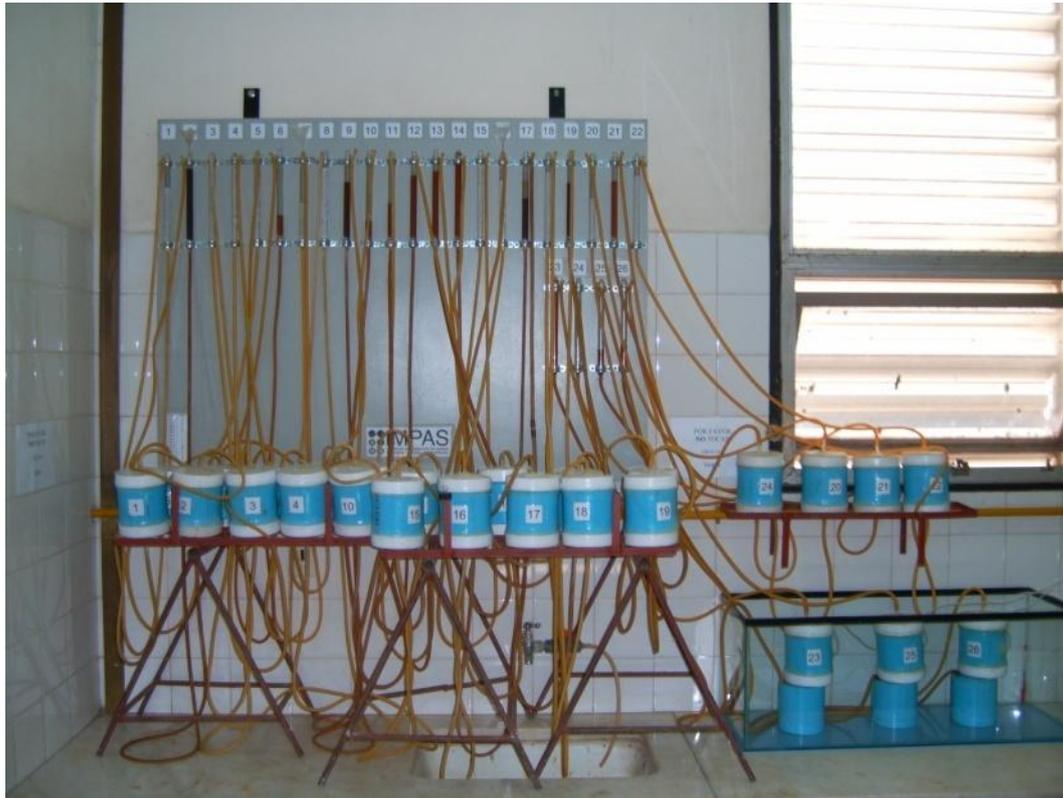


Figura 3.18: Batería de ensayos utilizada.

Tabla 3.14: Batería de ensayos utilizada.

Muestra	Limo (%)	Bentonita (%)	Zeolita (%)	Fluido de Compactación	Fluido Permeante	Tiempo de Ensayo (meses)	Temperatura de Ensayo
1	100	0	0	AD	AD	25	Ambiente
2	100	0	0	AD	LN	25	Ambiente
3	100	0	0	AD	SN	25	Ambiente
4	100	0	0	SN	SN	25	Ambiente
5	100	0	0	SN	SN-SA	25	Ambiente
6	100	0	0	SN	LN	25	Ambiente
7	95	5	0	SN	SN	25	Ambiente
8	95	5	0	AD	AD	25	Ambiente
9	95	5	0	AD	LN	25	Ambiente
10	90	0	10	AD	LN	25	Ambiente
11	85	5	10	AD	LN	25	Ambiente
12	80	10	10	AD	LN	25	Ambiente
13	80	10	10	AD	LN	18	Ambiente
14	80	10	10	AD	LN	10	Ambiente
15	95	5	0	AD	SA	25	Ambiente
16	90	10	0	AD	AD	25	Ambiente
17	90	10	0	AD	LN	25	Ambiente
18	95	5	0	SN	SN-SA	25	Ambiente
19	95	5	0	SN	LN	25	Ambiente
20	90	10	0	SN	SN	25	Ambiente
21	90	10	0	SN	LN	25	Ambiente
22	90	10	0	SN	SN-SA	25	Ambiente
23	100	0	0	AD	LN	25	Controlada
24	90	10	0	AD	SN	25	Ambiente
25	90	10	0	AD	LN	25	Controlada
26	95	5	0	AD	LN	25	Controlada

3.3.6. Cinética de remoción

Los ensayos de cinética se realizaron en vasos de precipitado agitados magnéticamente. Se analizó la cinética de la remoción de cadmio, cobre, plomo y una mezcla de los tres, por medio de suspensiones de bentonita y de escoria siderúrgica. Se utilizó una concentración constante de iones igual a 50 mg/L en los ensayos de iones individuales, y de 25 mg/L y 100 mg/L para cada uno de los iones cuando fueron analizados conjuntamente mediante bentonita y escoria, respectivamente. La Tabla 3.15 resume las distintas concentraciones de metales y sólidos utilizados en los distintos ensayos.

Tabla 3.15: Batería de ensayos de cinética.

Sólido	Concentración Sólido (g/L)	Metal	Concentración Metal (mg/L)	Tiempo de ensayo (horas)
Bentonita	0,25	Cadmio	50	48
	0,25	Cobre	50	48
	0,25	Plomo	50	48
	0,25	Cd/Cu/Pb	25	48
Escoria	0,25	Cadmio	50	48
	0,50	Cobre	50	48
	0,50	Plomo	50	48
	0,25	Cd/Cu/Pb	100	48

Para los ensayos se utilizó la granulometría completa de bentonita, mientras que se separó una granulometría específica de la escoria, correspondiente a la fracción pasante Tamiz 100 y retenida en Tamiz 200 ($150 \mu\text{m} > d > 74 \mu\text{m}$). Con las fracciones seleccionadas de los sólidos se preparó una suspensión con concentraciones indicadas en la Tabla 3.15 en tubos Falcon de 50 mL de capacidad. Una vez suspendido el material sólido se agregaron distintas cantidades de las soluciones madre de metales para obtener las concentraciones deseadas y un volumen final de 50 mL. Las suspensiones fueron agitadas en un agitador orbital y se tomaron muestras a intervalos regulares a las que se les registró el tiempo de extracción y el pH, y se analizó la concentración de metales.

Previo al análisis de metales las muestras fueron centrifugadas por 10 minutos a 3000 rpm y el sobrenadante se filtró mediante un filtro con tamaño de poros de 0,45 micrones.

3.3.7. Remoción de metales en ensayos *batch*

Los ensayos de remoción fueron realizados en tubos Falcon de acrílico con capacidad de 50 mL, a los que se les agregó una cantidad constante de sólido para cada metal y concentraciones variables de los iones metálicos, según se resume en Tabla 3.16.

Se utilizaron las mismas fracciones granulométricas que en el ensayo de cinética, a las que se les agregó agua destilada y distintas cantidades de la solución del metal correspondiente. Las mezclas fueron agitadas de manera orbital durante 24 horas a 20 °C, procediendo luego a la centrifugación, filtración y análisis de iones de igual manera que en el ensayo de cinética.

Tabla 3.16: Batería de ensayos de isotermas de remediación.

Sólido	Concentración Sólido (g/L)	Metal	Concentración Metal (mg/L)	Tiempo de ensayo (horas)
Bentonita	0,25	Cadmio	1, 10, 25, 50, 125, 250	24
	0,25	Cobre	1, 10, 25, 50, 125, 250	24
	0,25	Plomo	1, 10, 25, 50, 125, 250	24
	0,25	Cd/Cu/Pb	1, 10, 25, 50, 100, 200	24
Escoria	0,25	Cadmio	1, 50, 125, 250, 400	24
	0,25	Cobre	1, 10, 50, 125, 250, 500	24
	0,50	Plomo	1, 10, 25, 50, 125, 250	24
	0,25	Cd/Cu/Pb	1, 10, 25, 50, 100, 200	24

3.4. Síntesis y conclusiones

El presente Capítulo describe los materiales estudiados y los métodos de análisis empleados para la caracterización de los mismos. A continuación se presenta una síntesis de los aspectos más relevantes.

- Los limos loésicos cubren gran parte del territorio argentino. Debido a las innumerables actividades que se desarrollan sobre los mismos, resulta de fundamental importancia analizar su comportamiento geotécnico en el largo plazo.

- El limo utilizado contiene una fracción del material del tamaño de arcillas mayor al 20%, sin embargo su superficie específica es relativamente baja ($1 \text{ m}^2/\text{g}$). Debido a sus parámetros granulométricos es posible clasificarlo como una arcilla limosa de baja a intermedia plasticidad.

- La bentonita sódica es una arcilla natural que se obtiene de forma simple en yacimientos nacionales. Sus propiedades particulares como gran superficie específica, capacidad de hinchamiento, carga superficial negativa y baja conductividad hidráulica indican que es un material apropiado para la construcción de barreras de aislamiento de contaminantes. La zeolita, por su parte, es de gran importancia debido a su estructura porosa que le confiere una característica de tamiz molecular.

- La bentonita sódica estudiada posee un Límite Líquido de 301 y un Índice de Plasticidad de 231, con lo que se la puede clasificar como una arcilla de alta plasticidad, mientras que la zeolita con un LL igual a 49 y un IP similar se clasifica como un limo de alta plasticidad. Adicionalmente la superficie específica de la bentonita de $731 \text{ m}^2/\text{g}$ la ubica como uno de los materiales naturales como mayor superficie específica.

- La escoria siderúrgica es un residuo industrial, producido en gran escala y con nulo uso en Argentina. A nivel mundial se está analizando su reuso o reutilización en diversos procesos. Sin embargo, debido a su elevada heterogeneidad temporal y diferencias según el proceso de generación, es importante analizar la capacidad de estos compuestos de remediar aguas contaminadas, pero a la vez que se evalúa el propio impacto de este material sobre el medio.

- La escoria siderúrgica puede ser clasificada como una arena pobre a medianamente graduada, con una gravedad específica cercana a 3, ampliamente superior al resto de los sólidos ensayados. Tienen un pH de equilibrio cercano a 14 UpH, y una difracción de rayos X indica que las principales fases mineralógicas son el hidróxido de calcio, carbonato de calcio, grafito, óxidos de hierro, aluminato de calcio y silicato de calcio.

- Para los ensayos relacionados con las barreras de aislamiento se utilizó el limo de origen loésico, con distintos porcentajes de zeolita y bentonita, mientras que para las barreras reactivas se analizaron la bentonita y la escoria siderúrgica. En relación a los fluidos ensayados, se utilizó agua destilada, una solución con nutrientes, una con antibióticos y un lixiviado natural al evaluar el comportamiento hidráulico de las

barreras de baja permeabilidad, mientras que se utilizaron soluciones sintéticas de cadmio, cobre y plomo para analizar las capacidades de remoción de los materiales reactivos.

- Los análisis de conductividad hidráulica se realizaron siguiendo la metodología de carga variable, en permeámetros de pared rígida, con gradientes que variaron entre 2 y 6.

- Los contaminantes estudiados fueron analizados mediante espectrofotometría, con el uso de test kit comerciales, siguiendo los lineamientos de cada técnica en particular. Los límites de detección resultaron adecuados para las distintas concentraciones analizadas.

Capítulo 4

Transporte de masa en medios de baja conductividad hidráulica

4.1. Introducción

La remoción de contaminantes en medios acuosos se encuentra gobernada por características propias del contaminante y del medio. Debe existir, sin embargo, algún tipo de flujo que promueva el movimiento de una especie química hacia o fuera del seno de la solución, o se deberá cumplir alguna condición electroquímica para convertir el contaminante analizado en una especie menos nociva.

Asimismo, el transporte de contaminantes se relaciona con cuatro mecanismos bien diferenciados pero que pueden, y suelen, actuar acoplados. El transporte de especies químicas se lleva a cabo mediante flujos de un fluido, de calor, de corriente o incluso en ausencia de estos, mediante un flujo propiamente químico, lo que se conoce como difusión. A su vez, cada fenómeno se encuentra impulsado por gradientes hidráulicos, de temperatura, eléctricos o químicos, respectivamente (Mitchell, 1993). Sin la aplicación de corrientes externas, o cambios intensos de temperatura, los dos mecanismos que dominan el transporte de masa son la difusión y la advección. Uno u otro predominan según el medio sea de baja o elevada conductividad hidráulica, respectivamente (Mitchell y Soga, 2005). Además, el flujo advectivo puede promover corrientes de conducción inducidas las cuales afectarán el transporte de iones mediante la polarización de las doble capas difusas de las partículas del medio poroso (Olsen, 1969; Yeung y Mitchell, 1993).

En relación a la remoción propiamente dicha, en particular para sistemas de flujo, la adsorción de iones en materiales sólidos es frecuentemente utilizada debido al bajo costo de la técnica, y la capacidad de tratar un amplio rango de concentraciones metálicas (Melichová y Hrovada, 2012). Adicionalmente, existe una gran variedad de medios sorbentes, aunque aquellos que con una gran disponibilidad y bajo costo, como las arcillas bentoníticas, son preferidos. Finalmente, la bentonita posee una elevada capacidad de intercambio y gran superficie específica, lo que la convierte en un material óptimo para esta técnica.

Sin embargo, los estudios realizados hasta el momento resultan parciales ya que analizan aspectos particulares de la remediación, sin considerar el sistema en conjunto, enfocándose en las propiedades de los fluidos o de los sólidos de manera individual. En el presente Capítulo se evalúa la capacidad de una bentonita natural en la remoción de cadmio (Cd^{2+}), cobre (Cu^{2+}) y plomo (Pb^{2+}) en fase acuosa, tanto de manera individual como conjunta, orientado a la constitución de sistemas de remediación de flujo. Se busca caracterizar el comportamiento del sistema, conocer las condiciones óptimas para la remoción y determinar la capacidad de remediación del sólido estudiado.

Debido a la influencia de las cargas eléctricas y el área de contacto en la remoción de contaminantes (Capítulo 2), se determina el Punto de Carga Cero (PCC) y se analiza el proceso de sedimentación mediante la variación del pH y la fuerza iónica. En relación a la remediación de los cationes metálicos, se analiza la cinética del proceso de remediación y se determina la capacidad máxima de remoción, como así también la influencia de la fuerza iónica en esta remediación. Con el fin de analizar la competencia entre iones e evaluaron los comportamientos de los contaminantes individuales y en conjunto.

Los resultados obtenidos permiten entender mejor el comportamiento de los contaminantes en una barrera de baja permeabilidad, analizar la capacidad de adsorción de la bentonita, y determinar las condiciones óptimas de utilización.

4.2. Resultados

A continuación se presentan los principales resultados obtenidos en relación al comportamiento de la bentonita como material reactivo. Inicialmente se caracteriza el material mediante la determinación del PPC a distintas fuerzas iónicas (FI, Ec. 2.3), mientras que luego se presenta la influencia del pH y la FI en la sedimentación del sólido. Estos dos parámetros permiten inferir las cargas superficiales y la estructura lograda, la cual se relaciona con la superficie expuesta para la adsorción.

Finalmente se presenta la cinética y los ensayos de isoterms de adsorción con el fin de establecer el tiempo óptimo de contacto y la capacidad máxima de remediación de los cationes metálicos mediante la bentonita.

4.2.1. Potencial Zeta

El potencial zeta indica el potencial eléctrico en el plano de deslizamiento, el cual se encuentra directamente relacionado con la carga eléctrica de las partículas, responsable de la adsorción de los contaminantes. La Figura 4.1 muestra la variación del potencial zeta de la bentonita ensayada con el pH, a diferentes fuerzas iónicas. Para lograr fuerzas iónicas comparables, la bentonita fue lavada 3 veces con agua destilada hasta una completa suspensión, y luego la FI fue equilibrada mediante el agregado de distintas cantidades de NaCl.

Se observa que la bentonita presenta un potencial zeta negativo para todo el intervalo de pH analizado, independientemente de la fuerza iónica de la solución.

Estos resultados son concordantes con datos publicados en la literatura, donde diversos autores marcan un rango de PCC entre 1,5 y 2,5. Se consideró, sin embargo, que un análisis a pH menor a 2 resulta poco representativo debido a que a esos valores de pH ya comienza la disolución del material (Durán *et al.*, 2000; Tombácz y Szekeres, 2004).

La carga superficial negativa en el amplio intervalo de pH indica la potencial aplicación de la bentonita como adsorbente de iones metálicos de cadmio, cobre y plomo debido a su carga positiva en solución, Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , respectivamente.

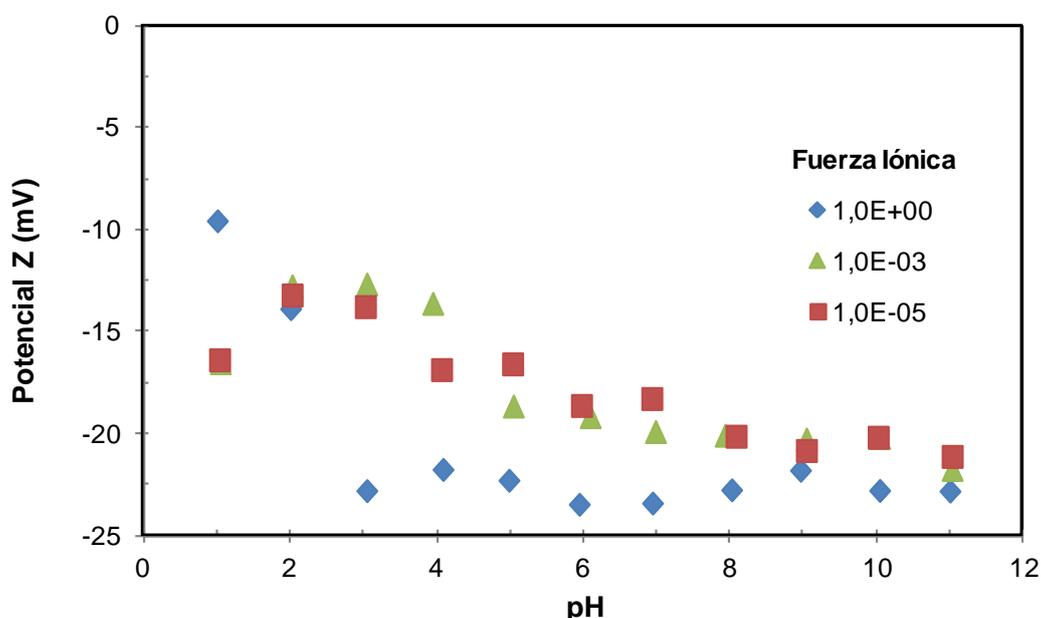


Figura 4.1: Variación del potencial zeta de la bentonita con el pH para distintas fuerzas iónicas.

4.2.2. Ensayo de sedimentación

La tasa de sedimentación se encuentra influenciada por el pH y la fuerza iónica (FI) de la solución, y es indicativa de las asociaciones entre las partículas de bentonita. La Figura 4.2 muestra los resultados de sedimentación en función del tiempo para distintas condiciones. Puede observarse un aumento en la velocidad de sedimentación a medida que el pH de la solución se acerca al punto de cero carga (PCC) de las partículas (aproximadamente 2,5 UpH), así como también debido al aumento de la fuerza iónica por la disminución del espesor de las doble capas difusas.

A fuerza iónica 1 M el pH tiene poca influencia sobre la altura de sedimentación final, a la que se llega en todos los casos luego de 30 minutos. En los primeros minutos del ensayo se observa una conducta diferente entre las muestras, e incluso con las muestras a distintas FI. Cuando FI = 1 M, la sedimentación se produce de manera diferenciada durante los primeros 10 minutos, observándose un sedimento de pequeña altura en la base de la probeta y por encima de esta una suspensión sin una interfaz marcada entre el agua con y sin bentonita. En el resto de las probetas no se observó un sedimento sino que la altura de la suspensión fue disminuyendo más lentamente, pero con una interfaz marcada entre ésta y el agua más clara.

A medida que disminuye la fuerza iónica se observa una mayor dependencia con el pH. Esta dependencia, sin embargo resulta más notoria entre las muestras con pH = 7 y pH = 9. Los resultados obtenidos a FI = 10^{-3} y 10^{-5} M resultaron similares, e incluso se intercalaron según cada caso, debido al contenido de sales propio de la arcilla ya que una pequeña diferencia en el contenido natural de este material representa un mayor impacto cuando la fuerza iónica de la suspensión es baja.

Además de la altura final de sedimentación, la FI afecta el tiempo en el cual la misma se vuelve casi constante. Cuando FI = 1 M el tiempo es de aproximadamente 10 minutos, aumentando dos órdenes de magnitud para cada uno de las siguientes FI analizadas (10^{-1} M y 10^{-3} M). Sin embargo, no se observan diferencias en el tiempo y la altura de sedimentación en las muestras ensayadas a FI 10^{-3} M y 10^{-5} M.

La altura final alcanzada es indicativa de la fábrica obtenida ya que estructuras agregadas y floculadas serán más compactas y por lo tanto presentarán una menor altura de sedimentación que estructuras dispersas (Palomino y Santamarina, 2005). Adicionalmente, las estructuras alcanzadas guardan relación con el área expuesta para la remoción de los contaminantes, ya que la interacción cada-cara entre las

partículas evita el contacto de las caras agregadas con los contaminantes (Santamarina *et al.*, 2002b). Este análisis, sumado a la variación de la carga superficial dada por un cambio en el pH es de suma importancia en el análisis de la remoción de contaminantes en medios acuosos.

4.2.3. Cinética de remediación

El tiempo necesario para llevar a cabo la remoción de un contaminante es un parámetro de fundamental importancia en el modelado de sistemas de remediación. La Figura 4.3 muestra la remediación de los metales por parte de la bentonita en función del tiempo de contacto para: (a) los cationes cuando son tratados individualmente, y (b) cuando los tres metales son tratados en conjunto.

Los ensayos de iones individuales se realizaron a concentraciones de iones metálicos constante e iguales a 50 mg/L, mientras que se utilizó una concentración de bentonita igual a 0,25 g/L. Cuando los metales fueron tratados en conjunto, la concentración de cada uno de ellos fue de 25 mg/L, mientras que el contenido de bentonita permaneció igual en 0,25 g/L.

En el caso del ensayo multiespecie, las soluciones metálicas fueron mezcladas previamente al contacto con el sólido. Al finalizar el ensayo, los iones fueron analizados de manera individual, pero también se presenta en la Figura 4.3 (b) la remoción global alcanzada.

Puede observarse en todos los casos que la remoción se lleva a cabo de manera casi instantánea debido a la elevada dispersión del sólido y la carga superficial del mismo al pH analizado. El equilibrio alcanzado entre los 15 minutos y las dos horas de ensayo dan muestra que la adsorción está controlada por la cinética en lugar de la difusión (Ho *et al.*, 2000).

Además, de la comparación de ambos ensayos, es posible notar que la capacidad de adsorción global en el ensayo multiespecie (aproximadamente 90 mg/g) disminuye con respecto a la adsorción alcanzada para el Cu^{2+} individual (bajo las mismas condiciones de concentración de metales y sólidos), la cual es cercana a 130 mg/g.

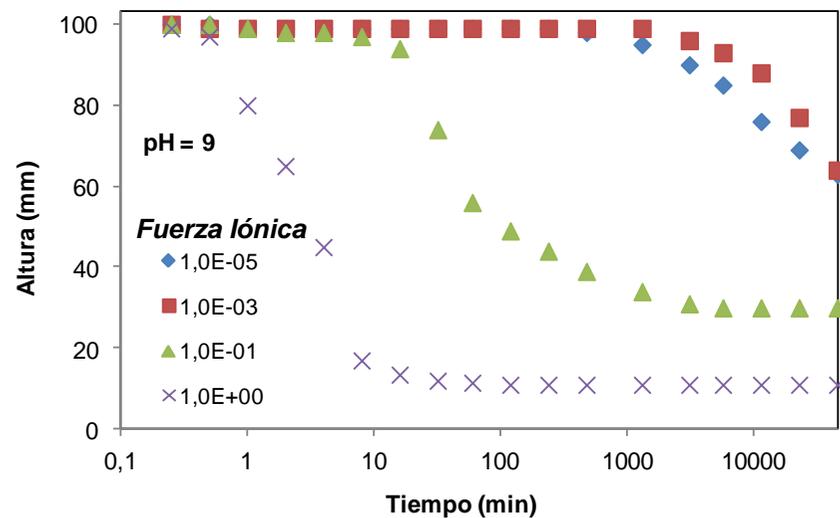
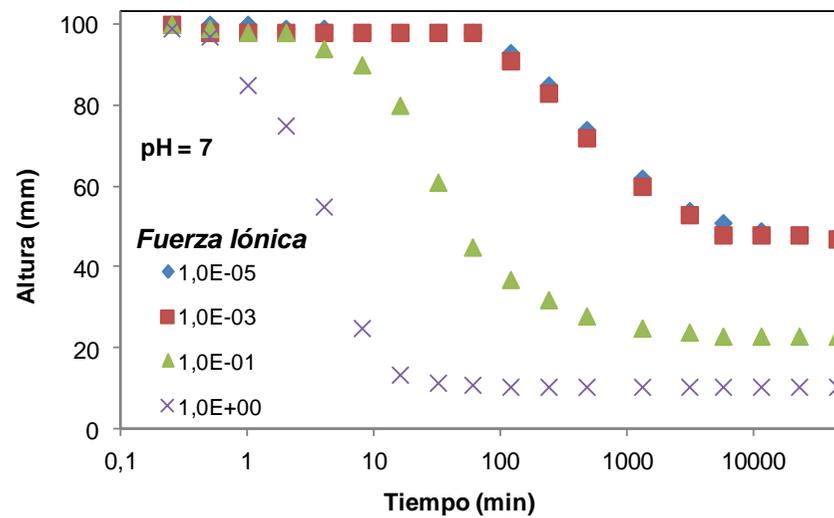
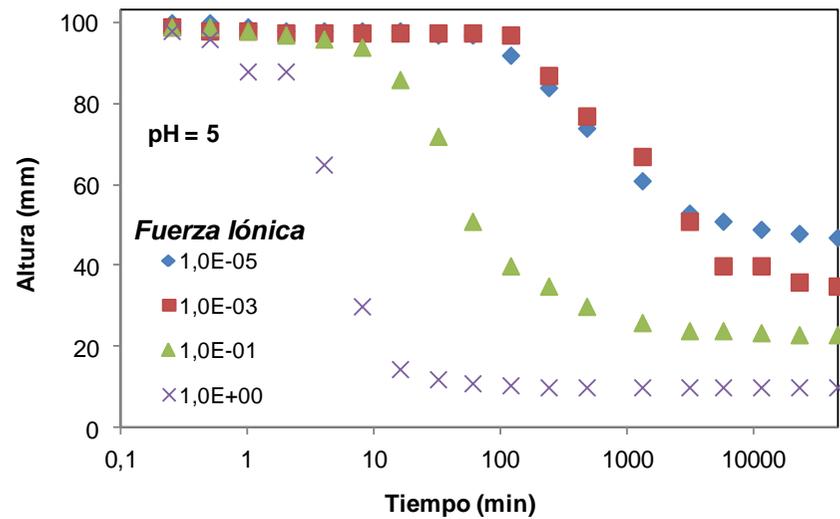
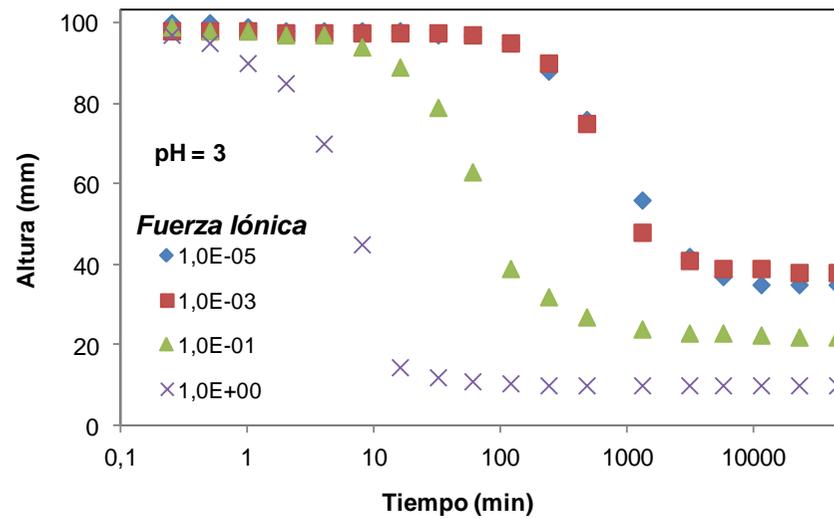
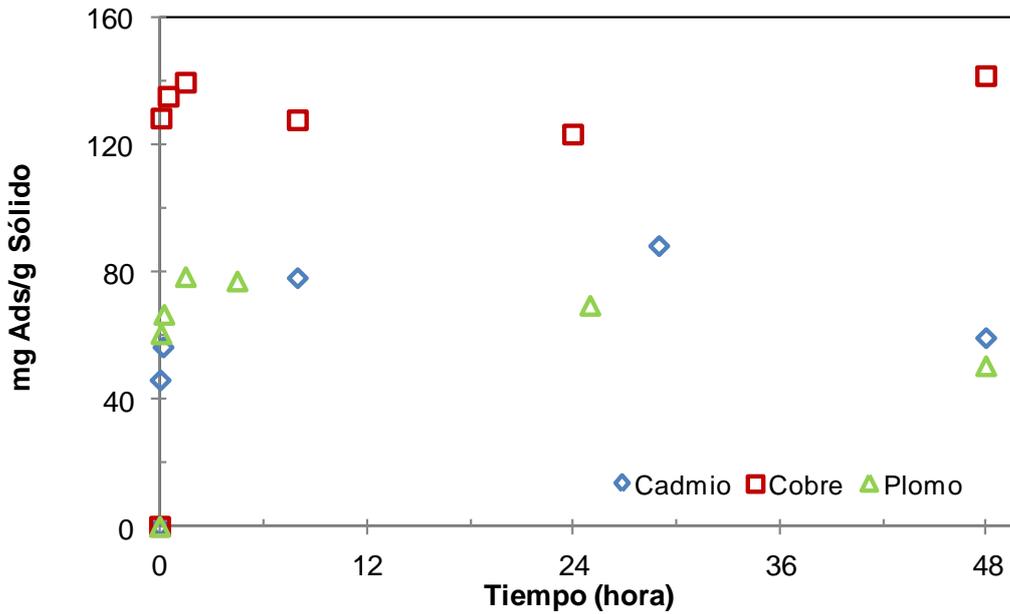
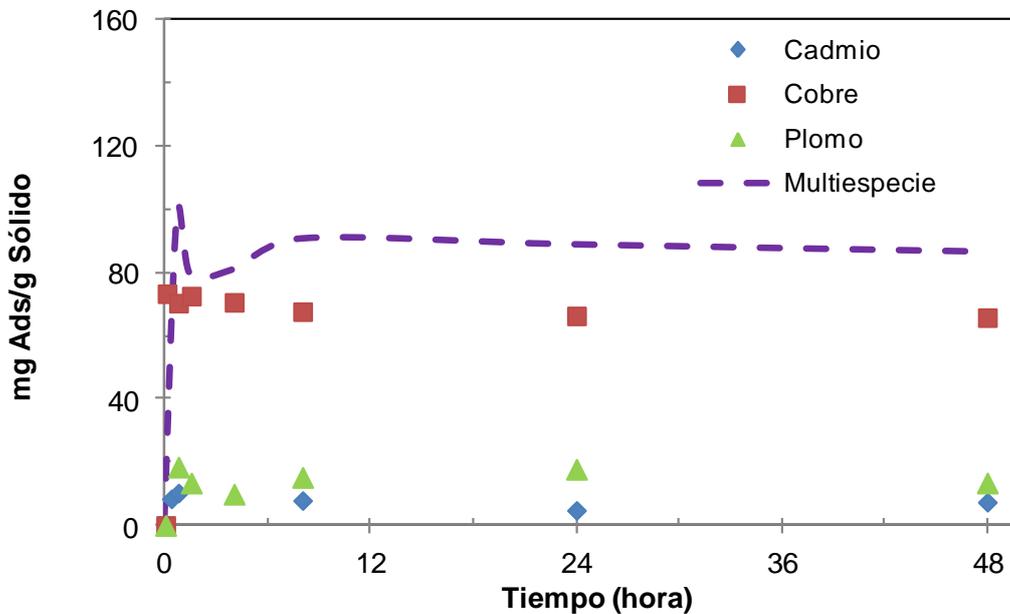


Figura 4.2: Influencia del pH y la fuerza iónica (M) en la sedimentación.



(a)



(b)

Figura 4.3: Cinética de remediação de metais com bentonita, (a) íons individuais, (b) metais tratados em conjunto.

Si bien los ensayos de cinética son relevantes para evaluar el tiempo de contacto necesario para lograr la mejor remediación, es posible señalar en principio que existe una mayor afinidad por el Cu^{2+} que por los otros metales, siendo esto válido para el análisis de los metales individuales o en conjunto. Esta mayor remediación puede ser parcialmente explicada debido al menor volumen del cobre, siendo este aproximadamente un 20% más pequeño que el resto de los metales (Capítulo 2).

4.2.4. Isotermas de remediación

Los ensayos de remediación realizados a concentraciones de contaminantes variables de entre 1 y 350 mg/L permiten evaluar la capacidad de adsorción del medio sólido en distintas condiciones. La Figura 4.4 presenta las isotermas de remediación obtenidas para los metales tratados con bentonita, tanto individual como conjuntamente. La Figura 4.4(a) muestra la remediación de Cd^{2+} , Cu^{2+} y Pb^{2+} cuando estos iones son tratados individualmente con bentonita. En la Figura 4.4 (b) se presenta la remediación lograda de cada metal y el promedio global de remoción, cuando son puestos en contacto conjuntamente con bentonita. En ambos casos, los resultados se expresan como *Remoción Porcentual*, definida por la Ec. 4.1, donde C_0 es la concentración de metal inicial, y C_e es la concentración del metal en solución una vez alcanzado el equilibrio:

$$\text{Remoción (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (4.1)$$

Los resultados obtenidos confirman las tendencias obtenidas en el ensayo de cinética, siendo el Cu^{2+} el metal más removido de la solución, tanto para el ensayo de metales individuales como para el de multiespecies. También vuelve a observarse que el Cd^{2+} es removido en mayor porcentaje cuando se encuentra aislado con respecto al Pb^{2+} , pero su porcentaje de remediación es casi nulo cuando compite con otros iones.

El ensayo de sedimentación (Figura 4.2) demostró la influencia de la fuerza iónica en la fábrica del suelo, siendo estos resultados válidos tanto para un medio poroso como para una suspensión. Debido a que la remoción de contaminantes involucra una reacción con la superficie expuesta, y esta se modifica sustancialmente con la FI, se llevaron a cabo ensayos de remoción a distintas fuerzas iónicas, manteniendo las mismas constantes para cada ensayo con el agregado de NaCl.

En la Figura 4.5 se presenta la remoción lograda para cada metal, al ser tratados individualmente a FI iguales a 10^0 , 10^{-1} y 10^{-2} , utilizando una concentración de bentonita igual a 0,25 g/L. Los resultados obtenidos muestran que los distintos metales analizados, exhiben comportamientos diferentes en la remediación. En principio, la FI no reviste una importancia significativa en la remediación del Cu^{2+} , mientras que si lo hace para el Cd^{2+} y el Pb^{2+} , alcanzando diferencias en la remoción de hasta un 70% en el caso de este último.

Si bien resulta más difícil comparar los resultados de los ensayos a FI constante con los obtenidos a FI variable, es posible notar, punto a punto, un aumento en las tendencias de mayor remoción a medida que disminuye la FI, fundamentalmente para el Cd^{2+} y el Pb^{2+} . Esto resulta significativo para evaluar la disminución en la capacidad total de remoción en el ensayo multiespecie, ya que si bien se utilizaron las mismas concentraciones iniciales de cada metal, la utilización de tres metales en conjunto triplicó la FI en cada ensayo.

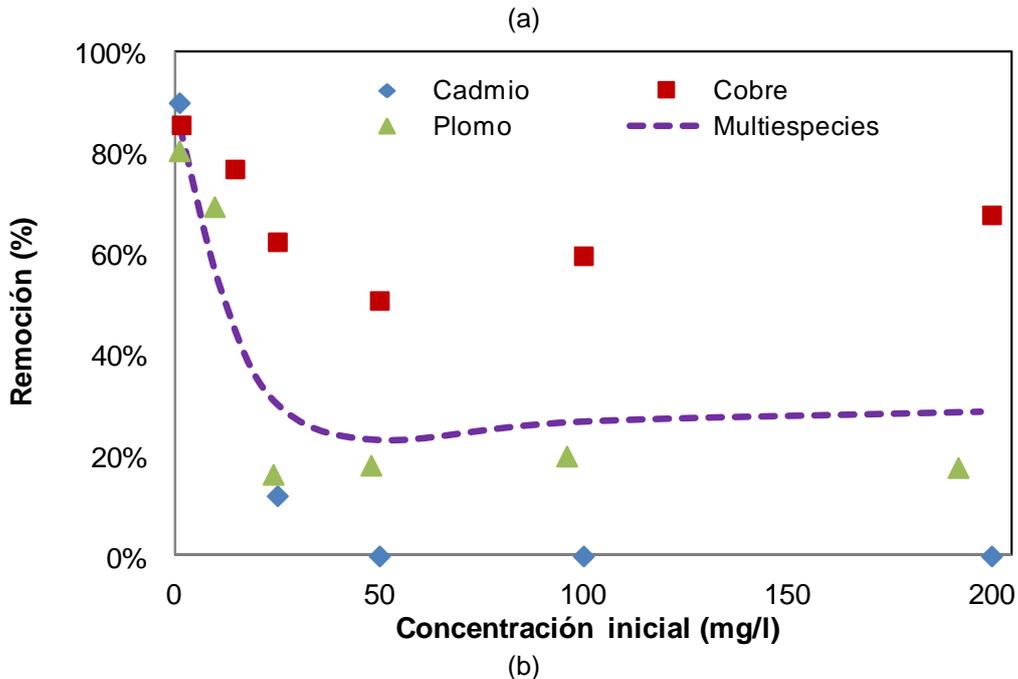
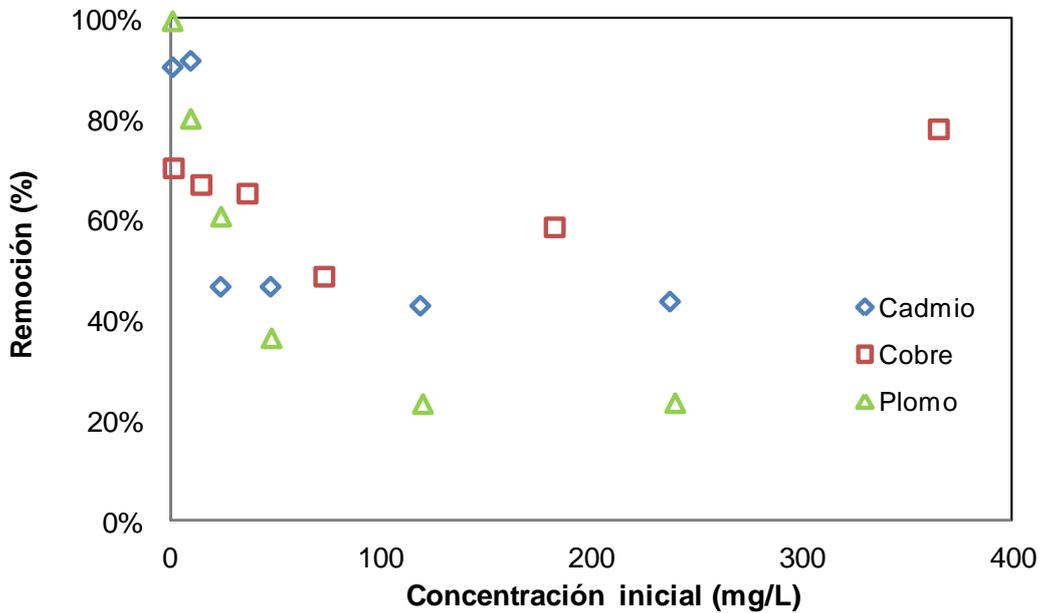


Figura 4.4: Isotermas de remediación de metales con bentonita, (a) iones individuales, (b) metales tratados en conjunto. En el ensayo multiespecie, la línea punteada representa el promedio de remoción, y la concentración inicial corresponde a la de cada metal. Las concentraciones iniciales analizadas varían entre 1 mg/L y 380 mg/L.

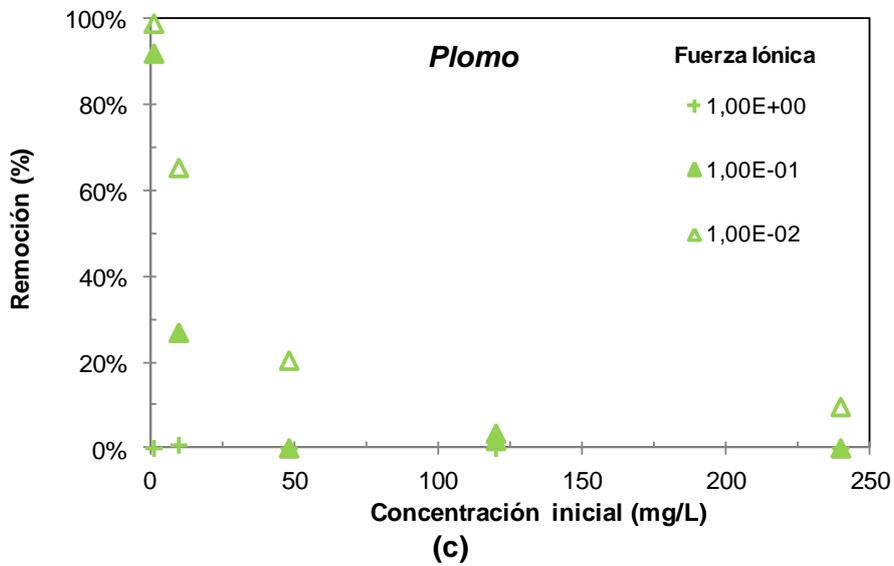
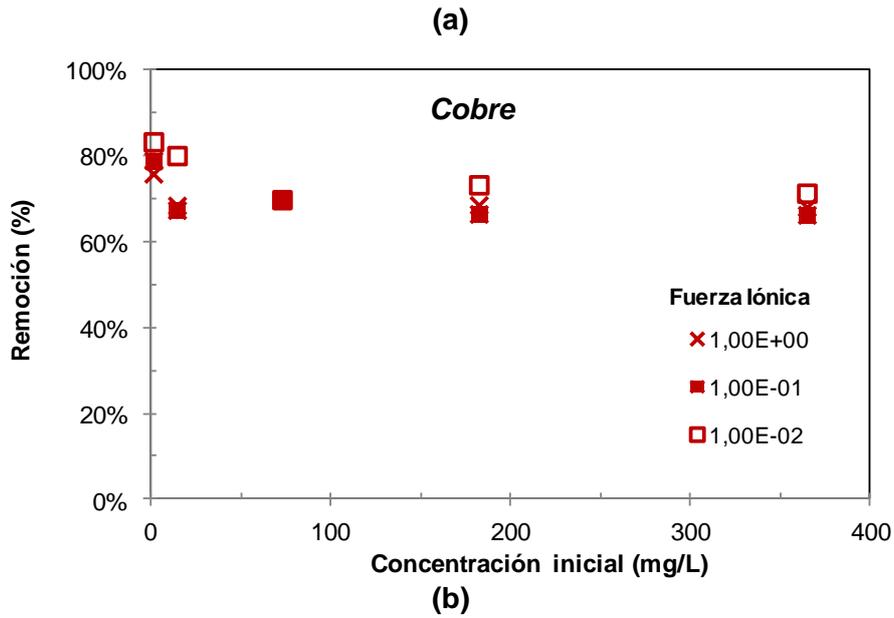
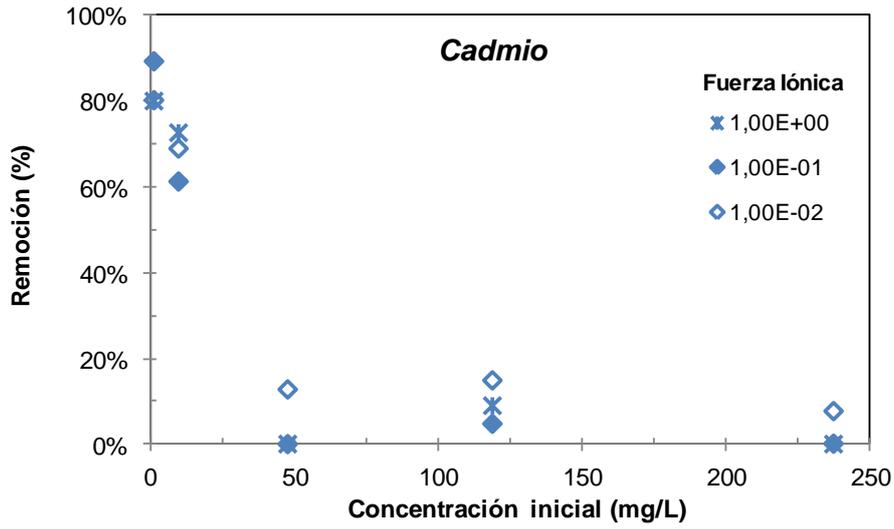


Figura 4.5: Isotermas de remediación de metales con bentonita a distintas fuerzas iónicas (M) constantes para: a) Cd^{2+} , b) Cu^{2+} y c) Pb^{2+} .

4.3. Análisis

La interacción de las partículas en un medio disperso se encuentra relacionada directamente con el pH y la concentración iónica de la solución. Ambos parámetros afectan la fábrica o microfábrica de un suelo. En las arcillas, las asociaciones más comúnmente consideradas son del tipo cara-cara, cara-borde y borde-borde (Palomino y Santamarina, 2005).

El pH del medio provoca la protonación y desprotonación de los sitios activos en las caras y bordes de las partículas promoviendo atracciones y repulsiones electrostáticas. Por su parte la fuerza iónica modifica el espesor de la doble capa difusa, lo que promueve también el acercamiento y alejamiento de las partículas. La Figura 4.6 muestra la interacción entre el pH y la concentración iónica (C) con la altura final de la suspensión de bentonita, la cual puede vincularse a las distintas asociaciones entre las partículas, mediante una interpolación del tipo Krigging.

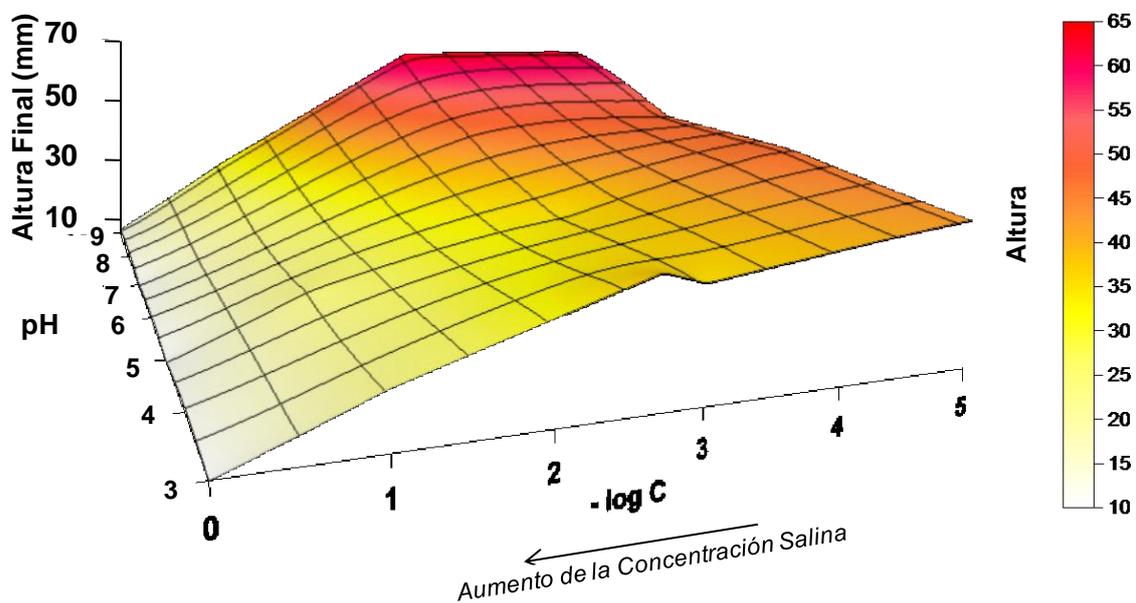


Figura 4.6: Variación en la altura final de la suspensión de bentonita con la concentración iónica y el pH.

Santamarina *et al.* (2002b) señala que el pH y la concentración iónica modifican la estructura de la caolinita. El pH divide las asociaciones alcanzadas en tres, según el pH del medio sea superior al punto isoelectrico (PIE) de los bordes de la partícula, intermedio entre este valor y el valor del punto isoelectrico global de la partícula, y valores menores a este último. En cuanto a la concentración iónica, define una

concentración de transición entre estados de asociaciones más compactas a más dispersas, considerando 9 zonas con posibles asociaciones.

De esta manera, analizando las alturas finales obtenidas en el ensayo de sedimentación para la bentonita, podemos también inferir el tipo de asociación obtenida. Considerando un punto isoeléctrico de los bordes de 6,5 UpH (Zhou *et al.*, 2012) y que el punto isoeléctrico global de la partícula es menor a los valores analizados. La Figura 4.7 muestra cuatro zonas diferenciadas según los cuartiles de la altura de sedimentación final, la cual varió entre 10 y 64 mm.

Para analizar las asociaciones resultantes, se considera un punto isoeléctrico de los bordes de 6,5 UpH (Zhou *et al.*, 2012) y un punto isoeléctrico global de la partícula menor a los valores analizados ($\text{pH}=2$). De esta manera, en la Zona I, donde la concentración iónica es elevada y el pH supera el PIE de los bordes, la altura de la suspensión resulta casi independiente del pH y se observa un comportamiento consistente con sistemas agregados, del tipo cara-cara o *flocs* cara-borde (Palomino y Santamarina, 2005). La Zona II resulta la zona de transición donde la suspensión tiene una concentración iónica intermedia, y el pH afecta parcialmente las estructuras formadas. El comportamiento en esta zona puede atribuirse a interacciones del tipo borde-borde, intermedio entre el estado disperso y el agregado (Palomino y Santamarina, 2005). La Zona III representa también una segunda zona de transición dada por las moderadas a bajas concentraciones iónicas, que implican dobles capas difusas extensas, y valores de pH que se encuentran entre el punto isoeléctrico de la partícula y el PIE de los bordes o incluso superiores. En esta zona, para una misma fuerza iónica, a un $\text{pH} > \text{PIE}_{\text{borde}}$ la estructura se encuentra dispersa, mientras que una disminución en el pH promueve la formación de estructuras floculadas del tipo borde-cara. Por otro lado, para un mismo valor de pH, el aumento de la concentración iónica reduce el espesor de la doble capa difusa generando estructuras intermedias entre las floculadas y las dispersas. Finalmente, la Zona IV, caracterizada por una baja concentración iónica y un pH superior al $\text{PIE}_{\text{borde}}$, presenta una estructura completamente dispersa, debido al aumento de la energía de repulsión de la DCD y la disminución de la atracción de Van der Waals (Capítulo 2).

El mapa mostrado en la Figura 4.7 permite visualizar mejor cómo la concentración iónica, y eventualmente la de un contaminante, afectan la fábrica de la bentonita. Una mayor concentración de contaminante promueve la agregación cara-cara de las partículas de arcilla (Palomino y Santamarina, 2005), disminuyendo sus caras expuestas y por lo tanto la capacidad de la bentonita para remover iones.

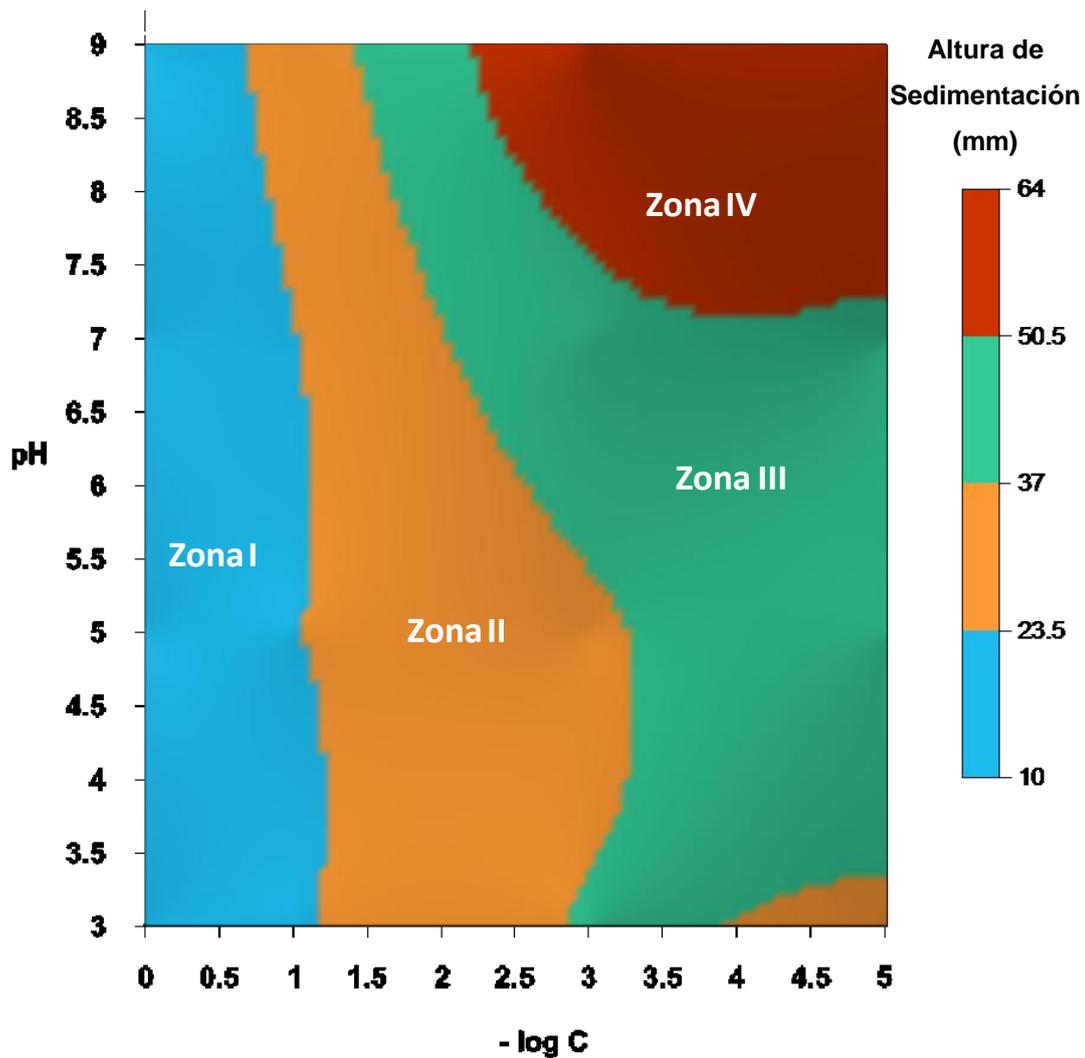


Figura 4.7: Variación en la altura final de la suspensión de bentonita con la concentración iónica y el pH.

La cinética de remoción de contaminantes de un medio acuoso puede ser analizada desde dos perspectivas diferentes, ya sea que el mecanismo de remediación se encuentre mayormente influenciado por la reacción de unión entre el sorbato y el sorbente o por la difusión y transporte entre la fase líquida y la fase sólida. Los modelos más representativos de cada una de estas opciones se resumen en la Tabla 4.1.

En el caso que el transporte se encuentre influenciado por la cinética de la reacción química de unión sorbato-sorbente, existen tres modelos de mayor uso que representan modificaciones de las leyes de cinética química. El modelo de pseudo primer orden fue el primero en desarrollarse para la adsorción de sistemas sólido/líquido. En este modelo la capacidad de adsorción en equilibrio (q_e) es

independiente de la concentración inicial de sorbato. El modelo de pseudo segundo orden también representa la interacción química entre sorbato y sorbente, aunque tiene en cuenta la variación de q_e con la concentración inicial del sorbato. Finalmente, el modelo de Elovich ha sido utilizado con excelentes resultados en la adsorción de gases y metales en solución sobre superficies heterogéneas.

Tabla 4.1. Modelos de cinética de remediación.

Modelo	Ecuación
Modelo de pseudo primer orden	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$
Modelo de pseudo segundo orden	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} - \frac{t}{q_e}$
Modelo de Elovich	$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln(t)$
Modelo de difusión de película líquida	$\ln\left(1 - \frac{X_t}{X_e}\right) = -k_{fd} t$
Modelo de difusión intrapartícula	$q_t = -k_i t^{0.5}$
Modelo de transferencia de masa	$\ln(C_0 - C_t) = \ln D - k_0 t$

Nota: q_e y q_t representan las concentraciones de metal adsorbido (mg/g) en el equilibrio y al tiempo t (min), respectivamente; k_1 , k_2 , k_{fd} , k_i y k_0 son las constante de velocidad de los modelos de pseudo primer orden (min^{-1}), pseudo segundo orden (g/mg/min), difusión de película líquida (min^{-1}), difusión intrapartícula ($\text{mg/g/min}^{0.5}$) y transferencia de masa (min^{-1}), respectivamente; β y α son los coeficiente de Elovich que representan la velocidad inicial de sorción (mg/g/min) y el coeficiente de desorción (g/mg), respectivamente; X_e y X_t representan las fracciones de sorbente adsorbidos en el equilibrio y al tiempo t ; C_0 y C_t son las concentraciones de metal (mg/L) iniciales y al tiempo t , respectivamente, y D es un parámetro de ajuste.

En los sistemas donde la remoción de los contaminantes por adsorción se encuentra mayormente influenciada por la cinética de la difusión, es posible reconocer 4 etapas básicas, siendo estas: (a) transporte en el seno de la solución, (b) difusión a través de la película líquida que rodea las partículas de sorbente, (c) difusión del sorbato en el líquido poral, y (d) adsorción y desorción dentro de la partícula o en la superficie externa de esta. Los modelos gobernados por la cinética de la difusión desestiman la etapa de adsorción y desorción debido a que consideran que alguna de las otras etapas son las dominantes o las que mayor tiempo llevan. Según la etapa que controle la velocidad de la adsorción, existen tres modelos principales que describen su comportamiento: (a) el modelo de transferencia de masa, (b) el modelo de película líquida, o (c) el modelo de difusión intrapartícula (Tabla 4.1).

El problema de los modelos de cinética de reacción reside en que no permiten obtener un valor real de q_e , o al menos en lo tiempos de ensayo habituales, ya que se consideran que existen procesos más lentos de difusión que pueden, de manera significativa, impactar en la capacidad máxima de adsorción. Además, datos que se

ajustan con gran precisión a modelos de cinética de reacción son, en esencia, procesos de adsorción física que deben ser descritos por modelos de cinética de difusión. Por otro lado, los modelos de difusión resultan difíciles de evaluar en las condiciones de ensayo adoptados en este Trabajo ya que la dispersión generada por la agitación continua, permite el transporte de manera más veloz que la difusión y rompe las estructuras de película líquida, y al trabajar con sorbentes completamente dispersos, no resulta correcto considerar un sistema de difusión entre los poros del medio sólido.

Teniendo en cuenta las consideraciones presentadas, resultaría extraño obtener una buena correlación con los modelos de cinética de difusión. Esto puede observarse desde la Figura 4.8 hasta la Figura 4.11, donde se muestran la correlación de los datos con los distintos modelos cinéticos. Sin embargo, aún teniendo en cuenta la dificultad de evaluar los modelos de difusión, es posible obtener una elevada correlación de los datos con el modelo cinético de reacción de pseudo segundo orden, tanto para los metales individuales como en conjunto. En dichas Figuras se muestran los datos de contaminante en solución y contaminante sorbido, obtenidos en ensayos de laboratorio en función del tiempo, y se analizan los mismos con los distintos modelos presentados en la Tabla 4.1 de manera linealizada. Los parámetros de cada modelo fueron ajustados mediante el método de mínimos cuadrados.

Los ensayos realizados para determinar la capacidad de adsorción de la bentonita también pueden ser analizados mediante diversos modelos matemáticos que permiten, en algunos casos, explicar comportamientos como la afinidad del sorbente por el sorbato, la intensidad de la unión en la sorción o la interacción entre dos moléculas o iones de sorbato. Según la relación entre la concentración de sorbato en equilibrio y la cantidad de sorbato adsorbido, las adsorciones pueden clasificarse en cuatro tipos: tipo "C", en el caso de isothermas con una relación lineal; tipo "L", en el caso en que la relación entre concentración de soluto adsorbido y en solución decrece al aumentar la concentración de este; tipo "H", cuando la adsorción inicial es muy elevada y luego se vuelve constante, y tipo "S", cuando existe un punto de inflexión en la curva, dado por adsorciones asociativas (Giles *et al.*, 1974).

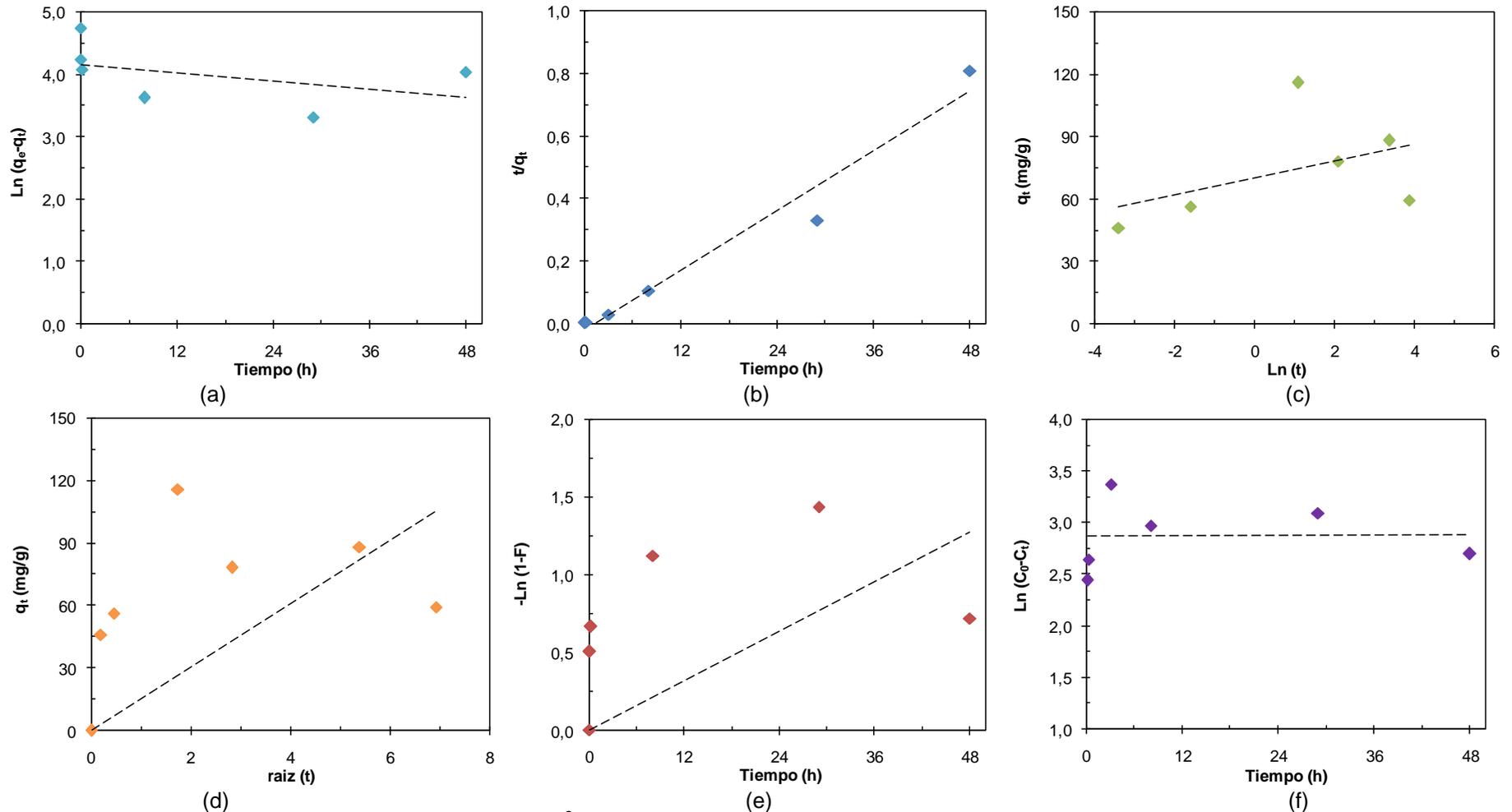


Figura 4.8: Modelos de cinética para la remoción de Cd²⁺ con bentonita: a) Modelo Pseudo-primer orden, b) Modelo Pseudo-segundo orden, c) Modelo Ecuación de Elovich, d) Modelo de difusión intrapartícula, e) Modelo de difusión de película líquida, f) Modelo de transferencia de masa.

Nota: q_e y q_t están expresados en mg/g, C_0 y C_t en mg/L y t (tiempo) en horas.

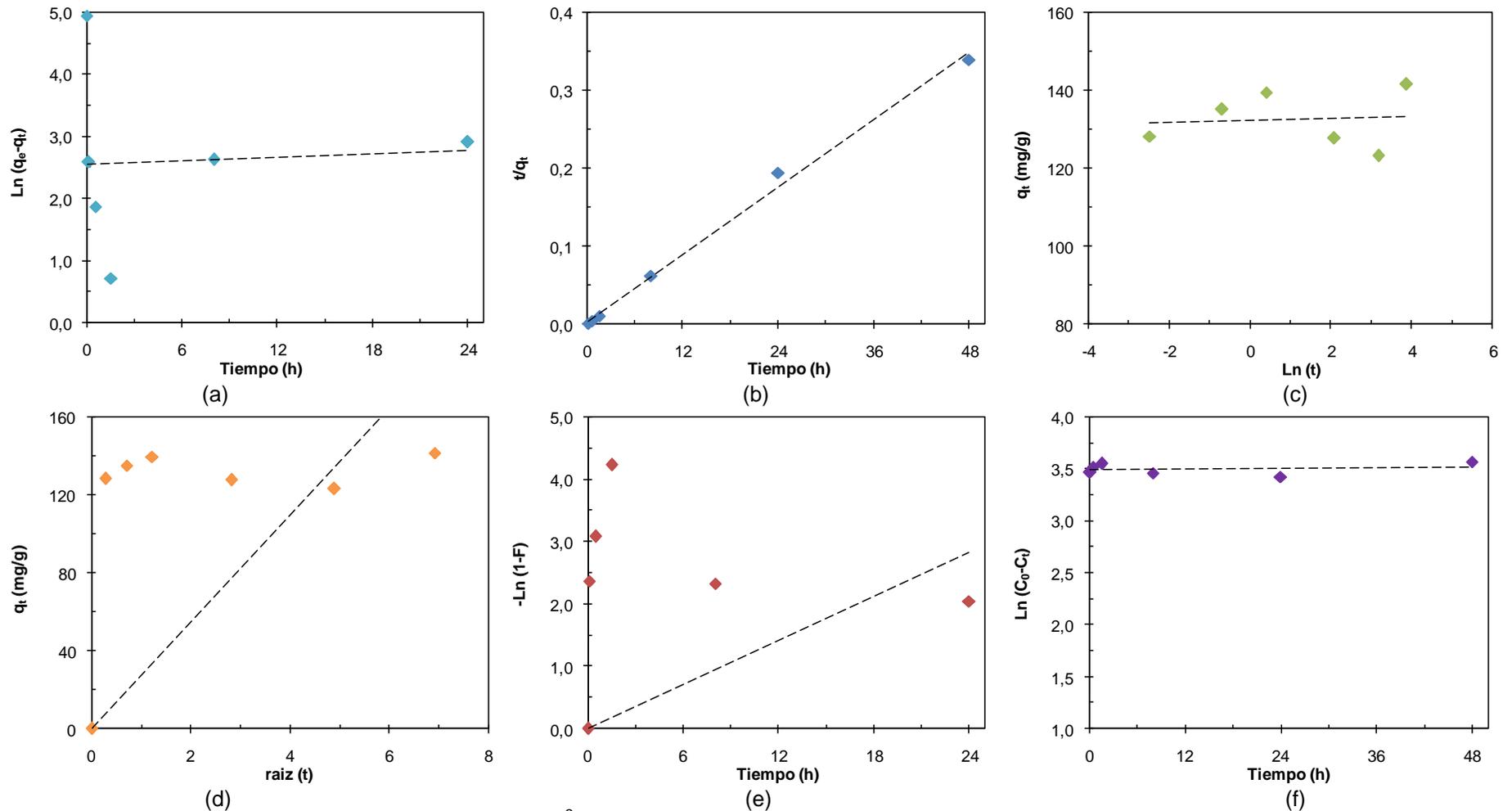


Figura 4.9: Modelos de cinética para la remoción de Cu^{2+} con bentonita: a) Modelo Pseudo-primer orden, b) Modelo Pseudo-segundo orden, c) Modelo Ecuación de Elovich, d) Modelo de difusión intrapartícula, e) Modelo de difusión de película líquida, f) Modelo de transferencia de masa.

Nota: q_e y q_t están expresados en mg/g, C_0 y C_t en mg/L y t (tiempo) en horas.

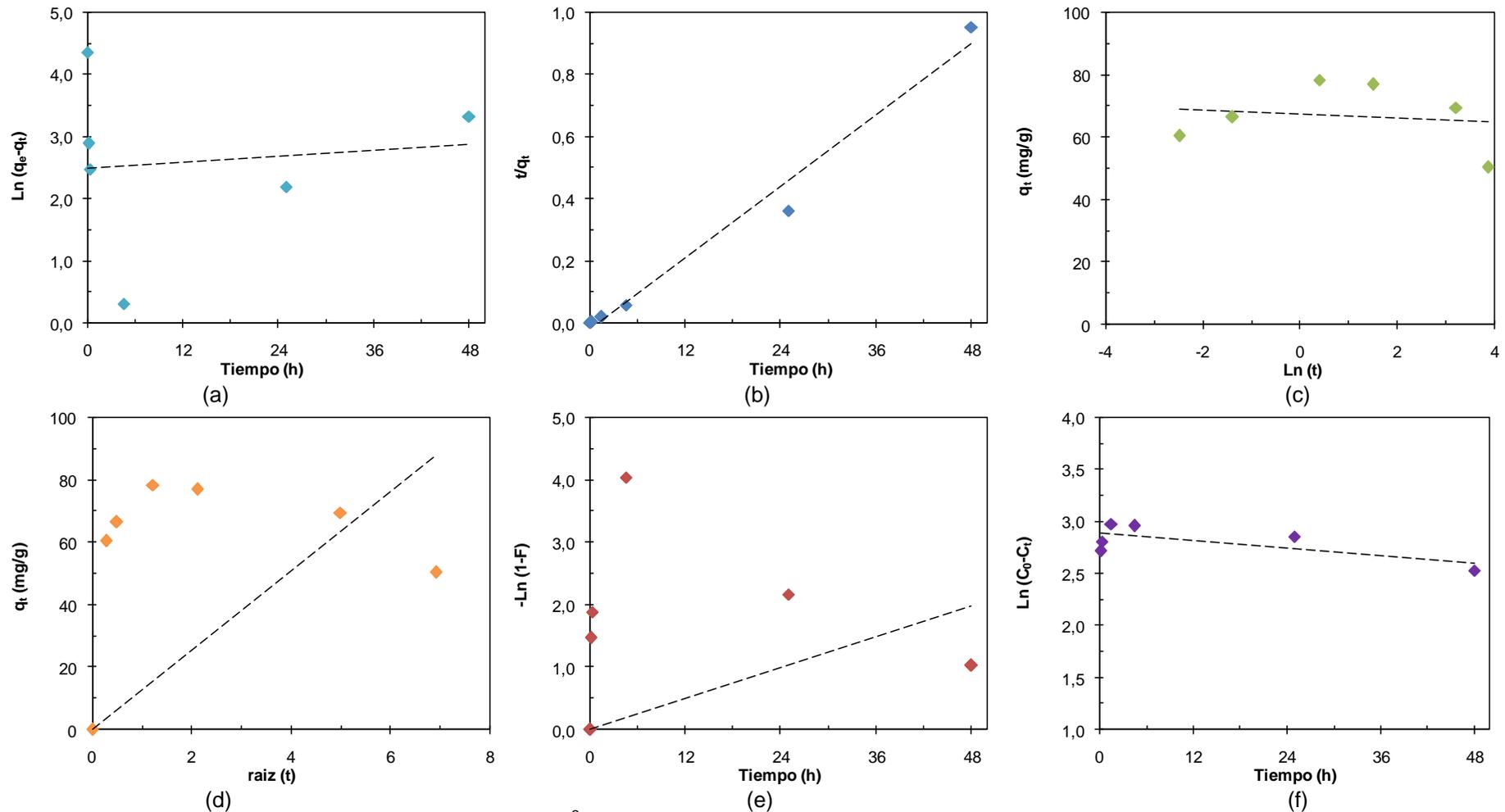


Figura 4.10: Modelos de cinética para la remoción de Pb²⁺ con bentonita: a) Modelo Pseudo-primer orden, b) Modelo Pseudo-segundo orden, c) Modelo Ecuación de Elovich, d) Modelo de difusión intrapartícula, e) Modelo de difusión de película líquida, f) Modelo de transferencia de masa.

Nota: q_e y q_t están expresados en mg/g, C_0 y C_t en mg/L y t (tiempo) en horas.

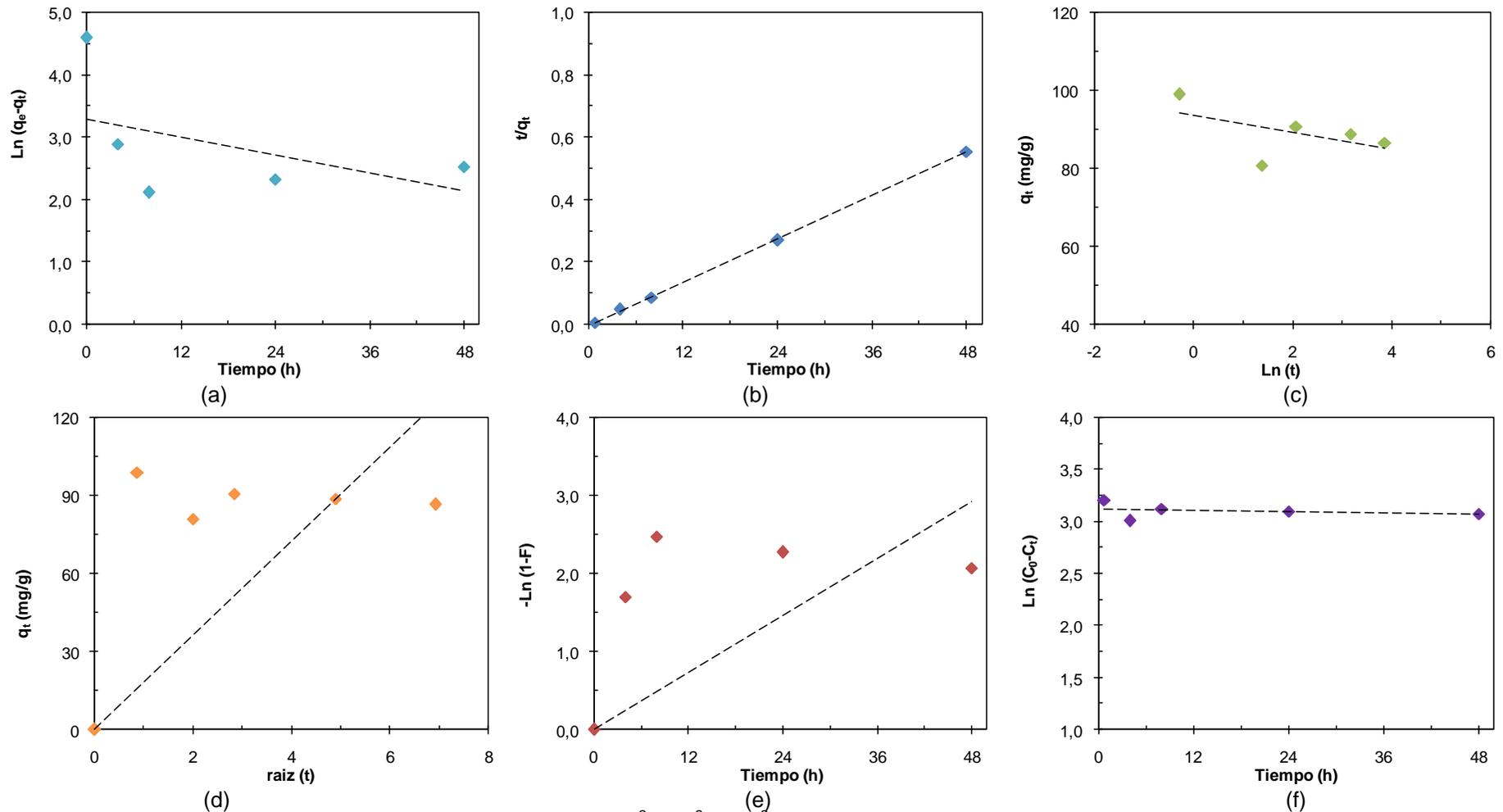


Figura 4.11: Modelos de cinética para la remoción conjunta de Cd^{2+} , Cu^{2+} y Pb^{2+} con bentonita: a) Modelo Pseudo-primero orden, b) Modelo Pseudo-segundo orden, c) Modelo Ecuación de Elovich, d) Modelo de difusión intrapartícula, e) Modelo de difusión de película líquida, f) Modelo de transferencia de masa.

Nota: q_e y q_t están expresados en mg/g, C_0 y C_t en mg/L y t (tiempo) en horas.

En cuanto a los modelos que describen estos comportamientos, los mismos suelen analizarse según la cantidad de parámetros necesarios para su modelación, teniendo el más simple un único parámetro, seguido por modelos con dos y tres parámetros, dentro de los más utilizados. Los modelos analizados en la presente Tesis se muestran en su forma lineal en la Tabla 4.2 y constituyen todos los modelos de uno y dos parámetros de ajuste, ampliamente aceptados en la actualidad (Wang y Qin, 2005; Foo y Hameed, 2010).

Tabla 4.2. Modelos de isothermas de remediación analizados.

Modelo	Ecuación
Modelo de isoterma lineal	$q_e = k_d C_e$
Modelo de isoterma de Freundlich	$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e$
Modelo de isoterma de Langmuir	$\frac{q_e}{C_e} = \alpha\beta - \beta q_e$
Modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich	$\ln q_e = \ln q_s - k_{ad} \varepsilon^2$
Modelo de isoterma de Temkin	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e$

Nota: C_e representa la concentración de metal disuelto en el equilibrio (mg/L); k_d es la constante del modelo lineal (L/g), también conocida como constante de partición; k_f y n son constantes del modelo de Freundlich relacionadas a la capacidad de adsorción (mg/g) y a la intensidad de la adsorción, respectivamente; α es la capacidad máxima de cobertura en una monocapa (mg/g) y β es una constante del modelo de Langmuir; q_s es capacidad teórica de saturación del modelo D-R (mg/g); $\varepsilon = RT \ln(1+1/C_e)$ es el potencial de Polanyi (adimensional); k_{ad} es una constante del modelo de Dubinin-Radushkevich (mol^2/kJ^2); R es la constante universal de los gases (8,314 J/mol/K), T es la temperatura absoluta (K), A_T es la constante de unión de equilibrio del modelo de Temkin (L/g) y b_T es un parámetro de ajuste del modelo de Temkin.

El modelo de isoterma lineal ha sido el primero descrito y consiste en analizar la partición del sorbato entre las fases líquidas y sólidas, de manera similar a la partición hallada entre dos fases líquidas. En este modelo existe una relación lineal entre la concentración de soluto sorbido en el sólido, q_e , con la concentración en solución C_e . La simplicidad y facilidad de uso de este modelo es al mismo tiempo su limitación, ya que no considera un límite de soluto que puede ser adsorbido. El modelo de Freundlich fue el primero en describir una relación no lineal y con una adsorción que no se encontraba restringida a una monocapa. Consiste en una relación logarítmica entre q_e y C_e , por lo que también carece de una capacidad máxima de adsorción. Si bien cuenta con críticas para valores extremos de concentraciones, sus coeficientes arrojan información sobre la intensidad y el tipo de proceso adsorptivo. Uno de sus parámetros de ajuste, el valor n , da cuenta de la heterogeneidad del medio sólido

(Adsorbente), tanto que para $n=1$ el modelo de Freundlich se reduce al modelo lineal. El modelo de Langmuir fue descrito inicialmente para la adsorción de moléculas gaseosas pero se ha encontrado útil para describir fenómenos en solución acuosa. Este modelo considera la sorción en una monocapa sobre un material homogéneo, en el cual todos los sitios de sorción son equivalentes y no existe interacción entre las distintas moléculas adsorbidas ni transmigración a través de la superficie del sólido.

La isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R), originalmente aplicada para la adsorción de vapores en estado supercrítico, considera un mecanismo de difusión en sorbentes porosos heterogéneos. La constante k_{ad} resulta indicativa de tipo de proceso, ya sea físico o químico, de manera similar a b_T en el modelo de Temkin. Debido a que el modelo D-R explicita su dependencia con la temperatura, es posible realizar los ensayos de adsorción a diferentes temperaturas y éstos deben acomodarse sobre una misma recta. Finalmente, el modelo de Temkin es uno de los primeros modelos que toman en cuenta la interacción adsorbente–adsorbato. Considera además que el calor de adsorción disminuye linealmente con el recubrimiento de la superficie, lo que implica una distribución uniforme de energías de enlace. El parámetro de ajuste b_T se encuentra relacionado con la energía de enlace, por lo que en adsorciones que sigan el modelo de Temkin, este parámetro puede establecer si el proceso de adsorción fue químico o físico.

La Figura 4.12 muestra los resultados de adsorción de Cd^{2+} en ensayos batch y el ajuste de los modelos presentados en la Tabla 4.2. La Figura 4.13 presenta el ajuste de todos los modelos para representar la remoción de Cd^{2+} en suspensiones de bentonita en ensayos batch. La Figura 4.14 y la Figura 4.15 presentan un análisis similar para el caso de adsorción de Cu^{2+} , mientras que la Figura 4.16 y la Figura 4.17 hacen lo propio para la adsorción de Pb^{2+} . Finalmente, la Figura 4.18 y la Figura 4.19 presentan el análisis para la remoción de los tres metales combinados, evaluando la competencia entre iones en el proceso de remoción. En todos los casos, se presentan los datos de laboratorio, como también los modelos de la Tabla 4.2 ajustados para cada caso. Los parámetros de los distintos modelos (k_d , k_f , n , α , β , q_s , k_{ad} , A_T y b_T) fueron ajustados mediante un análisis de mínimos cuadrados.

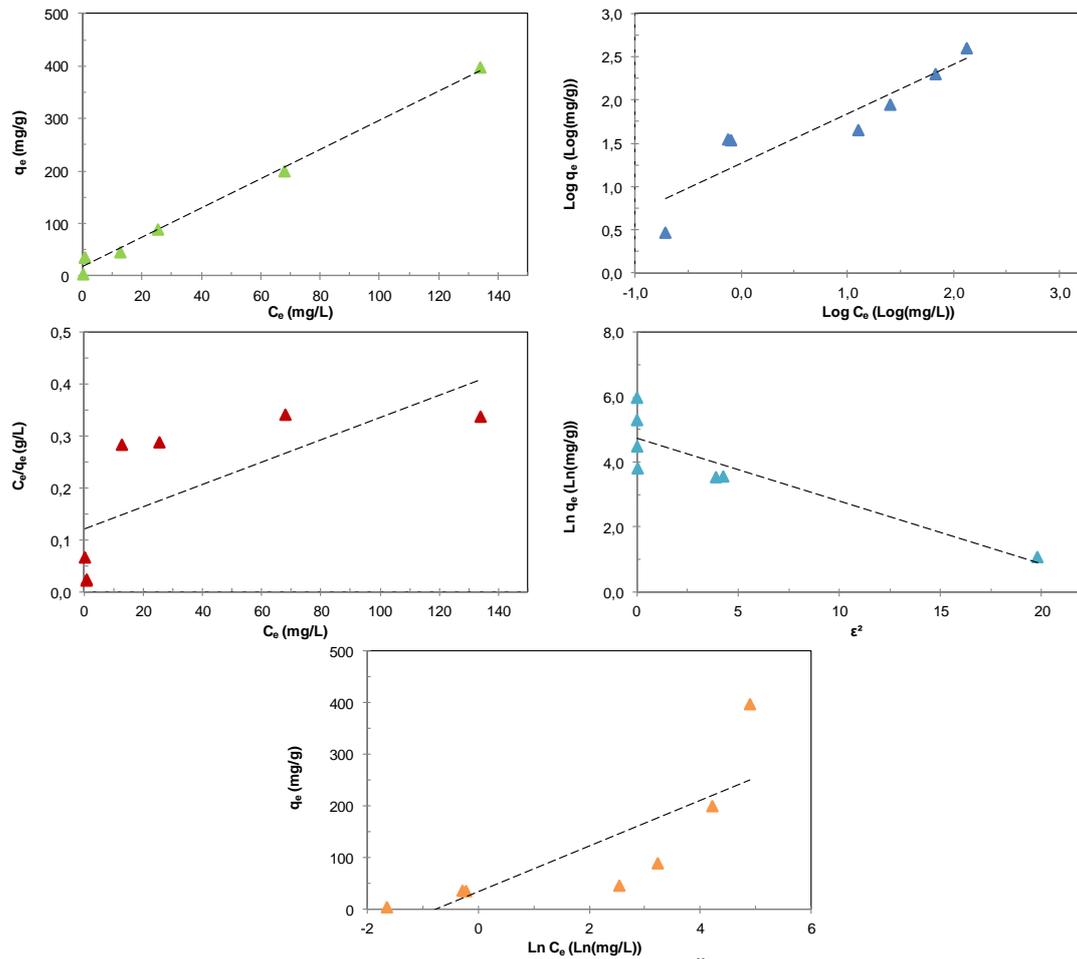


Figura 4.12: Modelos de isothermas para la remoción de Cd^{2+} con bentonita: a) Isotherma lineal, b) Isotherma de Freundlich, c) Isotherma de Langmuir, d) Isotherma de Dubinin-Radushkevich (D-R), e) Isotherma de Temkin.

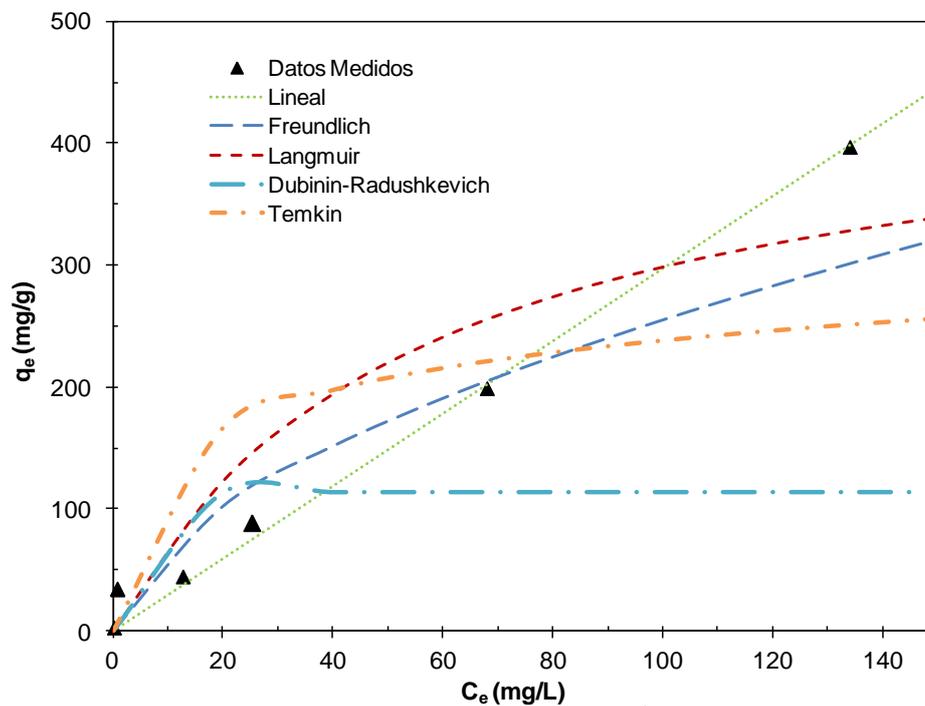


Figura 4.13: Modelos de isothermas para la remoción de Cd^{2+} con bentonita en ensayo *batch*.

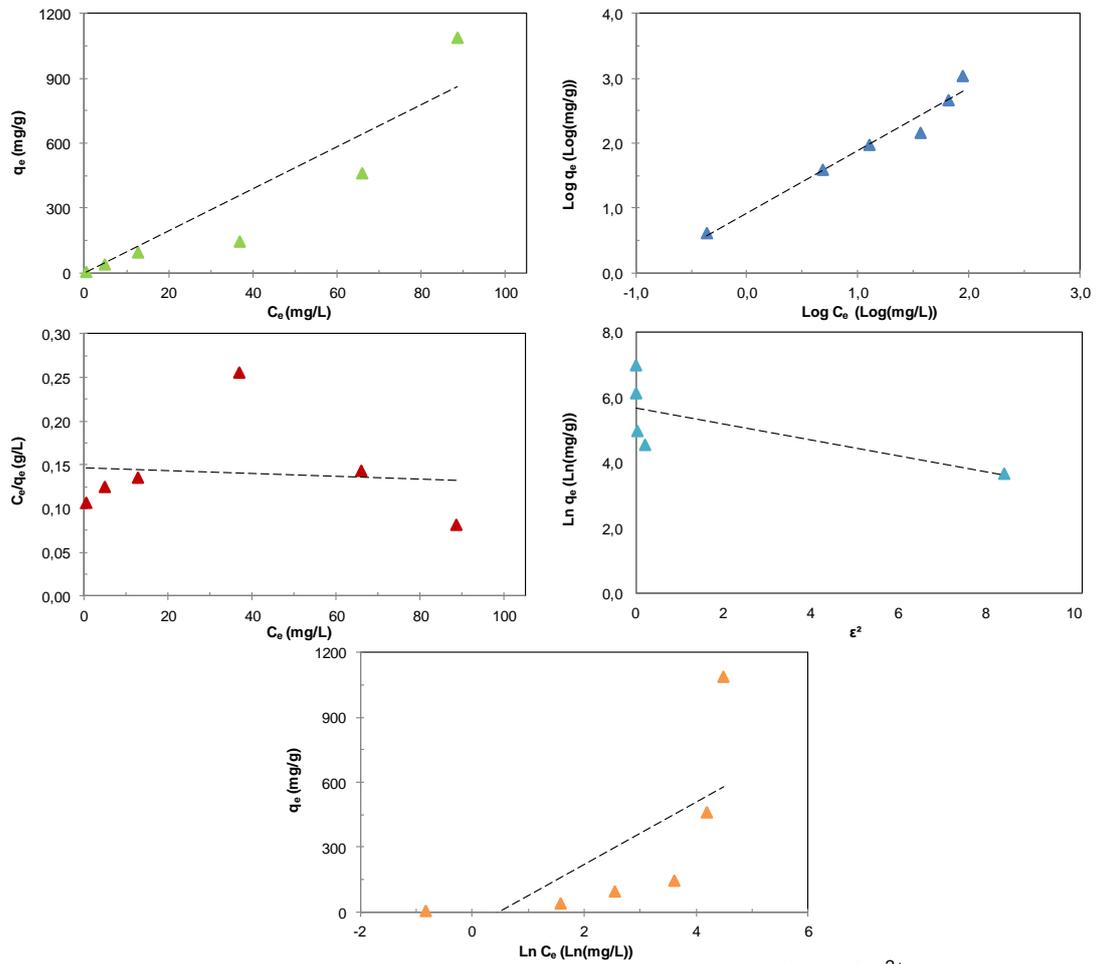


Figura 4.14: Modelos de isothermas de remediación para la remoción de Cu^{2+} con bentonita: a) Isotherma lineal, b) Isotherma de Freundlich, c) Isotherma de Langmuir, d) Isotherma de Dubinin-Radushkevich (D-R), e) Isotherma de Temkin.

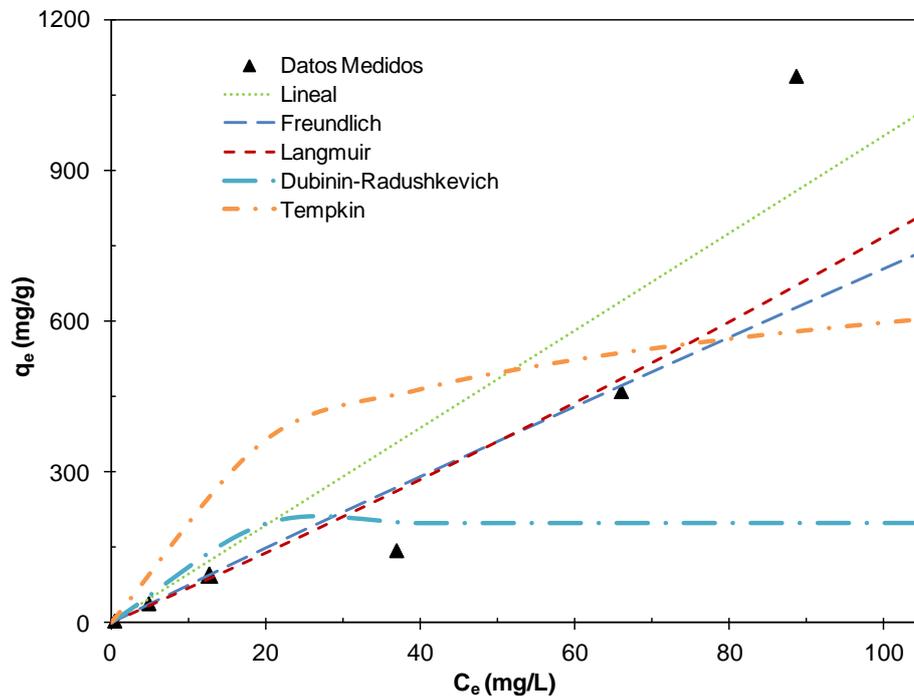


Figura 4.15: Modelos de isothermas para la remoción de Cu^{2+} con bentonita en ensayo *batch*.

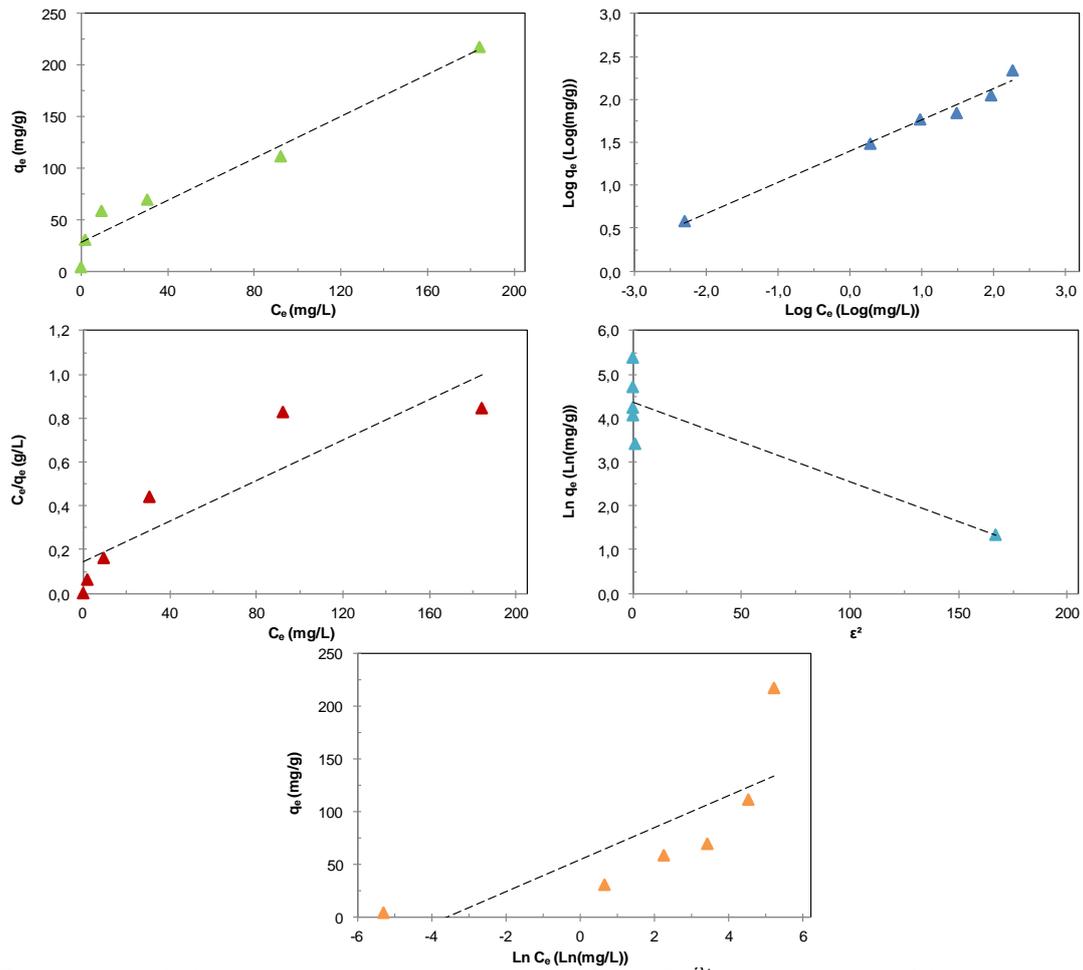


Figura 4.16: Modelos de isotermas para la remoción de Pb^{2+} con bentonita: a) Isoterma lineal, b) Isoterma de Freundlich, c) Isoterma de Langmuir, d) Isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R), e) Isoterma de Temkin.

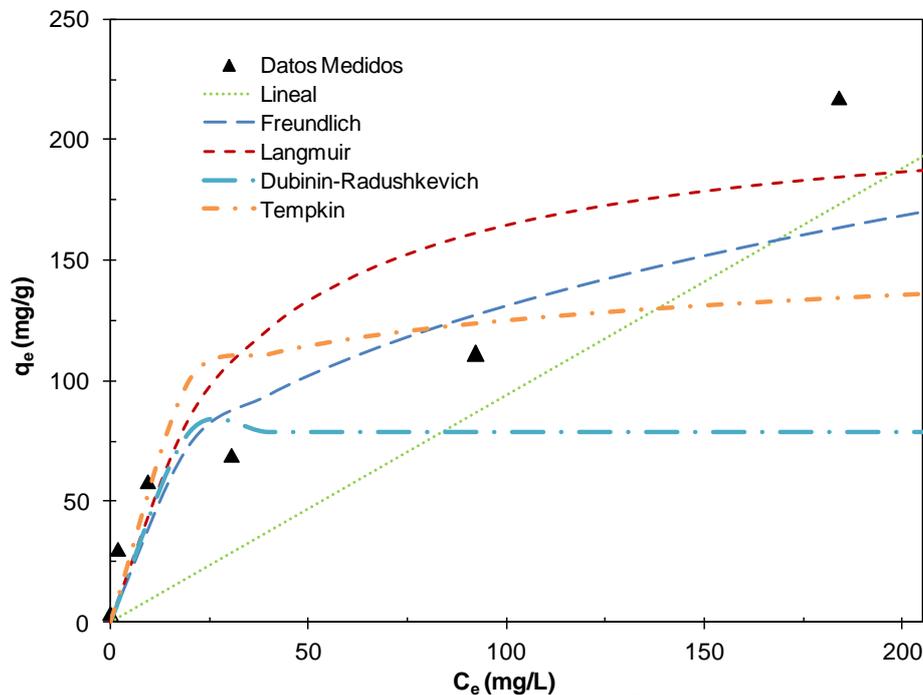


Figura 4.17: Modelos de isotermas para la remoción de Pb^{2+} con bentonita en ensayo *batch*.

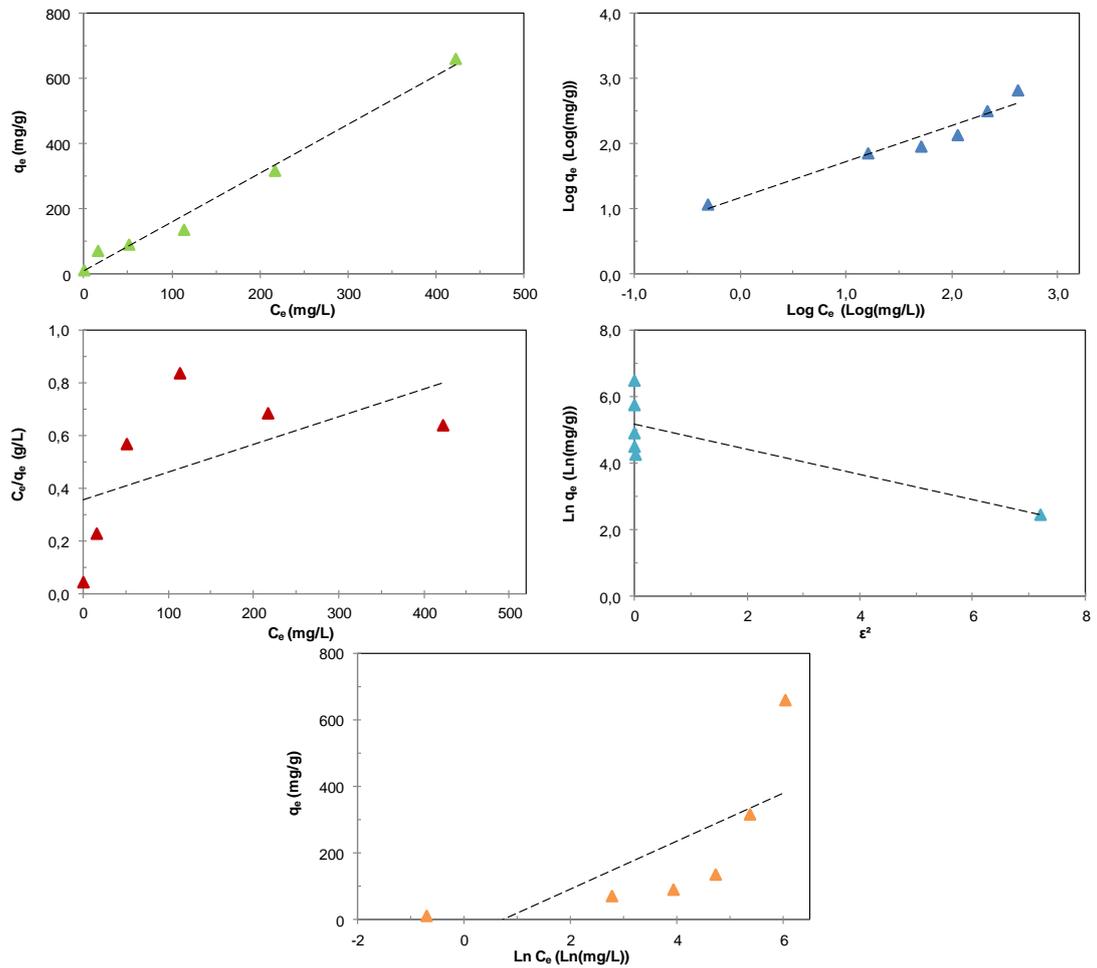


Figura 4.18: Modelos de isotermas para la remoción multiespecie con bentonita: a) Isotherma lineal, b) Isotherma de Freundlich, c) Isotherma de Langmuir, d) Isotherma de Dubinin-Radushkevich (D-R), e) Isotherma de Temkin.

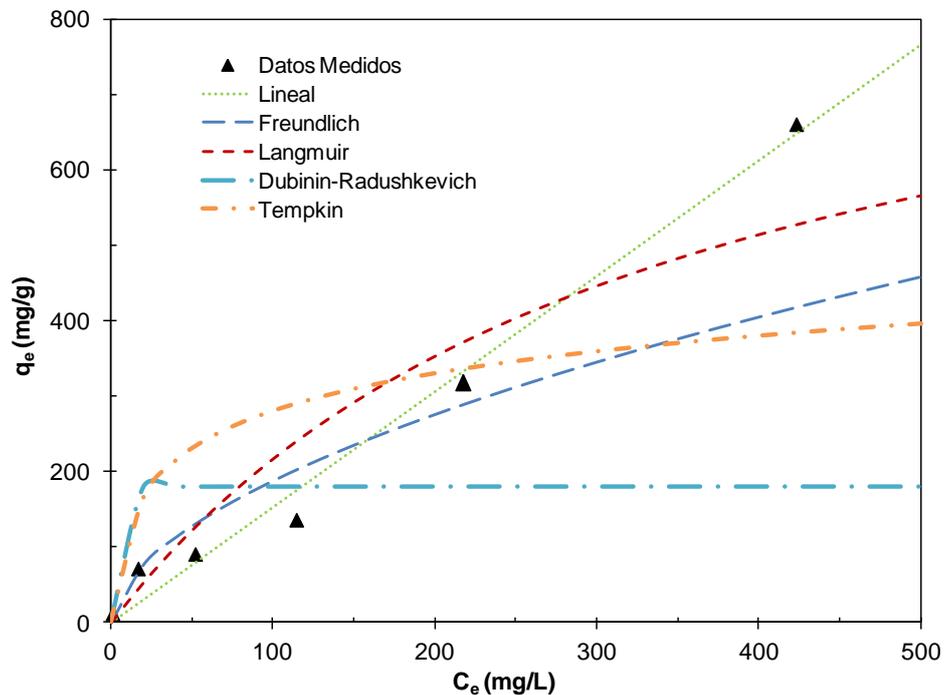


Figura 4.19: Modelos de isotermas para la remoción multiespecie con bentonita.

Existen diversas funciones para evaluar que modelo representa mejor la sorción de un soluto en algún sorbente particular. Si bien todas las isothermas presentadas pueden ser linealizadas y la forma más común de evaluación corresponde al coeficiente de determinación R^2 , nuevos modelos se han desarrollado para evitar los sesgos producidos por esta linealización. La Tabla 4.3 muestra los distintos modelos de funciones de error utilizados para evaluar el mejor modelo de adsorción. La suma de los errores cuadrados, SEC, es uno de los métodos más comunes para evaluar funciones no lineales; sin embargo otorga un peso mucho mayor a concentraciones más elevadas. La suma de los errores absolutos, SEA, actúa de manera similar a la SEC, aunque tiende a disminuir el error relativo para altas concentraciones. El error relativo promedio, ERP, minimiza la distribución del error en todo el rango de concentraciones, al dividir la diferencia entre el parámetro medido y calculado por el valor medido, y dividiendo por la cantidad de datos analizados. Por su parte, la función de error fraccional híbrida, HYBRID, y la desviación estándar porcentual de Marquardt, DEPM, actúan de una manera similar aunque le restan el número de parámetros de ajustes al divisor, lo que aumenta la preferencia por funciones con menos parámetros de ajuste. El coeficiente de correlación de Spearman, r_s , y la desviación estándar de los errores relativos, S_{ER} , se utilizan para evaluar la correlación global y la dispersión de sus errores relativos, mientras que el test no lineal de chi cuadrado es una herramienta que se utiliza de manera similar para evaluar los errores relativos, aunque también le impone un mayor peso a la diferencia entre las concentraciones mayores.

La Función de Mínimos Errores (FME) fue desarrollada con el objetivo de evaluar el conjunto de las funciones de error. Contempla la diferencia entre el valor óptimo para cada función (1 para el coeficiente de determinación y 0 para el resto de las funciones) y el valor calculado para cada isoterma. Esta diferencia es sustraída del promedio de las diferencias para todas las isothermas y el resultado es dividido por el promedio antes mencionado. De esta forma, el mayor valor obtenido indica el mejor modelo considerando todas las funciones de error.

En la Tabla 4.4 se presentan los resultados de la evaluación de las distintas funciones de error, considerando los distintos modelos de adsorción para cada metal individual y cuando los tres fueron tratados conjuntamente. Debido a que la FME contempla las distintas funciones de error, se considera óptimo aquella isoterma con el mayor puntaje en esta función. Si bien es lógico encontrar que todas las funciones de error consideren óptimo un modelo de isoterma para un metal específico, es posible encontrar variaciones entre los modelos de isothermas óptimos para cada función de

error. Debido a esto debe analizarse que el modelo seleccionado mediante la FME no presente valores extremadamente alejados del óptimo. En el caso del cobre, por ejemplo, el modelo de Langmuir arroja resultados óptimos para varias funciones de error y un valor relativamente elevado para la FME, sin embargo el coeficiente de correlación R^2 arroja valores bajos, por lo que este modelo queda ampliamente descartado para este caso.

Tabla 4.3. Funciones de error analizadas.

Modelo	Ecuación
Suma de los errores cuadrados, SEC	$\sum_{i=1}^n (q_{e,c} - q_{e,m})_i^2$
Suma de los errores absolutos, SEA	$\sum_{i=1}^n q_{e,m} - q_{e,c} _i$
Error relativo promedio, ERP (%)	$\frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left \frac{(q_{e,m} - q_{e,c})}{q_{e,m}} \right _i$
Función de error fraccional híbrida, HYBRID (%)	$\frac{100}{n-p} \sum_{i=1}^n \left[\frac{(q_{e,m} - q_{e,c})^2}{q_{e,m}} \right]_i$
Desviación estándar porcentual de Marquardt, DEPM (%)	$100 \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n \left(\frac{q_{e,m} - q_{e,c}}{q_{e,m}} \right)_i^2}$
Coefficiente de correlación de Spearman, r_s	$1 - \frac{6 \sum_{i=1}^n (q_{e,m} - q_{e,c})_i^2}{n(n-1)^2}$
Desviación estándar de los errores relativos, S_{ER}	$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{q_{e,m} - q_{e,c}}{q_{e,m}} \right) - ERP \right]_i^2}{n-1}}$
Test no lineal de chi cuadrado, χ^2	$\sum_{i=1}^n \left[\frac{(q_{e,c} - q_{e,m})^2}{q_{e,m}} \right]_i$
Función de mínimos errores, FME	$\sum_{k=1}^p \left[1 - \frac{(F_{opt} - F_{cal})}{\frac{\sum_{j=1}^p (F_{opt} - F_{cal})_j}{n}} \right]_k$

Nota: q_e representa la concentración de metal adsorbido en el equilibrio (mg/g), donde los subíndices m y c representan las concentraciones *medidas* y *calculadas*, respectivamente; n indica la cantidad de puntos considerados en la isoterma y p corresponde a la cantidad de parámetros de ajuste de cada isoterma; F_{opt} corresponde al valor óptimo esperado para cada función y F_{cal} el valor obtenido mediante cálculo.

A partir de los resultados obtenidos se observa que el comportamiento del Cd^{2+} se ajusta a un modelo de adsorción lineal, mientras que para el Cu^{2+} y el Pb^{2+} el modelo que mejor ajusta a los resultados es el de Freundlich. El modelo lineal es también el que mejores resultados arroja al evaluar la adsorción multiespecie, debido a la fuerte influencia de la remoción de cobre frente a los otros cationes metálicos.

Es importante remarcar que los modelos que mejor ajustan a los ensayos realizados carecen de una capacidad de adsorción máxima y, si bien esto no resulta posible desde el punto de vista termodinámico, es posible aceptar que el modelo es adecuado en las condiciones de ensayo establecidas y para los rangos de concentraciones ensayadas. Así mismo, cabe remarcar que estas condiciones ensayadas superan ampliamente las concentraciones de los metales que pueden encontrarse en efluentes industriales y mucho más en aguas naturales, aun cuando por procesos geoquímicos los metales analizados se encuentren en la misma.

Tabla 4.4. Funciones de error para la adsorción de metales en bentonita. En verde se indica el modelo de isoterma óptimo para cada función error, mientras que en rojo se señala el mayor valor de la FME, y por lo tanto el modelo de isoterma seleccionado.

	Lineal	Freundlich	Langmuir	D-R	Temkin	
Cadmio	R^2 (lineal)	0,989	0,833	0,519	0,788	0,642
	SEC	2311	11925	14491	93505	42180
	HYBRID	49,14	-26,48	8,12	-29,99	244,61
	ERP	42,71	56,27	58,72	58,44	271,58
	SEA	91,50	206,0	281,4	496,9	425,3
	DEPM	40,55	72,01	58,34	72,17	4366
	r_s	-54,02	-282,9	-344,0	-2225	-1003
	S_{ER}	0,199	1,218	0,809	1,292	33,92
	χ^2	65,09	85,25	149,7	367,1	1002
	FME	7,12	5,47	3,89	-1,57	-14,90
Cobre	R^2 (lineal)	0,908	0,964	0,010	0,658	0,478
	SEC	130919	227333	188074	892953	453344
	HYBRID	-44,47	-9,370	0,057	-91,61	1009
	ERP	44,04	24,30	29,01	108,6	923,4
	SEA	659,5	600,4	572,4	1448	1409
	DEPM	50,72	23,50	22,88	388,7	56693
	r_s	-5236	-9092	-7522	-35717	-18133
	S_{ER}	1,132	0,295	0,284	6,117	406,7
	χ^2	445,9	303,2	258,3	1520	10916
	FME	6,80	6,80	4,67	0,32	-18,59

Tabla 4.4 (cont.). Funciones de error para la adsorción de metales en bentonita. En verde se indica el modelo de isoterma óptimo para cada función error, mientras que en rojo se señala el mayor valor de la FME, y por lo tanto el modelo de isoterma seleccionado.

Plomo	R ² (lineal)	0,941	0,985	0,801	0,783	0,600
	SEC	7515	3434	5393	22986	11500
	HYBRID	75,94	-1,807	22,02	-27,48	152,2
	ERP	63,28	12,38	47,63	49,46	177,5
	SEA	191,6	89,72	150,3	248,1	227,7
	DEPM	60,67	3,521	46,58	75,54	1643
	r _s	-299,6	-136,4	-214,7	-918,4	-459,0
	S _{ER}	0,126	0,050	0,477	1,115	12,60
	χ ²	111,0	19,57	63,06	178,9	350,3
	FME	2,90	7,38	4,19	-1,14	-13,32
Multiespecie	R ² (lineal)	0,992	0,945	0,317	0,647	0,523
	SEC	4320	66077	33671	279282	139563
	HYBRID	28,27	-6,784	3,829	-250,0	156,9
	ERP	34,47	26,07	46,52	205,4	232,4
	SEA	137,2	381,9	364,7	945,9	781,2
	DEPM	27,96	14,75	43,13	1908	2474
	r _s	-171,8	-2642	-1346	-11170	-5582
	S _{ER}	0,227	0,228	0,576	28,55	20,44
	χ ²	53,85	141,7	148,6	1488	1692
	FME	7,87	6,27	4,70	-11,06	-7,78

4.4. Conclusiones

En este Capítulo se analiza la capacidad de una arcilla natural en la remediación de aguas contaminadas con Cd²⁺, Cu²⁺ y Pb²⁺. Se estudiaron factores como la fuerza iónica, el tiempo de contacto, concentraciones de contaminante y competencia entre iones. Las principales conclusiones obtenidas se resumen de la siguiente manera:

- La montmorillonita sódica analizada presenta una carga neta negativa, lo que permite la adsorción de cationes metálicos, en un amplio rango de pH. El punto de carga cero se encuentra por debajo de pH=2, sin embargo no fue posible establecer un valor más exacto debido a la disolución del material a valores de pH menores.

- La fuerza iónica y el pH juegan un rol fundamental en la fábrica del mineral. Fuerzas iónicas mayores a 10⁻¹ M provocan un aumento pronunciado en el tamaño de los flocs de partículas, y por consiguiente un aumento en la velocidad de sedimentación y una disminución en la altura de sedimentación. En este caso el

comportamiento se condice con estructuras agregadas por las caras, previamente reportados por Santamarina *et al.* (2002a) para arcillas de tipo kaolinita.

- Ante la disminución de la fuerza iónica, el pH de la solución empieza a jugar un rol mayor en la sedimentación de la suspensión y las estructuras formadas. Comportamientos coincidentes con estructuras del tipo borde-borde se desarrollan a concentraciones iónicas entre 10^{-1} M y 10^{-3} M y valores de pH entre el PIE del borde y el PIE de la partícula, mientras que este rango se reduce entre 3×10^{-1} M y 3×10^{-2} M cuando el pH supera el valor del PIE_{borde} . A concentraciones iónicas aún menores, se observa un comportamiento asociado a estructuras completamente dispersas a valores de pH mayores al PIE_{borde} y un comportamiento intermedio a valores de pH menores al mismo.

- La cinética de todos los metales, tanto por separado como en conjunto, indica que el equilibrio es alcanzado entre los 15 minutos y las 2 horas de ensayo. Esto demuestra que la adsorción está controlada por la cinética en lugar de la difusión, siendo el modelo de pseudo-segundo orden el que mejor representa el proceso.

- La Fuerza Iónica también demostró ser importante cuando se analizó la remoción de los cationes metálicos, siendo más relevante para el Cd^{2+} y el Pb^{2+} que para el Cu^{2+} , y observándose una mayor diferencia a concentraciones más bajas del contaminante.

- La remoción de Cd^{2+} y Pb^{2+} parece alcanzar una zona de saturación parcial a partir de una determinada concentración del contaminante, aunque la capacidad continúe aumentando levemente con el aumento de los metales. Esto queda expuesto al analizar los distintos modelos de adsorción y comprobarse que el modelo de Freundlich es el que mejor representa el comportamiento de la montmorillonita frente a estos cationes. La tendencia anterior no parece ser válida en el caso del Cu^{2+} , donde el modelo Lineal explica en mejor medida la interacción de este metal con la arcilla.

- Si bien los modelos Lineal y de Freundlich no permiten calcular una capacidad máxima de remoción, es posible observar que la capacidad de remoción de Cu^{2+} es mayor que la de Pb^{2+} y ésta que la de Cd^{2+} . Además la incorporación de estos metales en forma conjunta revela una adsorción también conjunta, por lo que la capacidad global de remoción se ve aumentada en relación al Cd^{2+} y al Pb^{2+} , pero disminuida en relación a la del Cu^{2+} .

- Debido a la mayor remoción del Cu^{2+} frente al resto de los cationes metálicos, la remoción de los metales en forma conjunta se puede modelar mediante una isoterma del tipo Lineal, aunque el modelo de Freundlich también arroja resultados estadísticamente significativos.

Capítulo 5

Transporte de masa en medios de elevada conductividad hidráulica

5.1. Introducción

El transporte de contaminantes en medios granulares inertes resulta más simple de analizar, siendo los parámetros más relevantes la porosidad y la distribución del tamaño y la interconexión de dichos poros. En el caso de materiales reactivos granulares, donde los procesos físico químicos superficiales pierden relevancia debido a la baja superficie específica, los fenómenos químicos de disolución y precipitación adquieren mayor interés (Mackenzie *et al.*, 1999).

Las técnicas de precipitación para aguas residuales industriales, o para aguas subterráneas contaminadas tratadas *ex-situ*, han sido ampliamente desarrolladas, aunque sin un criterio particular para cada caso (Mulligan *et al.*, 2001; Cundy *et al.*, 2008). La precipitación de metales generalmente se facilita mediante hidróxidos, sulfuros o carbonatos, o también mediante la adición de sales solubles o por el aumento del pH provocado por la presencia de hidróxidos (Tchobanoglous, 1991; USDOA, 2001). A nivel industrial, el método convencional consiste en el agregado de cal, con la posterior acidificación del efluente o el agregado de floculantes inorgánicos o polielectrolitos, en caso de ser necesario. Este método genera un elevado volumen de sólidos que luego deben ser secados y acondicionados previos a su disposición final.

Las barreras desarrolladas para el tratamiento *in situ* de aguas contaminadas se han orientado principalmente al tratamiento de contaminantes orgánicos o, en los casos de contaminantes inorgánicos, al uranio y al cromo (Naftz *et al.*, 2003; Roehl *et al.*, 2005). En los casos donde se tratan metales pesados, las barreras son principalmente de precipitación y los materiales utilizados consisten en cal, caliza o hidroxiapatita, dependiendo del tamaño de la barrera y la facilidad de obtención de estos materiales. Sin embargo, no se han encontrado estudios sistemáticos que analicen la capacidad de materiales residuales como material reactivo en barreras permeables, con la excepción del *scrap* de hierro en las barreras redox (Bartzas y Komnitsas, 2010; Gheju y Balcu, 2011).

Por su parte, las escorias siderúrgicas que no se recuperan dentro del mismo proceso de acería, han encontrado diversos usos siendo el más común su uso como material de construcción como agregado al cemento ya que permite reducir la porosidad, mejorar la distribución de los poros y aumentar la consistencia de este material (Feng (2011), en Yi *et al.*, 2012). Suele también utilizarse en la defosforización y descarbonización de metales, en la desulfurización de gases y como secuestrante de CO₂. Además, debido a su basicidad ha sido utilizado en la recuperación de suelos ácidos y como fertilizante debido a su elevado porcentaje de CaO y MgO y recientemente se encuentra en investigación su capacidad como absorbente para remover mercurio, arsénico y compuestos orgánicos (Yi *et al.*, 2012).

Sin embargo, la elevada heterogeneidad del material y de los distintos procesos de producción indica que debe realizarse un estudio específico para cada escoria obtenida y por contaminante a tratar. El presente Capítulo presenta y analiza resultados obtenidos en la caracterización química de una escoria siderúrgica obtenida en el proceso de acería. Se presentan las características superficiales relevantes para el análisis de los procesos físicos y químicos del material granular y la dependencia del pH en la remoción de los metales pesados. A continuación se detallan los resultados obtenidos en los ensayos cinéticos y de capacidad de remediación de la escoria siderúrgica para los metales considerados y se discute la aplicación de este material residual para la construcción de barreras reactivas.

5.2. Resultados

A continuación se presentan los principales resultados obtenidos en relación al comportamiento de la escoria siderúrgica como material reactivo. Primero se presenta la determinación del punto de carga cero (PCC) a distintas fuerzas iónicas (FI), mientras que luego se presenta la influencia del pH en la solubilidad de los iones metálicos. De esta manera se puede conocer la carga superficial del sólido y el estado de agregación (sólido o disuelto) del metal en las condiciones de ensayo. Para todos los ensayos se utilizó una fracción de la escoria cuyo tamaño se encontraba entre los 75 y los 150 micrómetros.

Luego se presenta la cinética y los ensayos de isotermas de remediación con el fin de establecer el tiempo óptimo de contacto y la capacidad de remediación de los cationes metálicos mediante la escoria siderúrgica.

5.2.1. Potencial Zeta

El potencial zeta en el caso de la escoria representa un indicador de la carga superficial en el plano de deslizamiento de las partículas sólidas, dejando de lado los sólidos fácilmente solubles como los carbonatos e hidróxidos alcalinos y alcalinotérreos. La Figura 5.1 muestra la variación del potencial zeta de la escoria con el pH a diferentes fuerzas iónicas, observándose que este material presenta un punto isoeléctrico a pH=7,8, sin diferencias significativas en la carga superficial con el cambio de la fuerza iónica de la solución.

Puede notarse también un descenso en el potencial Z para valores de pH menores a 4, lo que resulta indicativo de la disolución de algunas fases del material sólido o al acomplejamiento de aniones en el plano de deslizamiento.

La carga superficial positiva para valores de pH menores a 7,8 indica que este material podría utilizarse como adsorbente de compuestos aniónicos como los arsenatos y cromatos en dicho rango de pH, mientras que a pH mayores tendrá aplicación como adsorbente de cationes (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+}). Sin embargo, es importante resaltar que los cationes metálicos, en general, disminuyen su solubilidad con el aumento del pH, por lo que un valor de pH elevado puede promover un mecanismo dual de adsorción/precipitación para la remoción de estos compuestos desde la solución.

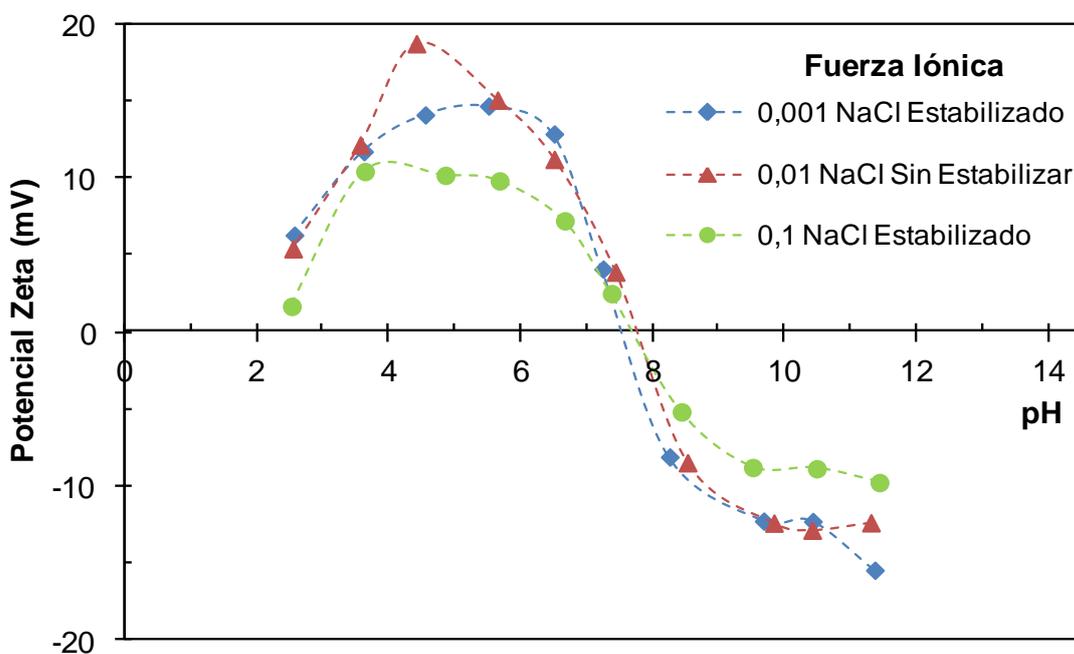


Figura 5.1: Variación del potencial zeta de la escoria siderúrgica con el pH para distintas fuerzas iónicas.

5.2.2. Ensayo de precipitación

La precipitación de cationes metálicos se encuentra influenciada por las características de pH y Eh de la solución en la que se encuentran. Este mecanismo es ampliamente utilizado en la técnica de remoción de metales mediante alcalinización. El ensayo consiste en la regulación del pH mediante el agregado de HCl y NaOH en soluciones de los distintos cationes metálicos. La concentración inicial de cada metal, tanto cuando los metales fueron analizados individualmente o en conjunto, fue igual a 50 mg/L. Alcanzado el tiempo de equilibrio, se tomó una alícuota, centrifugó y se analizaron las concentraciones de los cationes metálicos en el sobrenadante.

La Figura 5.2 presenta los resultados de remoción Cd^{2+} , Cu^{2+} y Pb^{2+} alcanzados mediante la modificación del pH de la solución, tanto para los metales tratados individualmente como en conjunto.

En el caso del cadmio, este metal se encuentra en su forma soluble casi completamente hasta un pH igual a 7, valor que se incrementó en una unidad cuando es tratado en conjunto. El cobre por su parte mostró un marcado descenso en su solubilidad para pH mayor a 6, debido a la formación de los hidróxidos fuertemente insolubles (Zhao *et al.*, 2010; Lewis, 2010). Finalmente, el plomo demostró ser completamente soluble en las concentraciones utilizadas hasta $\text{pH}=7$, valor que disminuyó una unidad cuando este metal fue tratado en conjunto con los otros dos. El plomo además mostró un comportamiento diferente al de los otros metales, evidenciando un fuerte aumento en la solubilidad a partir de $\text{pH}=11$. Espinoza *et al.* (2012) explican este último incremento mediante la formación del $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$.

5.2.3. Cinética de remediación

La Figura 5.3 presenta la cinética de remediación de los metales por parte de la escoria, utilizando concentraciones de cationes metálicos de 50 mg/L. Se utilizaron distintas concentraciones del sólido, y en todos los ensayos se alcanzó un pH superior a 10 debido a la alcalinidad de la escoria, para el cual estos metales se suponen precipitados. En el caso particular del plomo, para el cual se había observado un aumento en la solubilidad a partir de un $\text{pH}=11$, se obtuvieron valores de pH cercanos a 12,5 entre los 30 minutos y las 28 horas del ensayo, decayendo hasta llegar a 10,4 UpH a las 48 del ensayo de cinética. Esto indica la presencia de nuevos mecanismos de precipitación debido a los componentes propios de la escoria, como ser la formación de PbCO_3 .

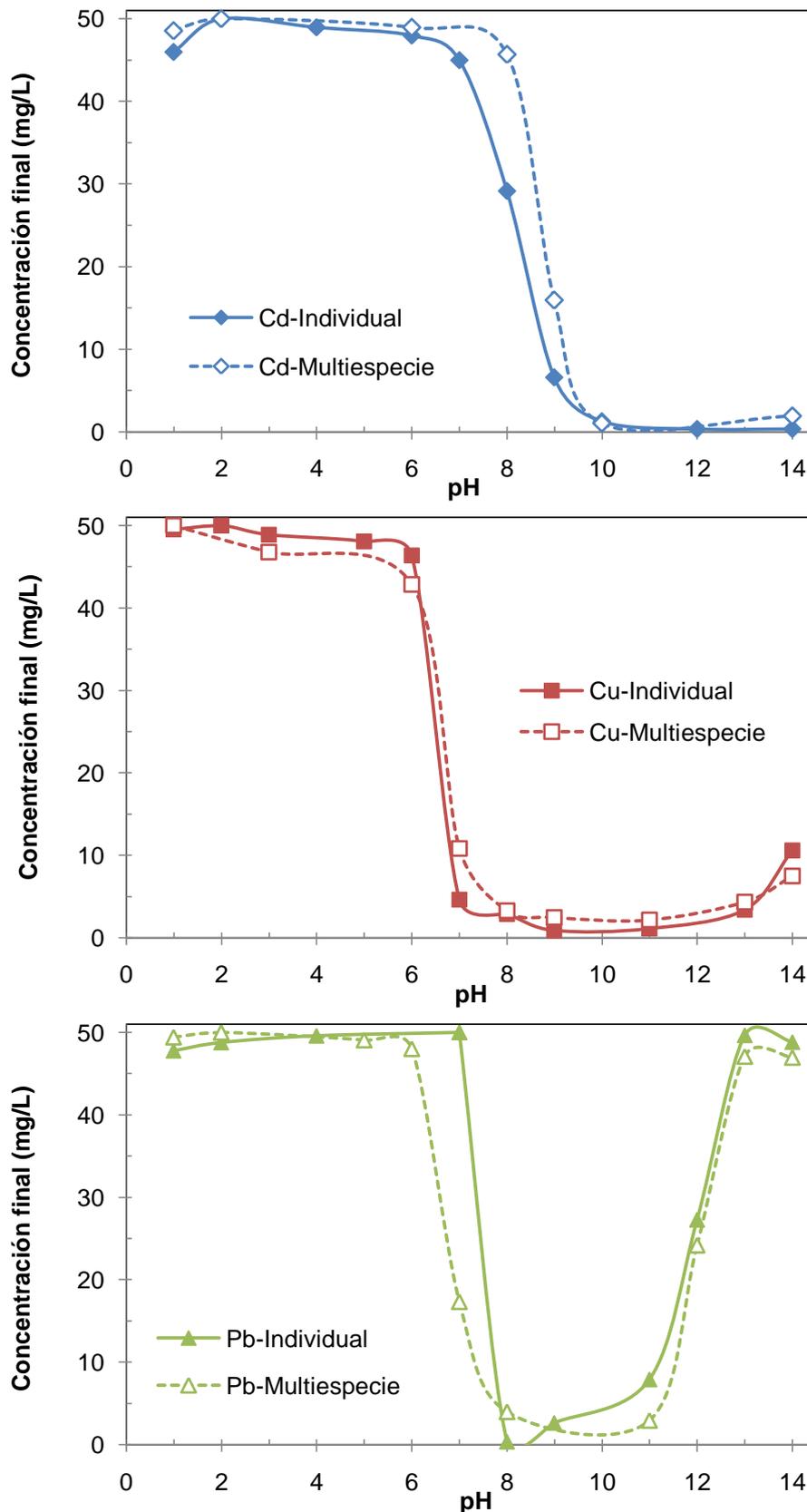


Figura 5.2: Influencia del pH en la remoción de metales. Los trazos continuos indican los resultados alcanzados cuando los metales fueron tratados por separado, mientras que los trazos discontinuos indican el tratamiento de los tres metales en conjunto. La concentración inicial de todos los metales, tratados individualmente o en conjunto, fue de 50 mg/L.

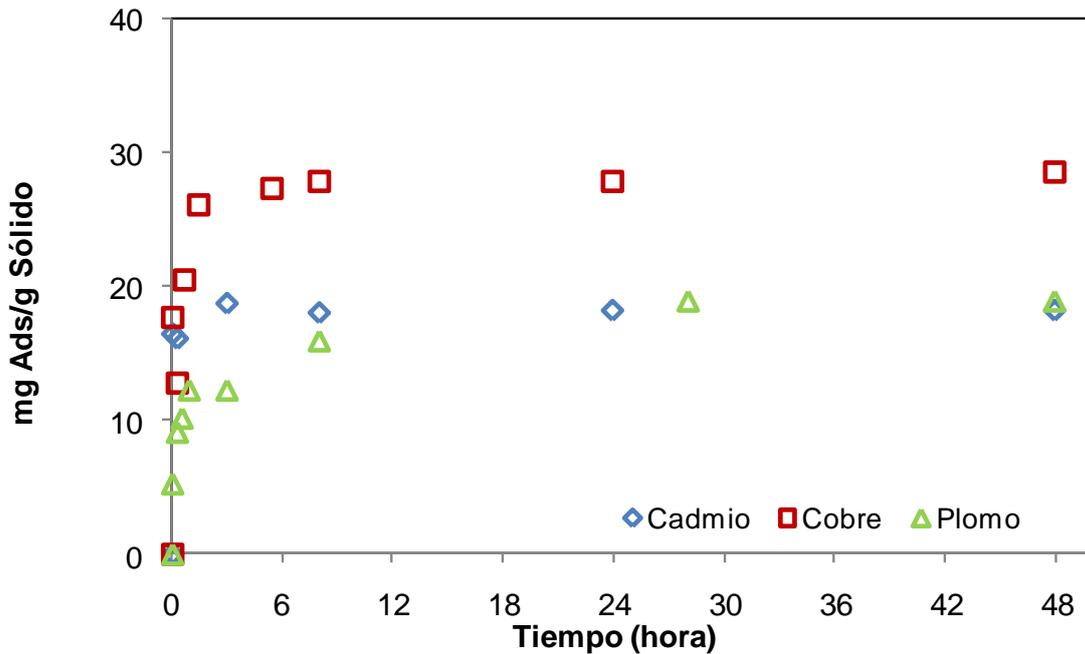


Figura 5.3: Cinética de remediación de metales con escoria siderúrgica. La concentraciones iniciales de cada metal fueron de 50 mg/L, mientras que el pH final fue cercano a 10,5.

En un primer análisis, puede observarse que existe un proceso de remoción rápido, alcanzando valores de equilibrio entre los 30 minutos y las 4 horas de ensayo. Adicionalmente, es posible observar una mayor capacidad de remediación para el Cu^{2+} , mientras que se exhiben capacidades de remediación similares para el Cd^{2+} y el Pb^{2+} , aún cuando el Cd^{2+} logre el equilibrio más rápidamente.

La Figura 5.4 presenta los resultados obtenidos en el ensayo de cinética multiespecie, utilizando una concentración de escoria de 0,25 g/L y una concentración de cada metal de 100 mg/L. La adición de un mayor volumen de las soluciones metálicas y una concentración relativamente baja de sólidos promovió una mayor disminución en el pH, obteniéndose un valor final de 6,3 UpH luego de las 48 horas del ensayo. La remoción alcanzada fue del 6%, 81% y 2% para el cadmio, el cobre y el plomo, respectivamente, lo que se condice con los resultados de precipitación mostrados en la Figura 5.2 cuando se ensayaron los metales individualmente.

La cinética del proceso es rápida, alcanzándose remediaciones óptimas entre los 5 minutos y las 4 horas de ensayo, la cual se encuentra fuertemente vinculada con la mezcla efectiva de la solución y la capacidad de homogeneización. De esta manera se logra una mayor precipitación de los hidróxidos, como así también de los demás componentes involucrados (e.g. óxidos y carbonatos metálicos).

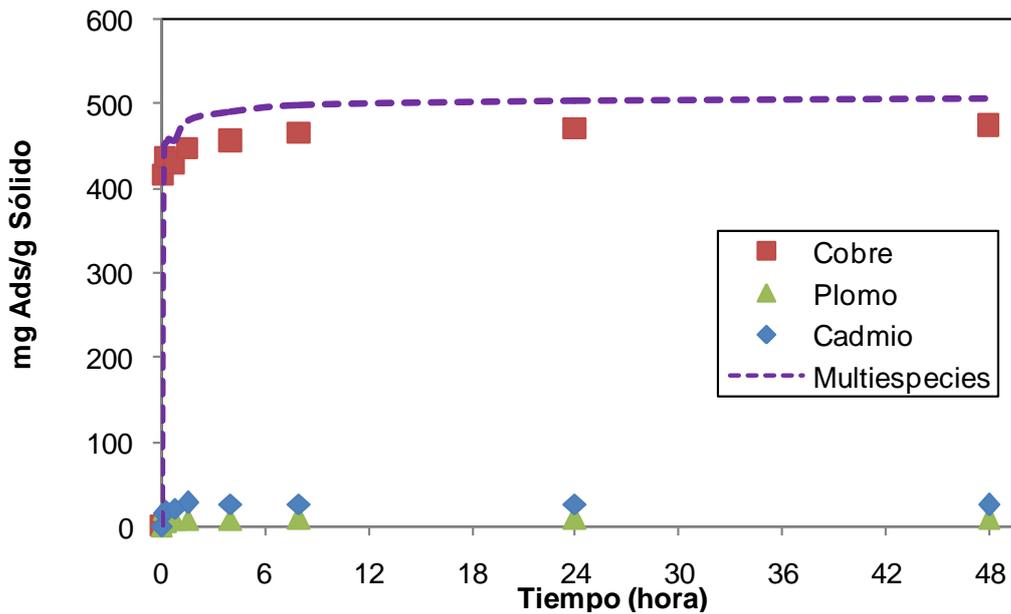


Figura 5.4: Cinética multiespecie de remediación de metales con escoria siderúrgica. Marcadores: remociones alcanzadas para cada metal individual, Línea Discontinua: remoción global de los tres metales que componen el sistema. El pH final del ensayo fue de 6,3.

5.2.4. Isotermas de remediación

Los ensayos de remediación de metales con la escoria siderúrgica se realizaron a valores de pH controlados de 4 y 10,5, con el fin de analizar el comportamiento de estos metales a valores menores y mayores de su pH de precipitación (pHp). El comportamiento de remediación fue distinto para cada metal, sin embargo estos se comportaron de manera similar cuando fueron ensayados individualmente o en conjunto, con la excepción de algunos puntos singulares que se analizan detalladamente más adelante.

La Figura 5.5 muestra el comportamiento de los metales individuales, analizados a ambos valores de pH, mientras que la Figura 5.6 presenta la influencia de la concentración inicial de los metales cuando la remediación del cadmio, cobre y plomo se realiza en forma conjunta.

El cadmio presentó un comportamiento bien diferenciable para los dos valores de pH estudiados, siendo la remoción nula para $pH < pH_p$ y elevada para $pH > pH_p$ (entre 70 y 100%) lo que pone en evidencia el impacto de la precipitación de óxidos, hidróxidos y sales metálicas en la remoción de este ión. Los niveles de remoción alcanzados para el cadmio a pH elevado variaron con la concentración inicial de metal, aunque no mostraron una tendencia lineal. Los valores de remediación para el Cd^{2+} no evidenciaron cambios cuando el metal fue tratado de manera individual o en conjunto.

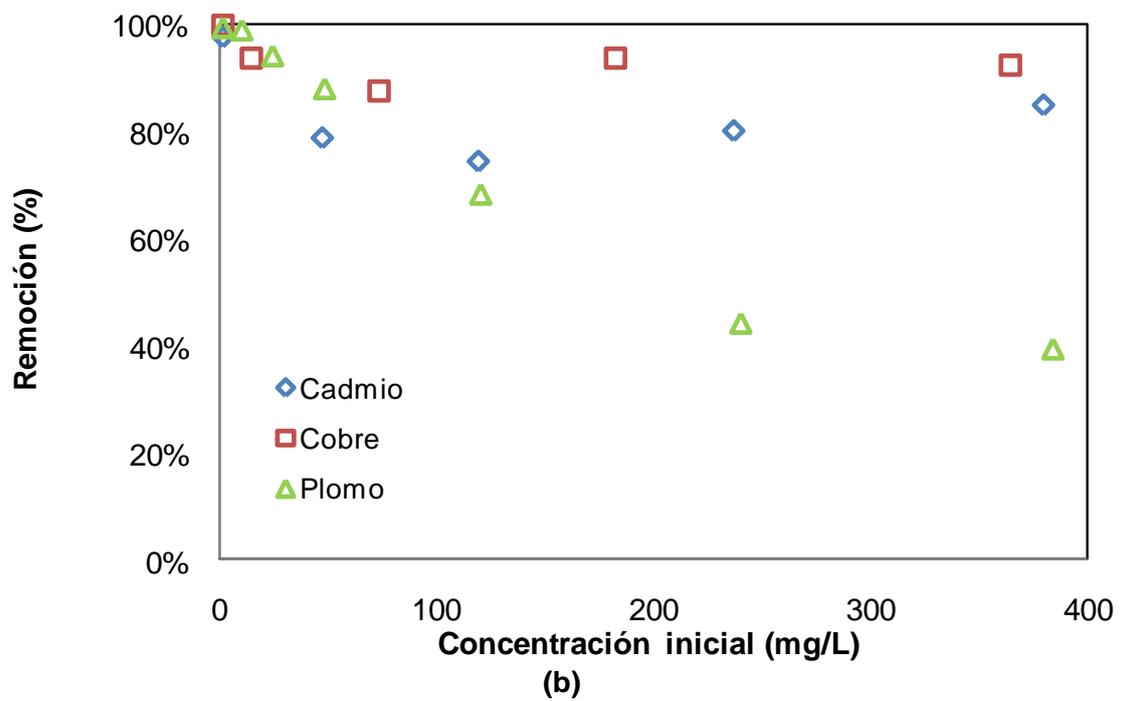
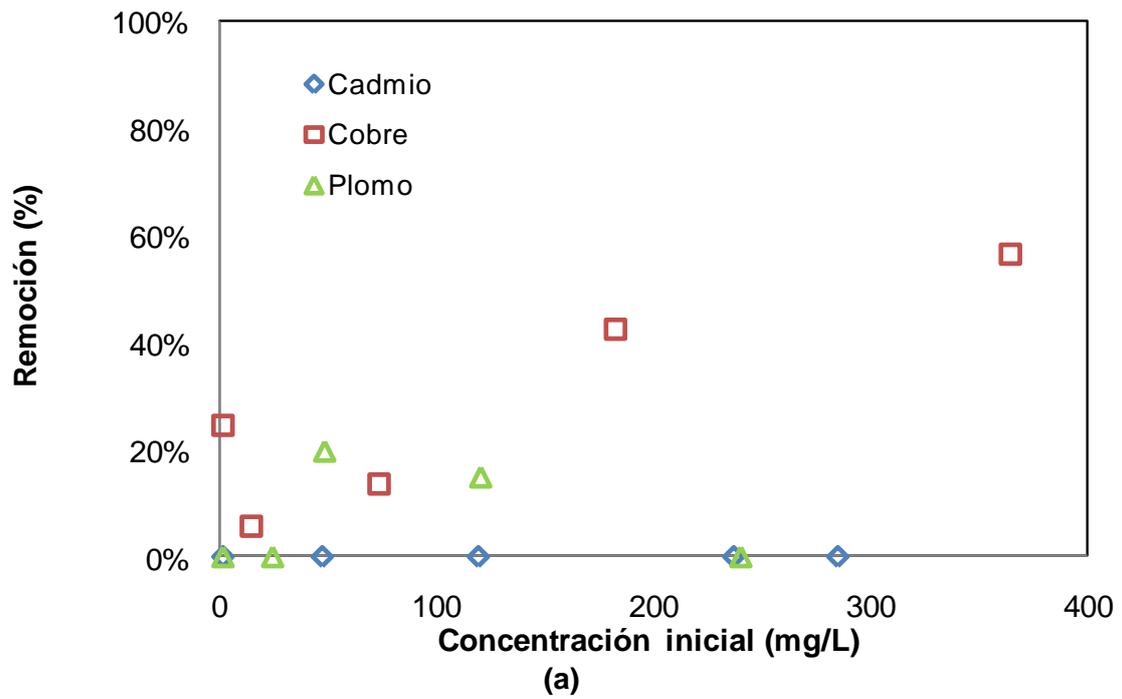


Figura 5.5: Isothermas de remediación de metales con escoria siderúrgica: (a) pH (4,5) menor al pH de precipitación de cada metal, (b) pH (10,5) mayor al pH de precipitación de cada metal.

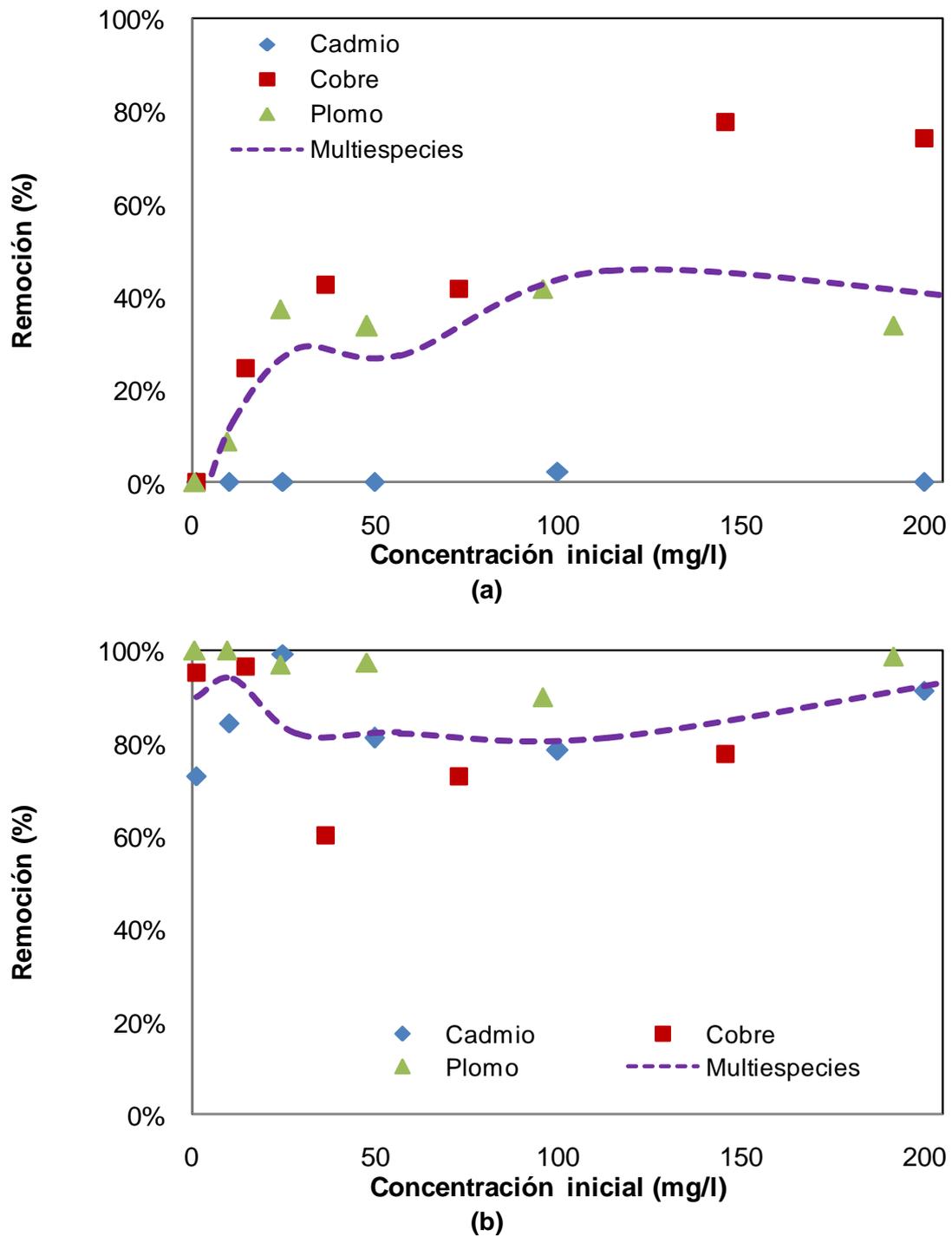


Figura 5.6: Isotermas de remediación conjunta de metales con escoria siderúrgica: (a) pH (4,5) menor al pH de precipitación de cada metal, (b) pH (10,5) mayor al pH de precipitación de cada metal. La línea punteada representa el promedio de remoción, y la concentración inicial corresponde a la de cada metal.

La remediación del cobre registró valores similares cuando fue tratado de manera individual o simultáneamente con otros metales. Si bien se encontraron diferencias entre el metal tratado a valores de pH bajos y altos, las mayores diferencias se encontraron a valores de concentraciones bajas (1 a 25 mg/L), donde las bajas concentraciones pueden favorecer la presencia de los iones disueltos, los cuales precipitan parcialmente con el aumento de la concentración debido al equilibrio químico. De esta manera, se obtuvieron remociones de aproximadamente 10% cuando $pH < p_{Hp}$, pasando al 90% cuando $pH > p_{Hp}$ para concentraciones de 10 mg/L, mientras la remoción pasó del 60% al 90% cuando la concentración inicial era de 200 mg/L, para valores de pH menores y mayores al pH de precipitación.

Finalmente, se registraron remociones de hasta un 40% para el caso del plomo a $pH < p_{Hp}$, sugiriendo la formación de nuevas fases insolubles debido a su interacción con la escoria. El plomo, para valores de pH mayores y menores al pH de precipitación, registró mayores remociones cuando el metal fue tratado en conjunto a cuando fue tratado de manera individual, poniendo en relevancia la influencia de la fuerza iónica en la remediación de este metal. Adicionalmente, cuando el metal fue tratado de manera individual mostró una disminución de la remediación con respecto a la concentración inicial del metal, pero este comportamiento no fue registrado cuando fue tratado en conjunto para las concentraciones iniciales estudiadas.

5.3. Análisis

De la misma manera que para la bentonita en el Capítulo 4, es posible analizar la cinética de la remoción de los metales en contacto con la escoria siderúrgica mediante los diversos modelos de interacción detallados en la Tabla 4.1. En este caso sin embargo, se deben considerar que la remediación a pH alcalinos se realiza principalmente debido a la precipitación de los hidróxidos y carbonatos metálicos, y no principalmente por la adsorción (Apartado 2.6.2.1). Adicionalmente, al ser la escoria un sólido más voluminoso, en los casos donde existan adsorciones o fenómenos de remediación superficiales, la difusión dentro de la partícula puede llegar a tener una mayor influencia que en el caso de la arcilla.

Las reacciones involucradas en la remediación de los metales con escoria son numerosas, incluyendo el aumento del pH y la disolución de carbonatos desde la escoria y la precipitación de los metales pesados en la solución o la formación de

nuevas fases solubles e insolubles complejas. Adicionalmente es posible suponer la existencia de reacciones de reducción-oxidación promovidas por el hierro presente en la escoria, las cuales promueven la reducción de los metales en su forma elemental sólida. Las distintas reacciones involucradas y la dependencia de éstas con las condiciones del fluido y del flujo (pH, Eh, oxigenación, mezcla), dificultan el análisis unitario de cada una de ellas, pero aún así es posible identificar un modelo cinético global.

Las Figuras 5.7 a 5.10 presentan los resultados obtenidos en el ensayo de cinética para la remoción de Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} y multiespecie, respectivamente, junto con los ajustes lineales de cada modelo cinético analizado. De igual manera al Capítulo 4, los parámetros de los distintos modelos (k_1 , k_2 , α , β , k_{fd} , k_i , D y k_0) fueron ajustados mediante el método de los mínimos cuadrados. En todos los casos evaluados, la cinética de remediación de metales sigue una cinética de pseudo segundo orden tanto para los metales evaluados individualmente como en conjunto. El mejor ajuste dado por los modelos cinéticos de reacción que por los de difusión puede explicarse en gran medida por el elevado pH y la mezcla de la solución. Sin embargo, el tratamiento en una columna o barrera reactiva, donde las reacciones superficiales y el tamaño de las partículas aumentan, los mecanismos de difusión y disolución deberán ser considerados.

Por su parte, los ensayos de capacidad de adsorción deben ser analizados con detenimiento debido a que la adsorción propiamente dicha se superpone con la remediación alcanzada por la precipitación de sales, óxidos, hidróxidos y formas elementales de los metales pesados. Más allá de lo complejo del análisis, es posible observar tendencias que pueden superponerse con modelos de adsorción y que permiten de esta forma obtener un modelo de remoción global que se encuentra influenciado tanto por el pH de la solución como por la cantidad de sólido y de contaminante presente.

Adicionalmente, los ensayos realizados a pH menores al pH de precipitación registraron valores nulos de remediación (con excepción del cobre cuando fue tratado individualmente), lo que dificulta un análisis profundo en esta condición.

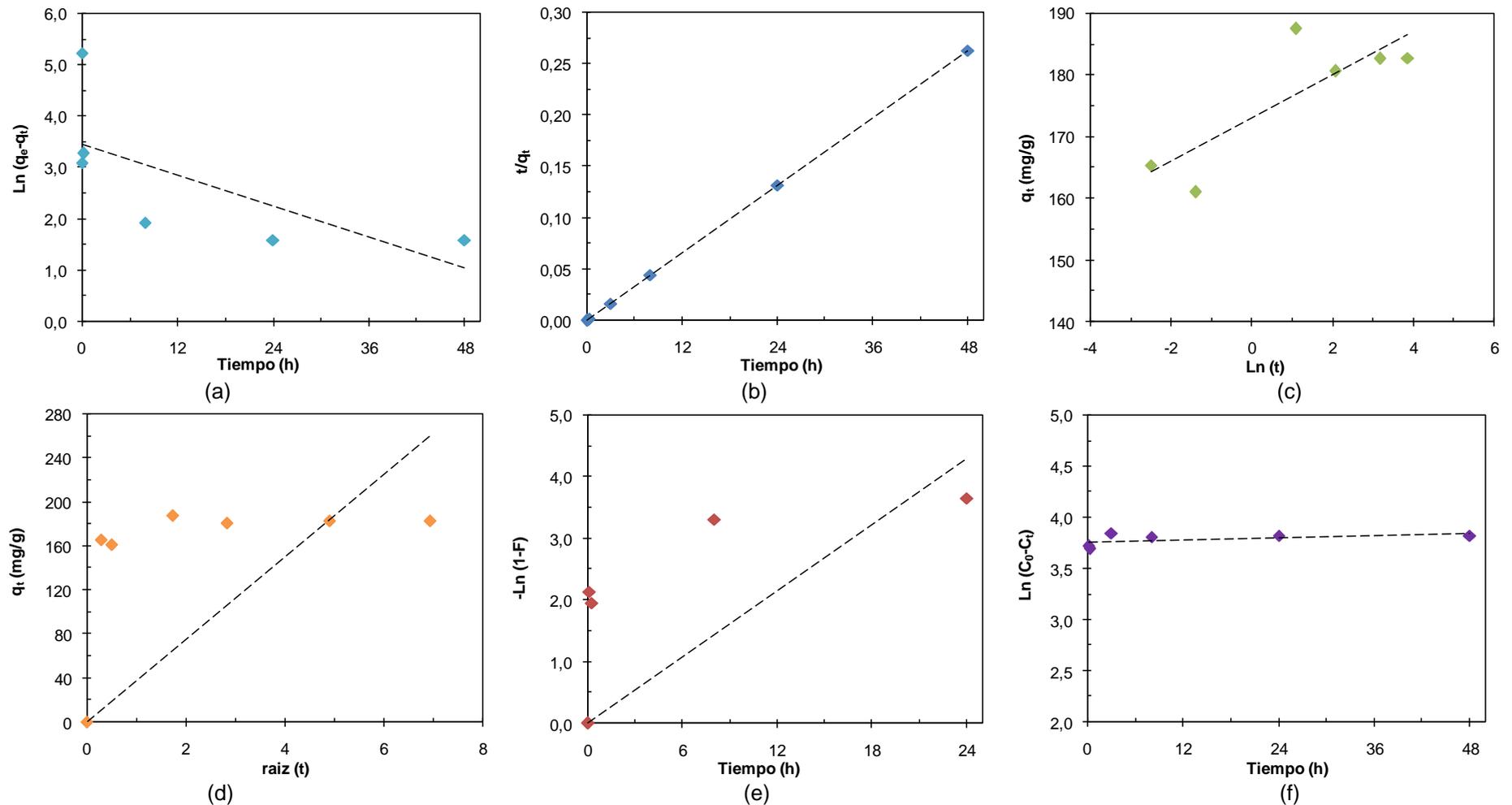


Figura 5.7: Modelos de cinética para la remoción de cadmio con escoria: a) Modelo Pseudo-primer orden, b) Modelo Pseudo-segundo orden, c) Modelo Ecuación de Elovich, d) Modelo de difusión intrapartícula, e) Modelo de difusión de película líquida, f) Modelo de transferencia de masa.

Nota: q_e y q_t están expresados en mg/g, C_0 y C_t en mg/L y t (tiempo) en horas.

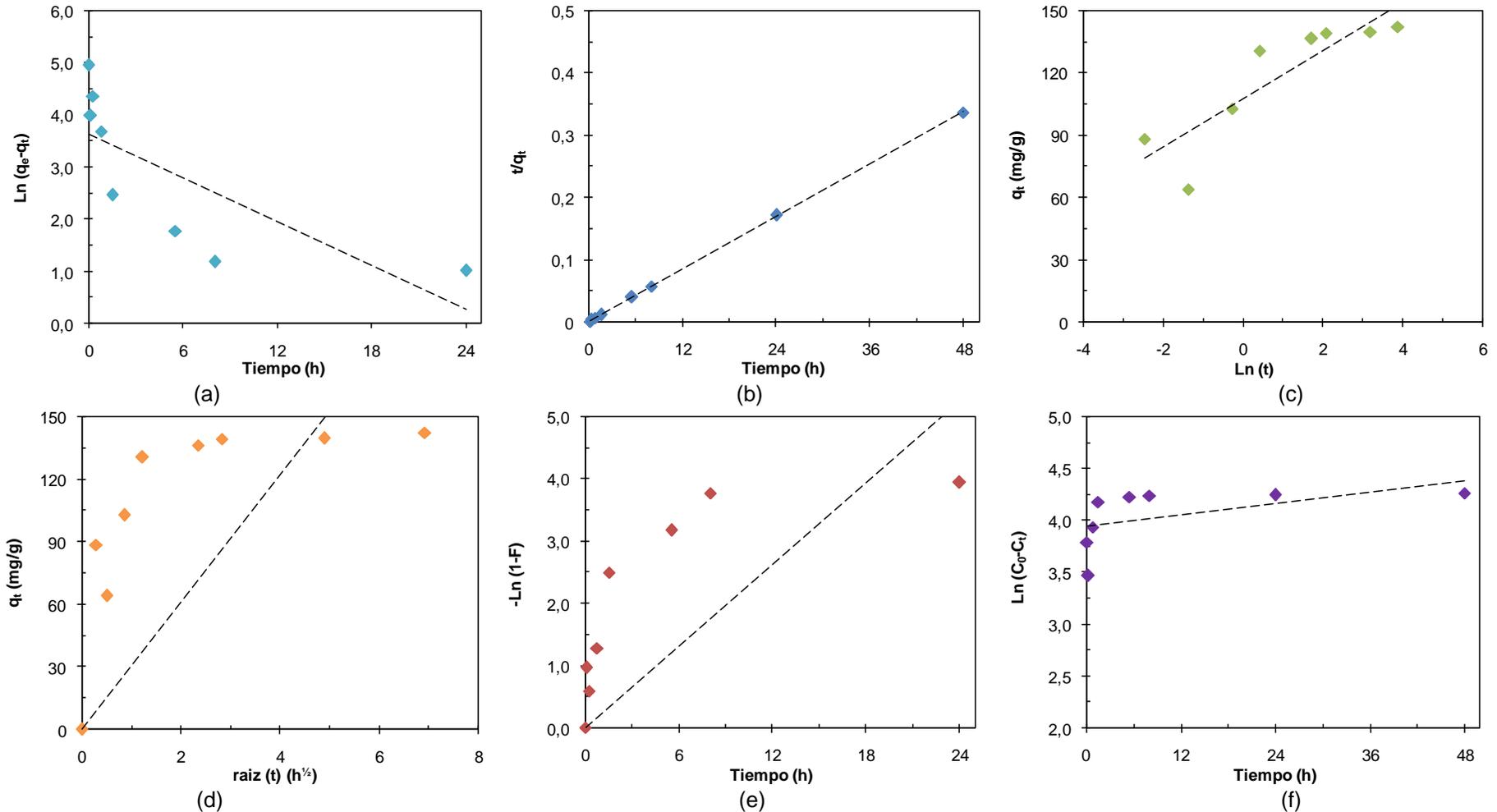


Figura 5.8: Modelos de cinética para la remoción de cobre con escoria: a) Modelo Pseudo-primer orden, b) Modelo Pseudo-segundo orden, c) Modelo Ecuación de Elovich, d) Modelo de difusión intrapartícula, e) Modelo de difusión de película líquida, f) Modelo de transferencia de masa.

Nota: q_e y q_t están expresados en mg/g, C_0 y C_t en mg/L y t (tiempo) en horas.

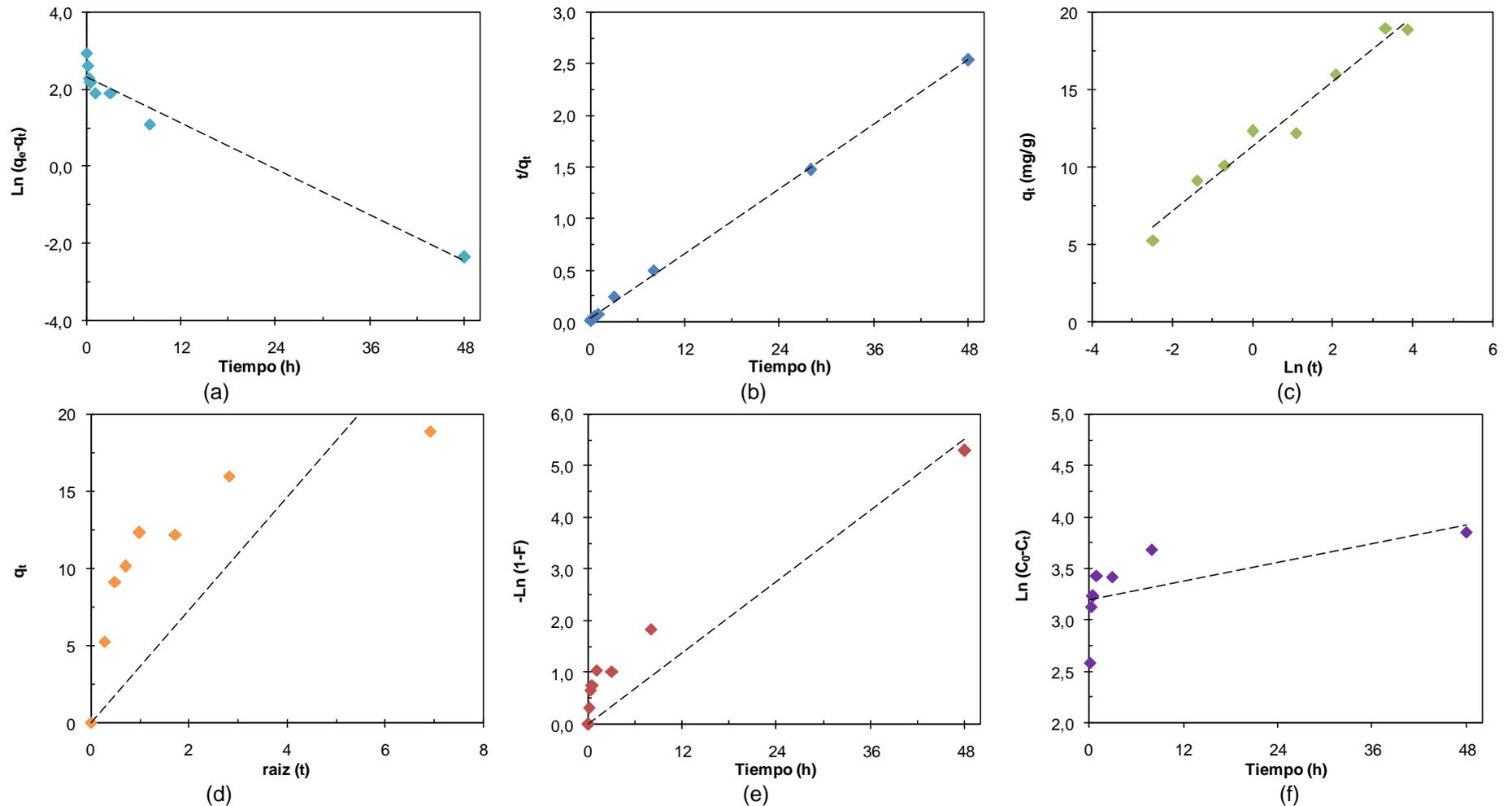


Figura 5.9: Modelos de cinética para la remoción de plomo con escoria: a) Modelo Pseudo-primer orden, b) Modelo Pseudo-segundo orden, c) Modelo Ecuación de Elovich, d) Modelo de difusión intrapartícula, e) Modelo de difusión de película líquida, f) Modelo de transferencia de masa.

Nota: q_e y q_t están expresados en mg/g, C_0 y C_t en mg/L y t (tiempo) en horas.

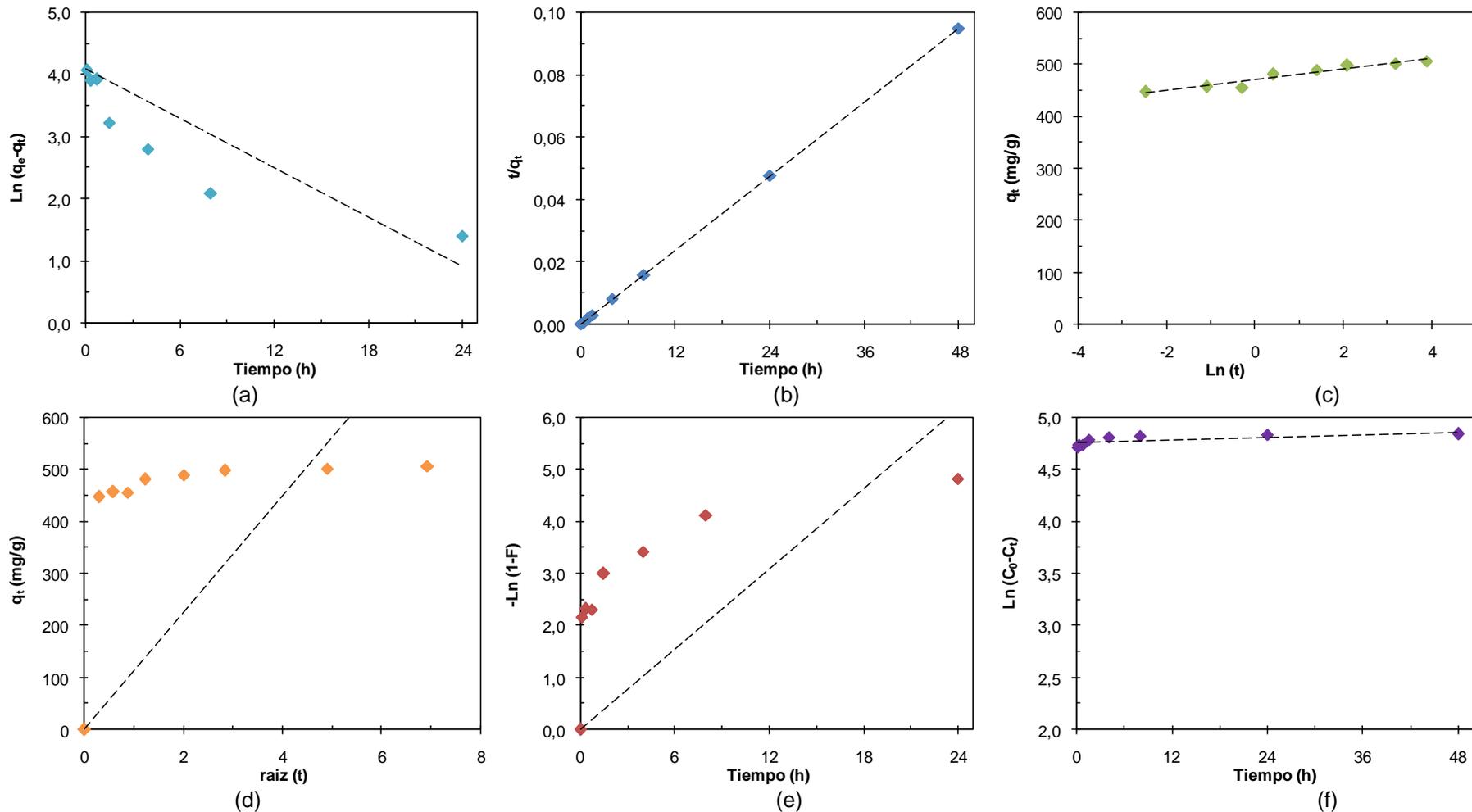


Figura 5.10: Modelos de cinética para la remoción de múltiples especies con escoria: a) Modelo Pseudo-primer orden, b) Modelo Pseudo-segundo orden, c) Modelo Ecuación de Elovich, d) Modelo de difusión intrapartícula, e) Modelo de difusión de película líquida, f) Modelo de transferencia de masa.

Nota: q_e y q_t están expresados en mg/g, C_0 y C_t en mg/L y t (tiempo) en horas.

La Figura 5.11 presenta los resultados obtenidos en ensayos *batch* de remediación de Cd^{2+} con escoria y el ajuste de los distintos modelos presentados en la Tabla 4.2. La Figura 5.12 compila los ajustes de todos los modelos de adsorción y los presenta para la remoción de Cd^{2+} en suspensiones de escoria. Las Figuras 5.13 y 5.14 muestran un análisis similar para el Cu^{2+} , mientras que las Figuras 5.15 y 5.16 hacen lo propio para el Pb^{2+} . Finalmente, las Figuras 5.17 y 5.18 muestran los resultados obtenidos en los ensayos para los metales cuando son tratados en conjunto. De manera similar al Capítulo 4, las imágenes presentan los resultados de metales en solución y removidos (considerados adsorbidos), junto con los modelos linealizados presentados en la Tabla 4.1, con sus respectivos parámetros (k_d , k_f , n , α , β , q_s , k_{ad} , A_T y b_T) ajustados mediante el método de mínimos cuadrados. En todos los casos se utilizaron concentraciones de escoria iguales a 0,25 g/L y el pH fue controlado durante el ensayo a 10,5 UpH.

Puede observarse, mediante el coeficiente de regresión lineal (R^2) que la remediación de cobre y de los metales en conjunto responden a una isoterma del tipo lineal, mientras que la de cadmio corresponde a una isoterma del tipo Freundlich y el plomo a una del tipo de Langmuir. Sin embargo, los diversos modelos presentados en la Tabla 4.3 del Capítulo 4 permiten realizar un análisis más profundo. La Tabla 5.1 presenta los valores obtenidos en la evaluación de las distintas funciones de error para los distintos modelos de isotermas de remediación, resaltando los mejores ajustes de cada función error para los modelos propuestos. Puede observarse que existe una concordancia entre los modelos que mejor ajustan según el coeficiente de determinación y la Función de Mínimos Errores (FME) para el cobre, el plomo y los metales analizados en conjunto. Sin embargo, la FME arroja un mejor valor de ajuste para el modelo de Lineal en el caso del cadmio cuando es analizado individualmente. Este caso en particular no resulta problemático el análisis ya que el coeficiente de regresión lineal para el modelo Lineal también es elevado ($R^2=0,954$).

Cabe destacar que los resultados obtenidos tanto para cinética como para capacidad de remoción de contaminantes de la fase acuosa constituyen una primera estimación al comportamiento global del material dentro de una barrera reactiva. Las mayores granulometrías, la presencia de poros, su distribución e interconexión, la posibilidad de una pasivación del material reactivo por formación de una película superficial y la modificación de la porosidad debido a la precipitación de metales y disolución de las fases sólidas constituyen una parte importante del análisis que deberá ser evaluado para verificar la capacidad de la barrera en la remediación. Estos parámetros se evalúan a través de distintos modelos y se presentan en el Capítulo 7.

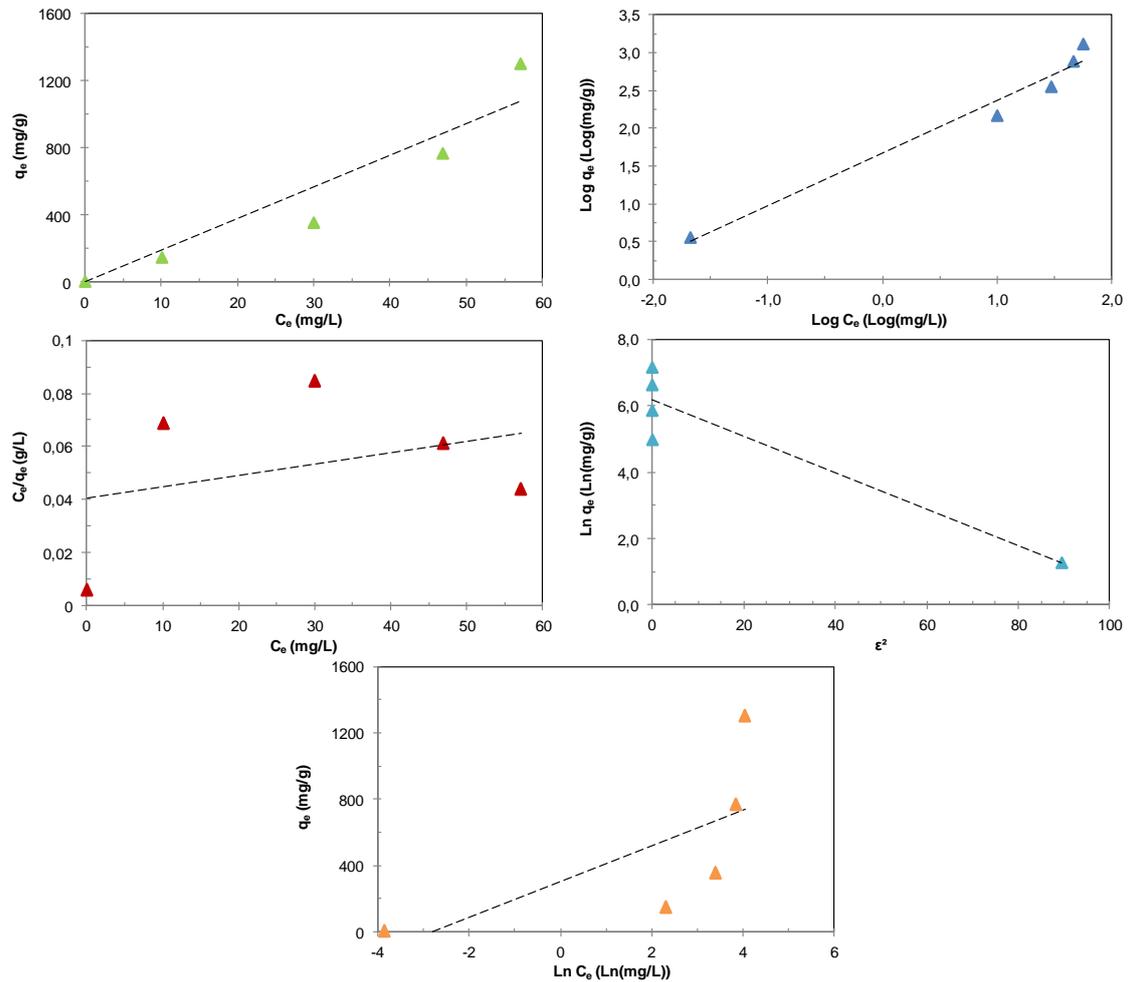


Figura 5.11: Modelos de isotermas para la remoción de cadmio con escoria a pH=10,5 UpH: a) Isoterma lineal, b) Isoterma de Freundlich, c) Isoterma de Langmuir, d) Isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R), e) Isoterma de Temkin.

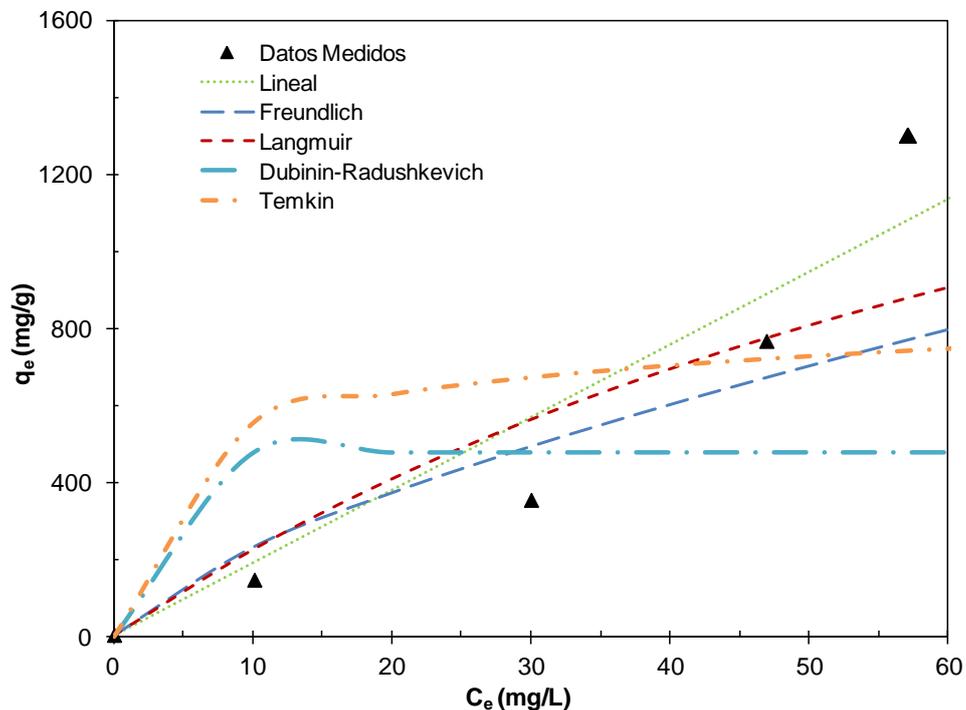


Figura 5.12: Modelos de isotermas para la remoción de cadmio con escoria a pH=10,5 UpH.

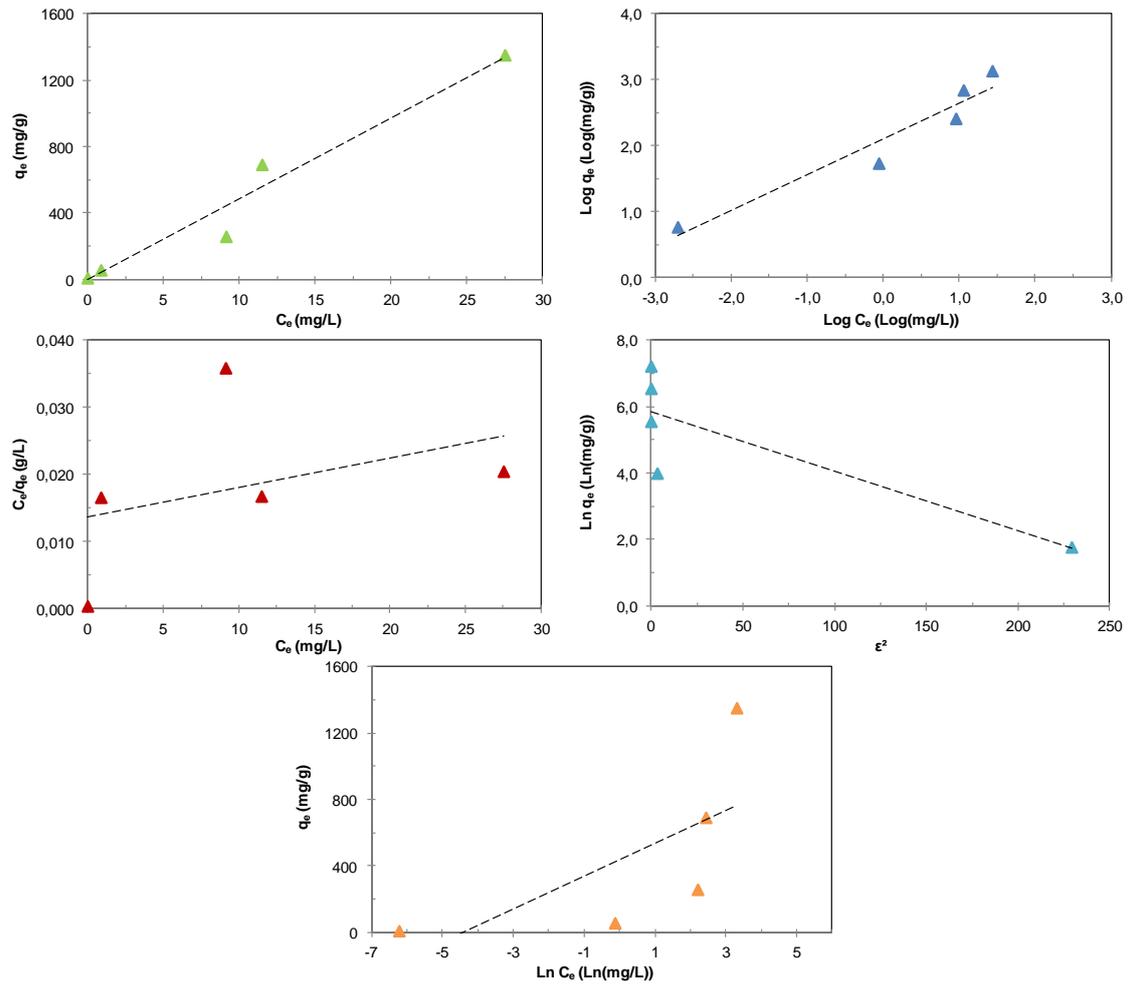


Figura 5.13: Modelos de isotermas de remediación para la remoción de cobre con escoria a pH=10,5 UpH: a) Isoterma lineal, b) Isoterma de Freundlich, c) Isoterma de Langmuir, d) Isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R), e) Isoterma de Temkin.

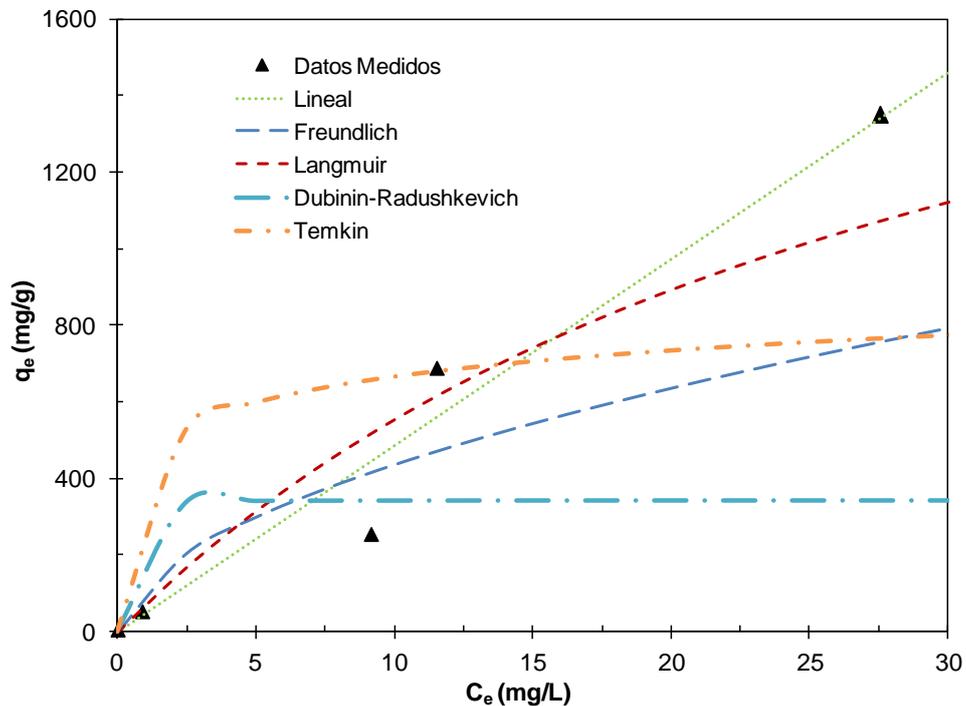


Figura 5.14: Modelos de isotermas para la remoción de cobre con escoria a pH=10,5 UpH.

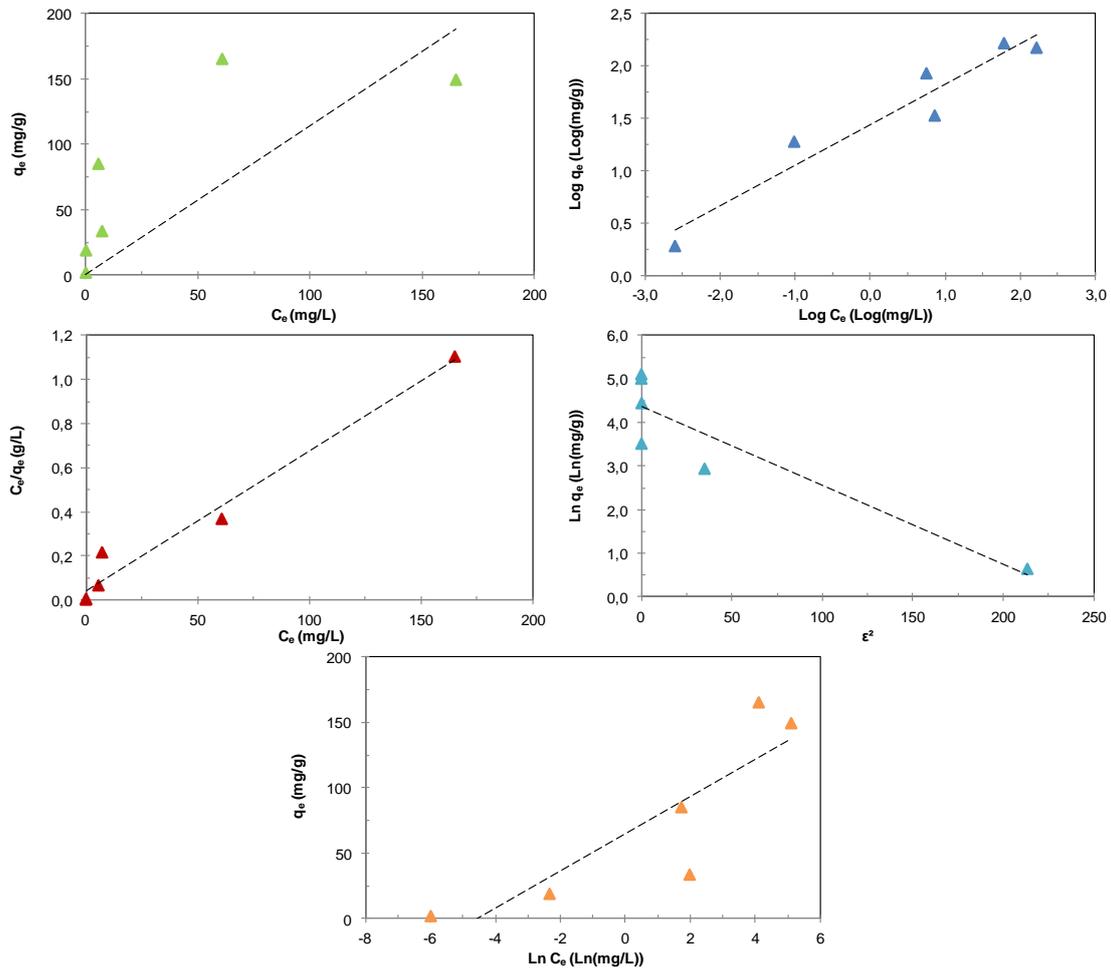


Figura 5.15: Modelos de isotermas para la remoción de plomo con escoria a pH=10,5 UpH: a) Isoterma lineal, b) Isoterma de Freundlich, c) Isoterma de Langmuir, d) Isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R), e) Isoterma de Temkin.

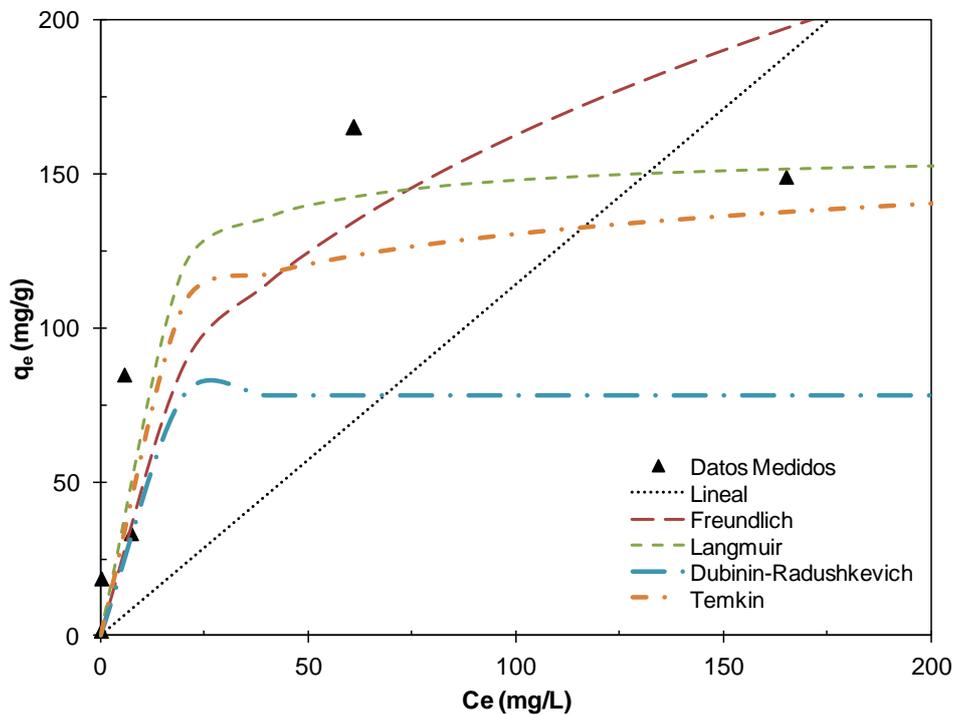


Figura 5.16: Modelos de isotermas para la remoción de plomo con escoria a pH=10,5 UpH.

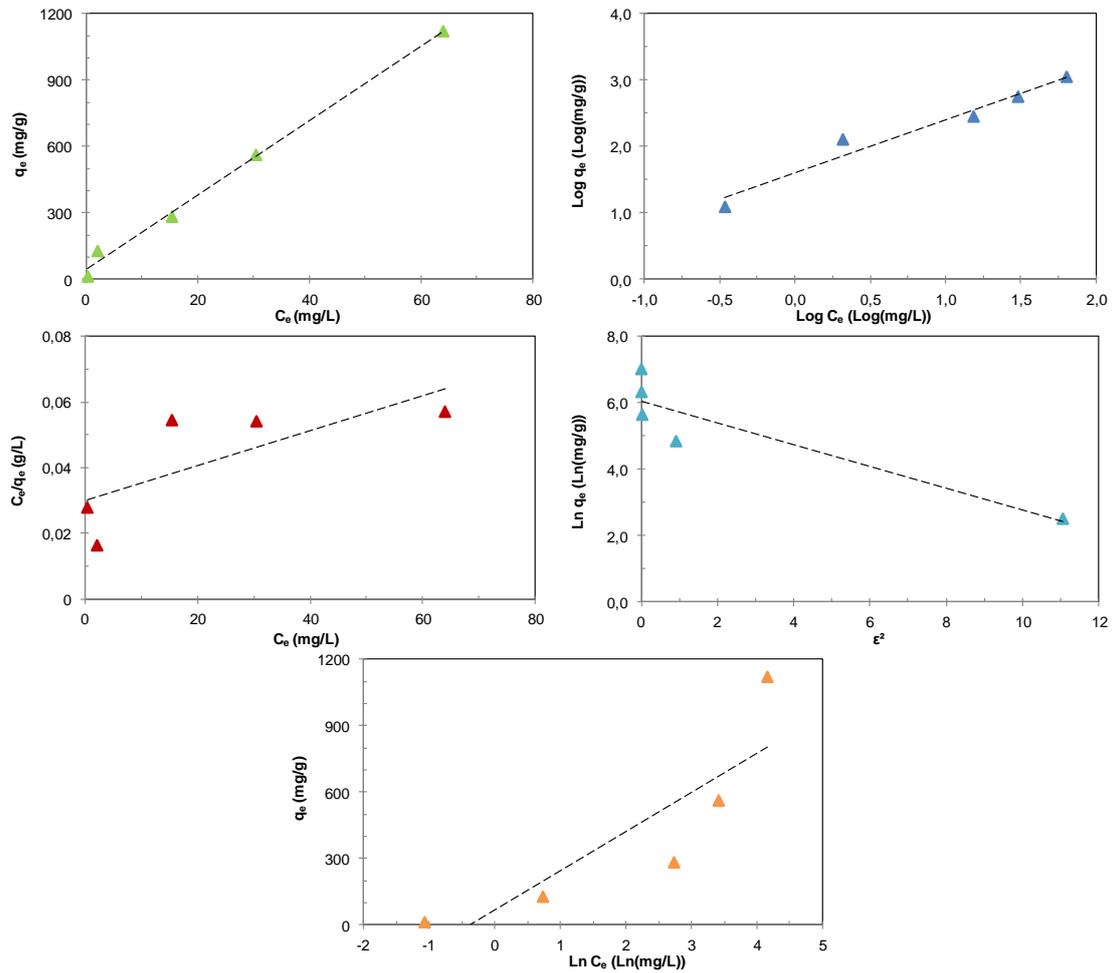


Figura 5.17: Modelos de isotermas para la remoción multiespecie con escoria a pH=10,5 UpH: a) Isoterma lineal, b) Isoterma de Freundlich, c) Isoterma de Langmuir, d) Isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R), e) Isoterma de Temkin.

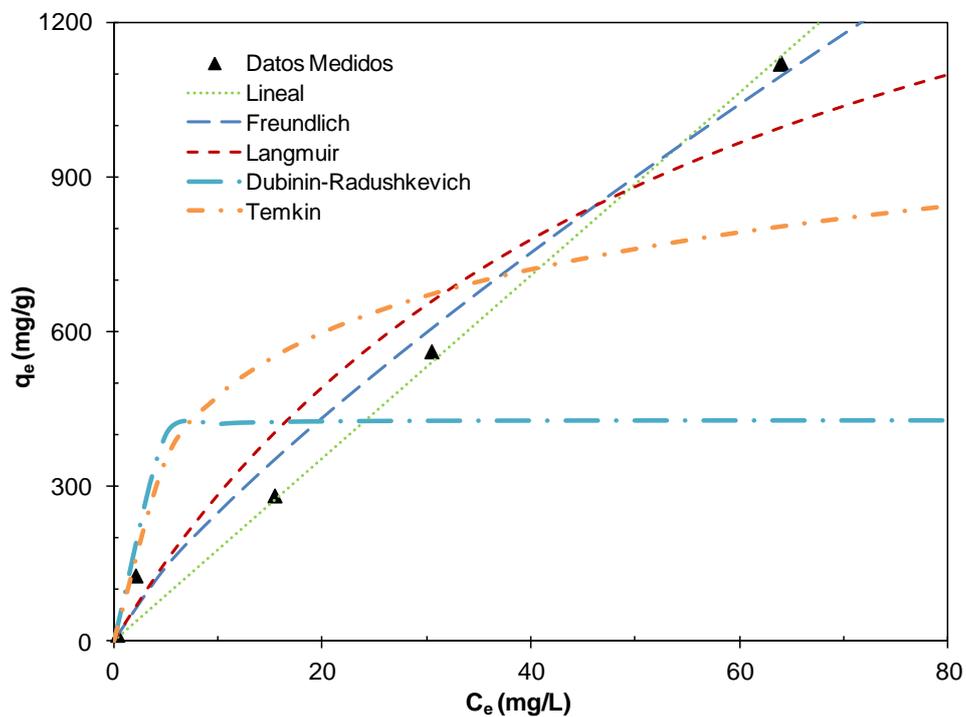


Figura 5.18: Modelos de isotermas para la remoción multiespecie con escoria a pH=10,5 UpH.

Tabla 5.1. Funciones de error para la adsorción de metales en bentonita a pH=10,5 UpH. En verde se indica el modelo de isoterma óptimo para cada función error, mientras que en rojo se señala el mayor valor de la FME, y por lo tanto el modelo de isoterma seleccionado.

		Lineal	Freundlich	Langmuir	D-R	Temkin
Cadmio	R ² (lineal)	0,954	0,972	0,117	0,876	0,461
	SEC	110763	318409	228173	843015	596504
	HYBRID	-0,107	-10,43	1,713	-1492	948,5
	ERP	42,42	32,22	46,19	935,8	715,5
	SEA	602,6	850,5	719,1	1537	1447
	DEPM	32,48	22,52	48,88	64967	33621
	r _s	-8306	-23880	-17112	-63225	-44737
	S _{ER}	0,551	0,349	0,621	806,2	214,3
	χ ²	201,5	331,4	303,8	7999	5251
	FME	7,551	6,336	4,243	-12,649	-5,481
Cobre	R ² (lineal)	0,978	0,926	0,146	0,703	0,464
	SEC	52838	431054	151052	1262114	674150
	HYBRID	15,71	-26,24	2,825	-1486	767,6
	ERP	42,30	56,51	49,77	941,7	801,9
	SEA	343,6	1038	627,8	1917	1549
	DEPM	39,81	71,65	69,63	55909	33977
	r _s	-3962	-32328	-11328	-94658	-50560
	S _{ER}	0,489	1,159	0,811	740,1	242,9
	χ ²	172,9	506,5	341,2	11806	9082
	FME	8,228	5,835	5,223	-13,768	-5,519
Plomo	R ² (lineal)	0,693	0,925	0,974	0,835	0,745
	SEC	17934	5004	3431	15287	6121
	HYBRID	79,78	-13,47	15,50	-32,32	244,6
	ERP	75,21	41,27	60,31	62,10	245,9
	SEA	259,8	145,0	105,1	233,5	152,6
	DEPM	76,27	30,04	98,63	92,17	3653
	r _s	-716,3	-199,2	-136,3	-610,5	-243,9
	S _{ER}	0,241	0,534	1,076	1,521	26,86
	χ ²	178,4	56,00	95,14	166,2	396,3
	FME	-1,005	5,652	5,879	1,139	-11,665
Multiespecie	R ² (lineal)	0,995	0,959	0,567	0,834	0,734
	SEC	8982	10452	3481207	667719	207979
	HYBRID	31,76	-7,483	-508,9	-792,8	318,6
	ERP	25,96	23,04	308,4	510,0	259,2
	SEA	142,3	197,8	3412	1516	901,7
	DEPM	19,03	13,19	3770	16294	4061
	r _s	-672,6	-782,9	-261090	-50078	-15597
	S _{ER}	0,110	0,191	63,70	215,4	26,47
	χ ²	68,58	47,32	17697	7070	1889
	FME	8,605	8,454	-12,126	-7,530	2,597

5.4. Conclusiones

En este Capítulo se presentan los resultados en los análisis de remoción de cadmio, cobre y plomo con una escoria siderúrgica. Se analizó la cinética y la capacidad de remoción del proceso, asimilándolo a modelos de adsorción. Las principales conclusiones obtenidas se resumen de la siguiente manera:

- La fracción fina (75 μm - 150 μm) de la escoria siderúrgica estudiada presenta una carga variable en el rango de pH analizado, encontrándose su punto de carga cero cercano a 7,8 UpH. Si bien la escoria fue parcialmente molida previo a su separación por tamaño, la restricción provocada por la técnica de análisis (ZetaMeter) puede limitar los resultados obtenidos a la fracción analizada.

- El pH de la solución resulta fundamental en la remoción de metales en solución, no sólo por la carga que le confiere a las partículas sólidas que pueden adsorber los iones, sino por la formación de especies insolubles de estos metales. El cadmio, el cobre y el plomo ven reducida su solubilidad a partir de valores de pH superiores a 7, 6 y 7, respectivamente. Cuando estos metales fueron tratados conjuntamente, el cadmio se mantuvo en solución hasta pH=8, mientras que el cobre no sufrió modificaciones y el plomo precipitó casi completamente a pH=6.

- La remoción del cadmio y el cobre resulta independiente de si estos elementos son tratados en forma individual o en conjunto, mientras que la remoción de plomo se ve aumentada con el tratamiento de los metales en conjunto, acusando un sinergismo en la remediación de este metal.

- En relación a la cinética, las remociones alcanzaron un valor constante entre los 5 minutos y las 4 horas de ensayo según el metal tratado, aumentando este tiempo desde el cadmio, al plomo y finalmente al cobre. En todos los casos la remoción está fuertemente relacionada con el aumento del pH de la solución y se encuentra determinada por un modelo cinético de pseudo-segundo orden.

- El proceso de remediación puede ser comparado con los distintos mecanismos de sorción, los cuales difieren para cada metal y tratamiento. En el caso del cadmio y el cobre, puede reconocerse un comportamiento del tipo lineal, con una capacidad infinita del sustrato para remover los iones en solución, mientras que para el plomo se sigue un comportamiento del tipo de Langmuir con una capacidad finita. Las contribuciones del cobre y el cadmio, incrementadas por las mayores remociones de

estos metales en el tratamiento conjunto, le confieren a la mezcla de metales un comportamiento lineal, aunque bastante cercano al comportamiento intermedio del tipo de Freundlich.

- Si bien el comportamiento de los metales pesados analizados puede asimilarse a distintos modelos cinéticos y de remediación, en determinados rangos de pH y concentración, el comportamiento real debe estudiarse en sistemas de flujo que representen de una manera más fidedigna las condiciones naturales de la barrera. Este análisis se presenta en el Capítulo 7.

Capítulo 6

Influencia de la actividad bacteriana en la conductividad hidráulica a largo plazo

6.1. Introducción

La conductividad hidráulica es el principal parámetro a evaluar en el diseño de barreras de baja permeabilidad. Las barreras geológicas de limo-arcilla suelen alcanzar valores de conductividad hidráulica lo suficientemente bajos como para poder ser utilizadas en rellenos sanitarios ($k < 10^{-7}$ cm/s) (Manassero *et al.*, 2000; Nieva y Francisca, 2007; GPO, 2014). Sin embargo, las mezclas ensayadas en laboratorio difieren en gran medida a las compactadas *in situ*, el tiempo evaluado no se condice con el tiempo de operación del relleno sanitario, y la mezcla limo-arcilla-lixiviado suele ser considerada inerte (McNeal y Coleman, 1966; Beaven *et al.*, 2008). Por otro lado, las condiciones reales de operación de un relleno sanitario indican que las condiciones de mezclado del limo-arcilla son heterogéneas, así como también la humectación de la mezcla y la compactación.

Adicionalmente, existen parámetros que no son tenidos en cuenta en el diseño de los sistemas de barrera. El tiempo de operación, por su parte, suele ser de varias décadas, permitiendo el desarrollo de reacciones químicas y físicas que afectan la barrera (e.g. disolución del mineral, hinchamiento, contracción y agrietamiento por secado) (Hamdi y Srasra, 2012; Wang *et al.*, 2013). Otro ejemplo de fundamental importancia es la elevada carga microbiológica y de nutrientes que presenta el lixiviado, lo que le permite modificar las características del medio poroso e influir activamente en la remoción de contaminantes del lixiviado (Thullner, 2010; Li *et al.*, 2013).

Si bien estos y otros aspectos relacionados con el desempeño de las barreras de contención han sido analizados previamente por distintos autores, en la mayoría de los casos se han encontrado análisis parciales del proceso. Así, Turan y Ergun (2009) y Ruiz *et al.* (2012) estudian la capacidad de la arcilla de retener contaminantes por adsorción en un sistema de flujo pero utilizando una solución metálica o un lixiviado

sintético simplificado en lugar de un lixiviado natural, mientras que Nieva y Francisca (2007) analizaron la dosificación óptima en un sistema loess-bentonita para lograr una conductividad hidráulica adecuada pero utilizando agua como fluido permeante. Avanzando en estos aspectos, Razakamanantsoa *et al.* (2012) y Rosin-Paumier y Touze-Foltz (2012) utilizaron un lixiviado natural pero durante un corto período de tiempo (tres días y una hora, respectivamente), mientras que Scalia *et al.* (2014) presentaron resultados de ensayos de larga duración (más de dos años) pero sin considerar la actividad bacteriana. Finalmente, en relación a este último parámetro, se han realizado distintos estudios relacionados con la biocolmatación de medios porosos (Brovelli *et al.*, 2009; Seifert y Engesgaard, 2012), pero sin analizar la influencia de la granulometría o el tipo de solución permeante.

Resulta entonces de gran importancia realizar un estudio multidisciplinar, que contemple parámetros físicos como la granulometría y la composición de la barrera, parámetros químicos como la composición del fluido permeante, biológicos como el desarrollo de microorganismos en el suelo. Es fundamental también contemplar la variación temporal y permitir que el estudio se desarrolle durante un largo plazo, con el fin de simular en la mayor medida las condiciones reales en la barrera de un relleno sanitario.

A fin de satisfacer esta necesidad, en el presente Capítulo se presentan los resultados de ensayos de conductividad hidráulica a largo plazo, en mezclas de limo-arcilla permeadas con diferentes fluidos. Se evalúa la influencia del contenido de arcilla en las muestras, la fuerza iónica del líquido permeante, la temperatura y el tiempo de ensayo y, fundamentalmente, la capacidad de promover el desarrollo bacteriano dentro del suelo. Adicionalmente, se presentan los resultados de ensayos edométricos realizados a mezclas de limo-bentonita compactadas y permeadas con distintos fluidos, con el objeto de evaluar potenciales cambios en las propiedades mecánicas del suelo.

Los resultados obtenidos se estudian mediante técnicas de análisis multivariado de manera de caracterizar los aportes de cada variable en la conductividad hidráulica final, mientras que el efecto del desarrollo bacteriano se evalúa mediante distintos modelos de colonización bacteriana.

6.2. Resultados experimentales

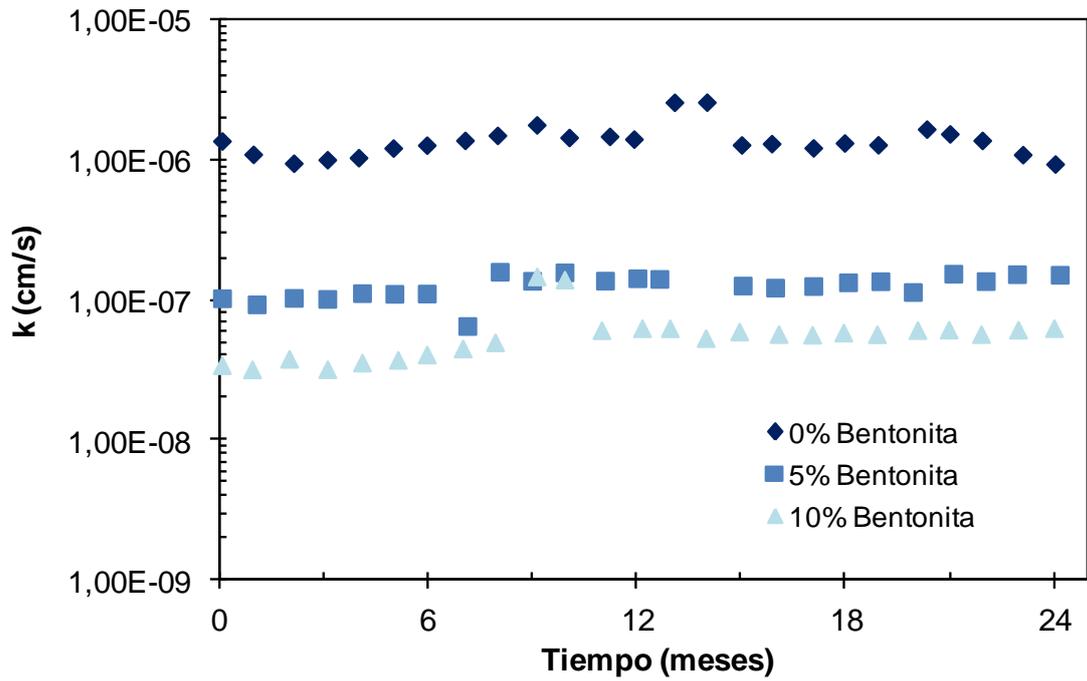
Los siguientes apartados presentan los resultados obtenidos en los ensayos de permeado y mecánicos realizados a las muestras de limo y las mezclas de limo con distintos contenidos de bentonita. El apartado 6.2.1 presenta la conductividad hidráulica a largo plazo de muestras compactadas y permeadas con agua destilada (AD), utilizadas como referencia, mientras que en el apartado 6.2.2 se presentan los resultados de las muestras ensayadas con lixiviado natural o solución de nutrientes. Finalmente, en el punto 6.2.3 se presenta el comportamiento mecánico de las muestras ensayadas con distintos fluidos permeantes, analizadas mediante un ensayo edométrico.

6.2.1. Comportamiento hidráulico de muestras ensayadas con agua destilada

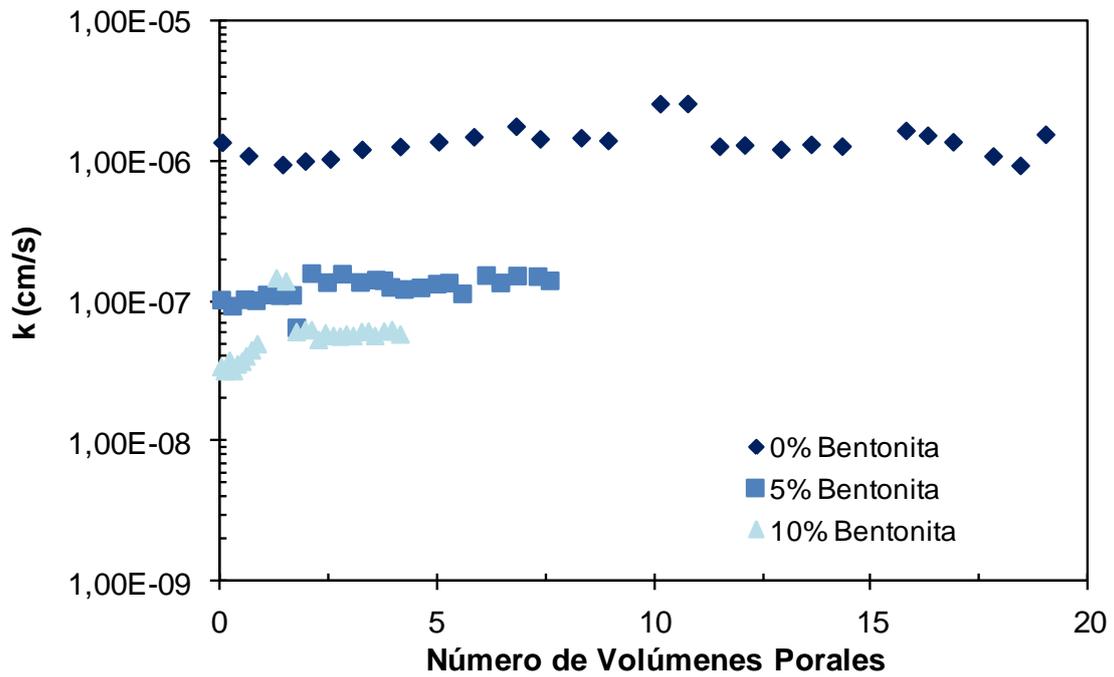
La Figura 6.1 muestra la influencia del tiempo de permeado y el número de volúmenes porales de líquido permeado en la conductividad hidráulica de limo, limo con 5% de bentonita y limo con 10% de bentonita. El volumen poral representa el volumen de vacíos en la celda (gas + líquido) y, consecuentemente, el volumen de líquido si la muestra se encuentra saturada.

La conductividad hidráulica de las mezclas de limo-bentonita no mostró una dependencia significativa con el tiempo, cuando fueron compactadas y permeadas con AD, pero evidenció una disminución importante con el aumento del contenido de bentonita

Según estos resultados, es necesario adicionar más del 5% de peso seco de bentonita en la mezcla para lograr una conductividad hidráulica $k < 10^{-7}$ cm/s, según lo exigen las reglamentaciones internacionales. Este aumento del 5% de bentonita disminuye en un 60% el volumen permeado a lo largo de los 25 meses de estudio, llegando la disminución a casi un 80% con la adición del 10% de esta arcilla. Este análisis, aun siendo el más ampliamente utilizado para el control de calidad de barreras de rellenos sanitarios, no tiene en cuenta las características químicas y microbiológicas del lixiviado, las cuales impactan de manera significativa en la conductividad hidráulica de las mezclas.



(a)



(b)

Figura 6.1: Influencia del contenido de bentonita en la conductividad hidráulica de las mezclas compactadas y permeadas con agua destilada. Influencia de (a) tiempo de permeado y (b) volúmenes porales permeados. Volumen poral promedio 397 cm^3 ($\pm 29 \text{ cm}^3$).

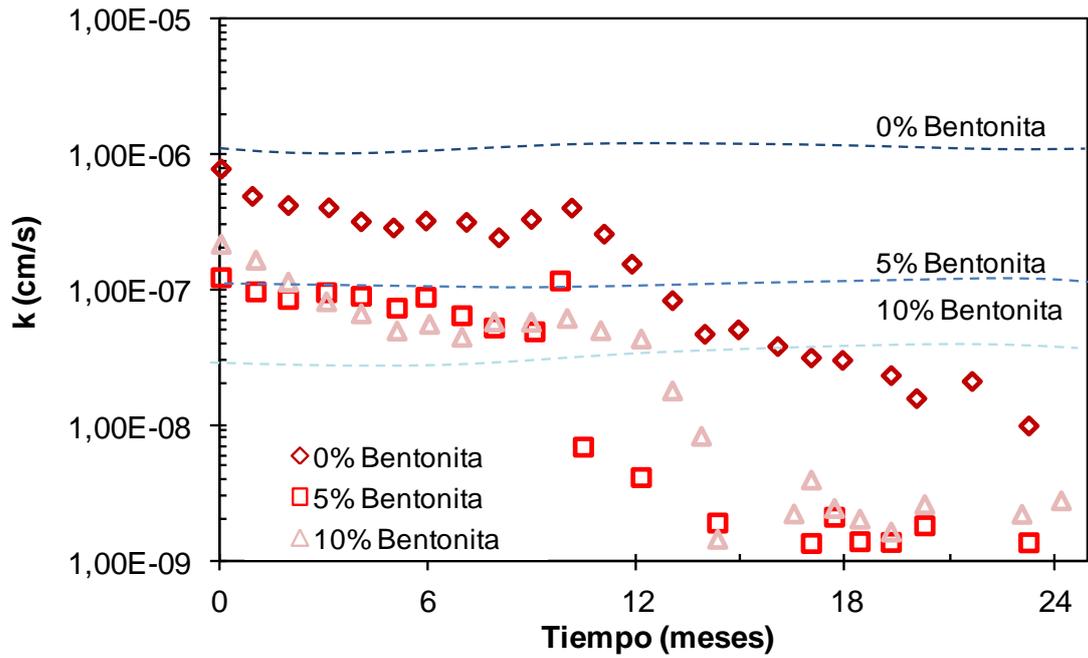
6.2.2. Comportamiento hidráulico de muestras ensayadas con lixiviado natural y solución de nutrientes

La Figura 6.2 presenta la evolución en el tiempo de la conductividad hidráulica de muestras de limo, limo + 5% bentonita y limo + 10% bentonita, permeados con lixiviado. En la Figura 6.2 (a) se muestran los valores registrados en función del tiempo, mientras que en la Figura 6.2 (b) se incluyen los volúmenes de líquido permeado, expresados como número de volúmenes porales.

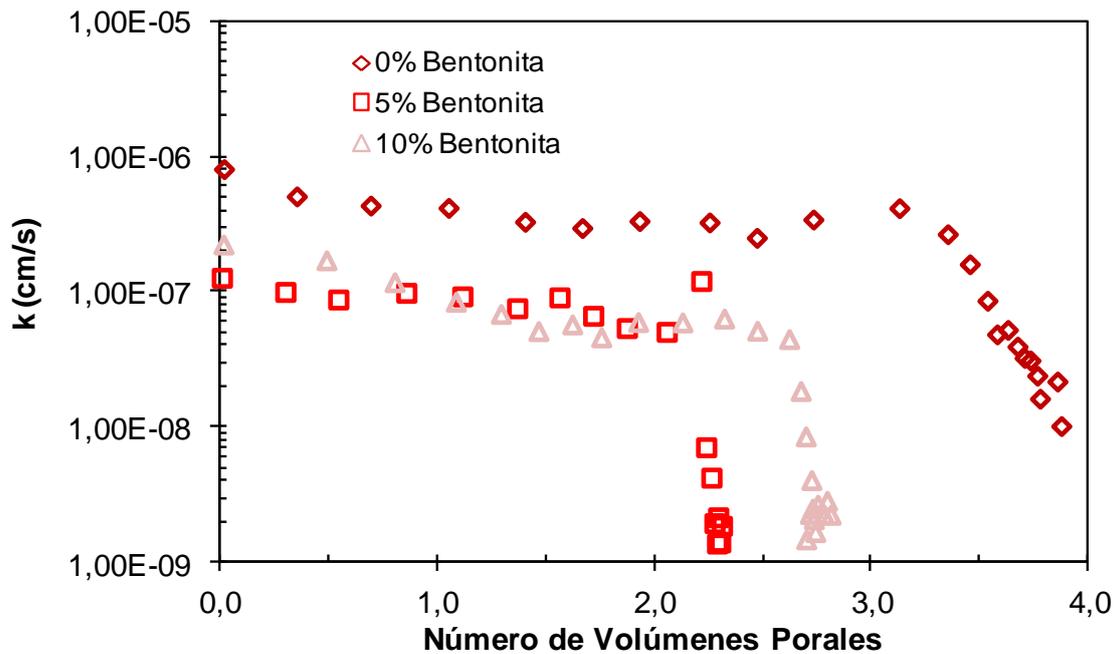
El permeado con lixiviado promueve interacciones físicas, químicas y microbiológicas dentro de las celdas que conllevan a diversos cambios en la conductividad hidráulica. Al inicio del ensayo las muestras con bentonita exhibieron una conductividad hidráulica mayor al ser permeadas con el lixiviado natural, aumentando este fenómeno con el aumento del contenido de esta arcilla. Sin embargo, el efecto más notorio del permeado con esta solución fue la disminución de la conductividad hidráulica transcurridos varios meses de ensayos.

Si bien no se puede encontrar una dependencia lineal entre el contenido de bentonita y el tiempo al cabo del cual se produce un descenso de k , es posible notar que dicho descenso se produce con anterioridad en las muestras que contienen bentonita. En la Figura 6.2 puede también observarse que la disminución de la conductividad hidráulica es más gradual en las muestras constituidas únicamente por loess, mientras que las que poseen bentonita incurren en un descenso brusco de este parámetro.

La influencia de la composición química del fluido permeante y de compactación se evaluó compactando y permeando las celdas con la Solución de Nutrientes (SN). La Figura 6.3 muestra la variación de k con el tiempo de permeado de las muestras de limo y limo con 5% y 10% de bentonita, compactadas y permeadas con SN. Estas muestras evidenciaron un aumento inicial en la conductividad hidráulica al ser comparadas con aquellas compactadas y permeadas con AD e igual contenido de bentonita. Sin embargo, el permeado con SN promovió una disminución de la conductividad hidráulica, aunque la misma se produjo de manera gradual para todos los contenidos de bentonita ensayados.



(a)



(b)

Figura 6.2: Influencia del contenido de bentonita en la conductividad hidráulica de las mezclas compactadas con agua destilada y permeadas con lixiviado natural. Variación (a) temporal y (b) según la cantidad de volúmenes porales permeados. Volumen poral promedio 397 cm^3 ($\pm 29 \text{ cm}^3$). En líneas de trazos se muestran las variaciones temporales para muestras compactadas y permeadas con AD y distintos porcentajes de bentonita.

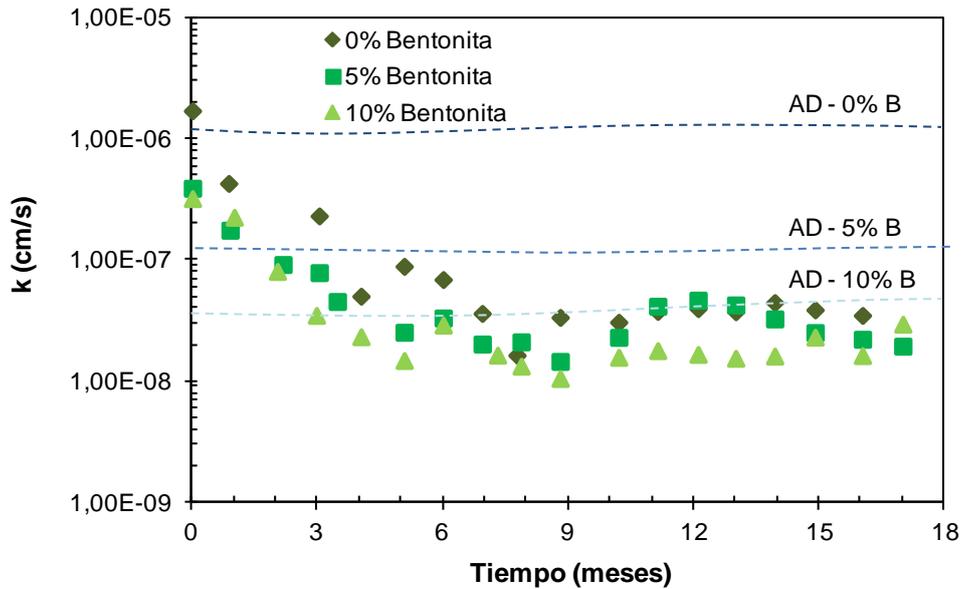


Figura 6.3: Influencia del tiempo en la conductividad hidráulica de las mezclas de limo con distintos porcentajes de bentonita, compactadas y permeadas con la solución de nutrientes. En líneas de trazos se muestran las variaciones temporales para muestras con distintos porcentajes de bentonita, compactadas y permeadas con AD.

Similares tendencias fueron obtenidas en múltiples muestras ensayadas con LN y SN. En la Figura 6.4 se presenta la variación temporal de la conductividad hidráulica de muestras de limo, limo + 5% bentonita y limo + 10% bentonita, compactadas con SN y permeadas con LN. Las muestras compactadas con SN (Figura 6.4) mostraron una disminución mucho más rápida que las muestras compactadas con AD (Figura 6.2), de manera similar a lo ocurrido cuando el fluido permeante fue la SN. Por otro lado, las muestras compactadas con SN y distintos contenidos de bentonita no presentaron una variación significativa en su conductividad hidráulica final, llegando todas a valor cercanos a 10^{-8} cm/s, lo que indica una reducción de dos órdenes de magnitud.

La Figura 6.5 presenta la conductividad hidráulica de muestras de limo y mezclas de limo con 5% y 10% de bentonita, a las que se les adicionó 10% de zeolita, compactadas con SN y permeadas con LN. El contenido de zeolita en las mezclas de loess-bentonita tuvo baja influencia en la conductividad hidráulica de los suelos compactados. En estas muestras, el contenido de bentonita sólo resulta relevante durante el primer período de permeado, pero la conductividad hidráulica toma valores cercanos a 10^{-8} cm/s luego de 12 meses de ensayo para todos los contenidos de bentonita, siendo incluso en algunos casos superior a las muestras ensayadas sin zeolita (Figura 6.2). Puede notarse, sin embargo, que la conductividad hidráulica de las muestras con zeolita y bentonita resultó mayor en comparación de aquellas que sólo tenían bentonita, para las mismas condiciones de compactación y permeado.

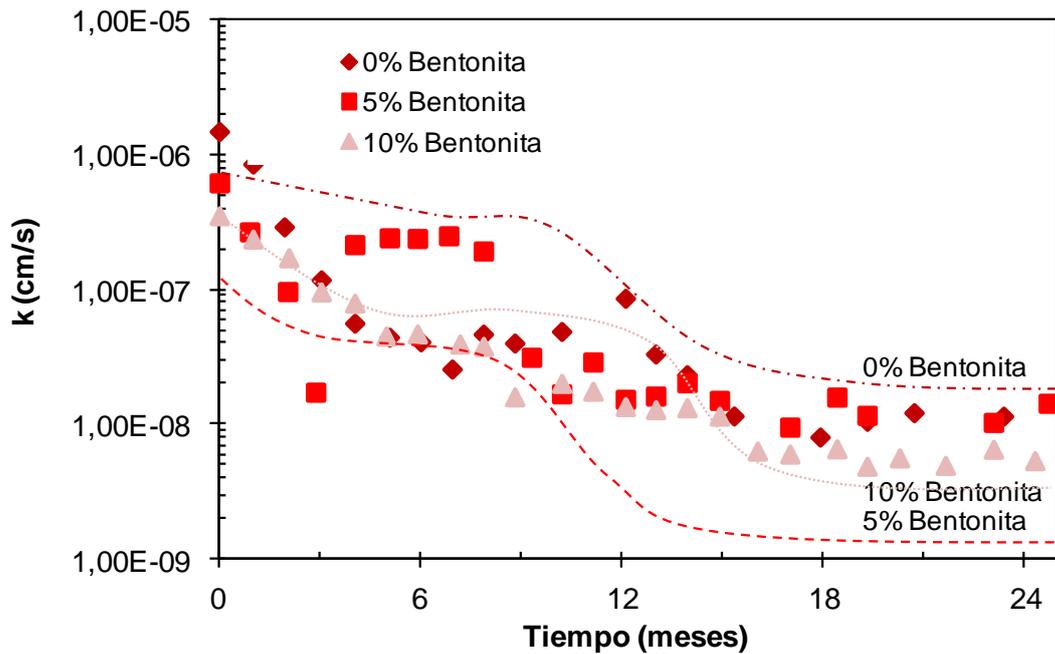


Figura 6.4: Influencia del tiempo en la conductividad hidráulica de las mezclas de limo con distintos porcentajes de bentonita, compactadas con SN y permeadas con lixiviado. En líneas de trazos se muestran las conductividades hidráulicas de muestras compactadas con AD y permeadas con LN (Figura 6.2).

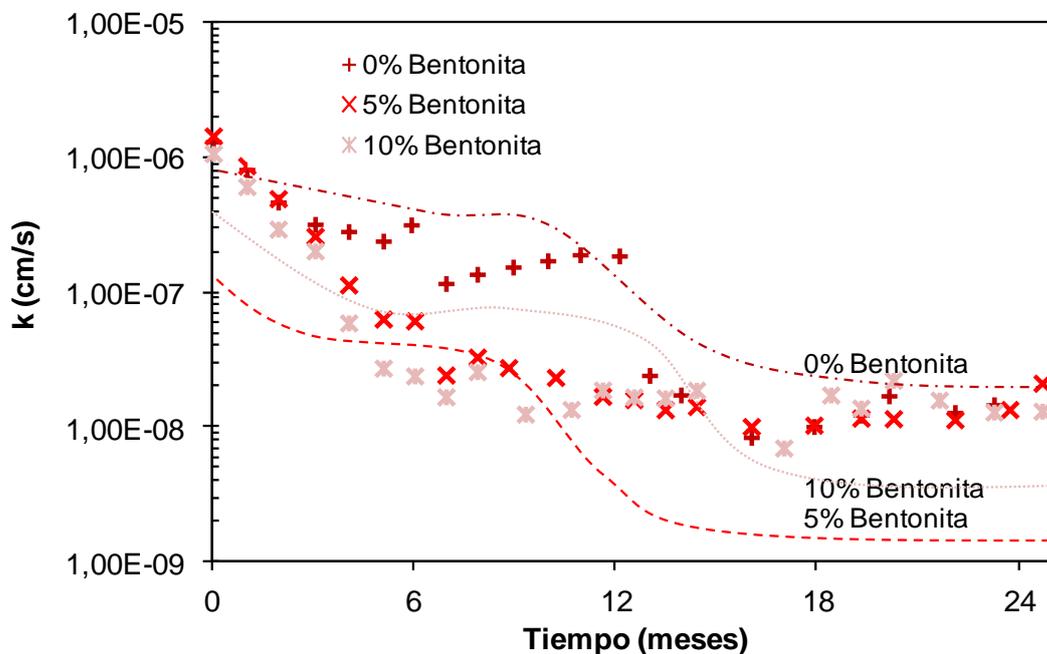
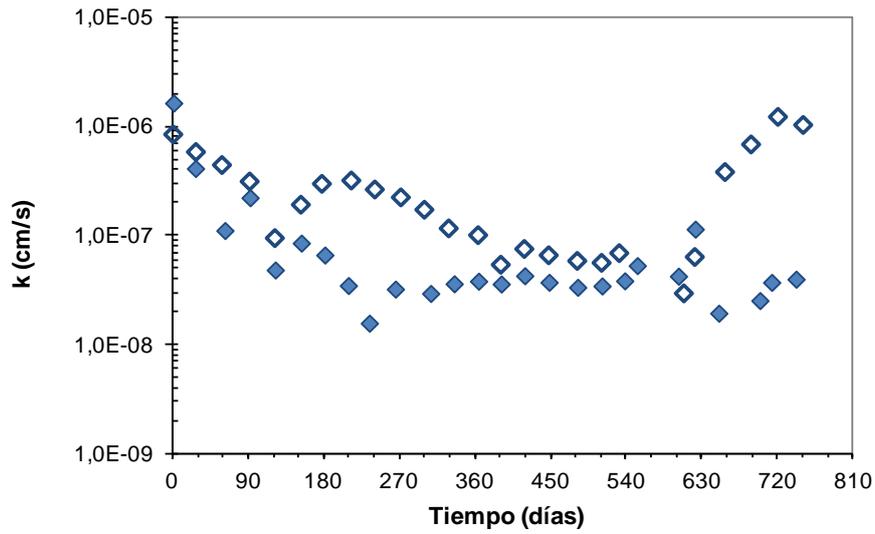


Figura 6.5: Influencia del tiempo en la conductividad hidráulica de las mezclas de limo con 10% de zeolita y distintos porcentajes de bentonita, compactadas con AD y permeadas con lixiviado natural. En líneas de trazos se muestran las conductividades hidráulicas de muestras con el mismo tratamiento pero sin zeolita (Figura 6.2).

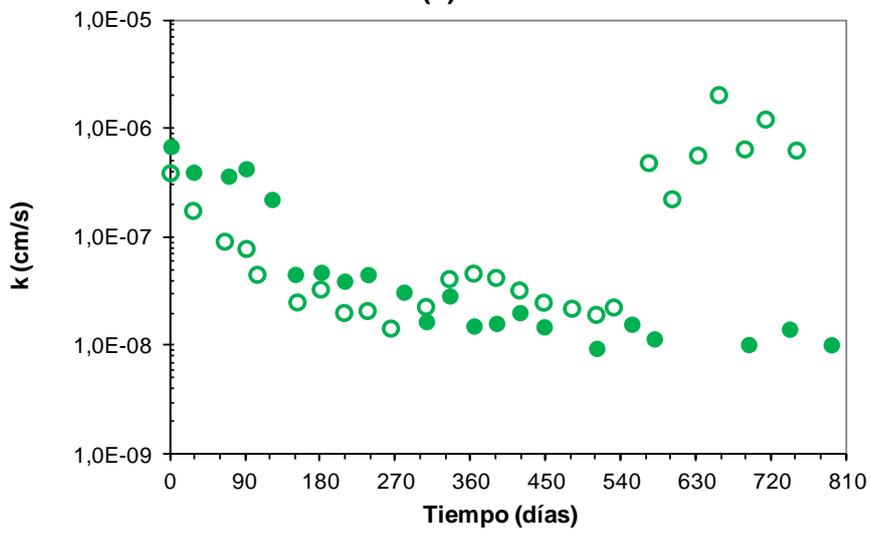
La Figura 6.6 muestra los resultados experimentales obtenidos en dos muestras idénticas preparadas con limo y 0%, 5% y 10% de bentonita y permeadas con solución de nutrientes. En uno de estos especímenes, identificado mediante símbolos vacíos, el fluido permeante fue cambiado luego de 18 meses por la solución de antibióticos. La solución de antibióticos tiene una composición química similar a la de nutrientes, las humedades de compactación estuvieron siempre entre 1 y 2 puntos porcentuales por arriba del óptimo y el método de compactación se mantuvo constante, por lo que se espera que no haya cambios mayores en la fábrica de la muestra. Sin embargo, debido a la acción antibiótica, se espera que se produzca la muerte celular y, eventualmente, la liberación de materia orgánica de la muestra. Como resultado, la conductividad hidráulica de estas muestras presenta un claro efecto rebote, alcanzado valores de k cercanos a los obtenidos durante los primeros 30 días de permeado, obteniéndose valores similares de k_0 (inicial) y k_f (final). El cambio en la concentración iónica entre SN y SA es despreciable, por lo que los cambios en las conductividades hidráulicas medidas pueden ser atribuidos a cambios en la biomasa.

El permeado con la solución de antibióticos permite señalar dos resultados relevantes: por un lado el aumento de la conductividad hidráulica se produce con una velocidad mucho mayor a la velocidad con la que ésta disminuyó inicialmente; mientras que por otro lado podemos observar que las muestras exhibieron valores de k incluso superiores a aquellas muestras compactadas y permeadas con AD, para un mismo contenido de arcilla.

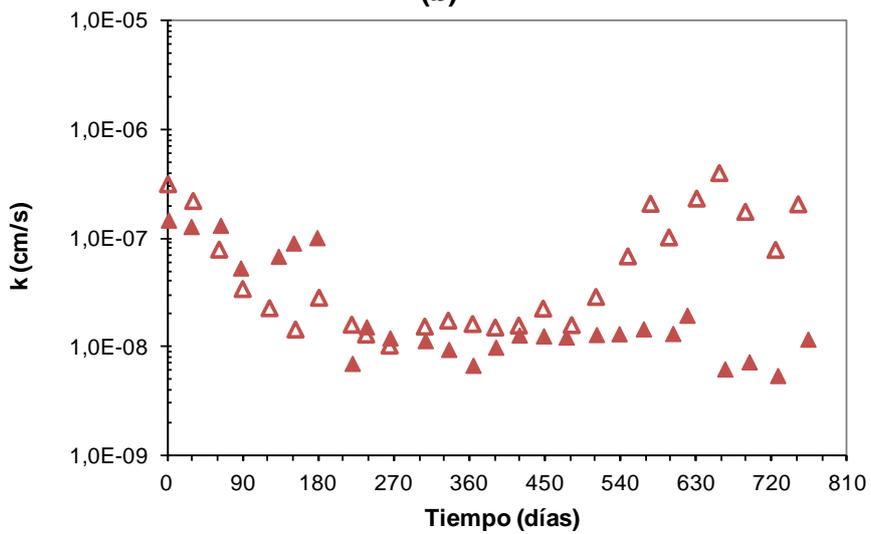
Finalmente, la influencia conjunta del contenido de bentonita, de los fluidos de compactación y permeado y del tiempo de ensayo se muestra en la Figura 6.7. Se observa que las muestras compactadas con SN tienen una mayor conductividad hidráulica inicial debido a que la elevada concentración iónica de la solución de nutrientes promueve una reducción de la doble capa difusa de las partículas de arcilla, lo que promueve un acercamiento entre estas y genera una estructura más floculada y permeable.. En este estado inicial es posible también identificar el impacto del contenido de bentonita, que disminuye k casi para todos los fluidos ensayados, excepto para la muestra compactada con AD y permeada con LN. En esta última muestra, el leve incremento de la conductividad hidráulica con el aumento de bentonita puede ser explicado debido a una humedad de compactación levemente inferior al resto y/o la variabilidad inherente de la conductividad hidráulica de los suelos compactados.



(a)



(b)



(c)

Figura 6.6: Conductividad hidráulica a largo plazo de muestras compactadas de limo-arcilla, permeadas con la solución de nutrientes, a) 0% bentonita, b) 5% bentonita y c) 10% bentonita. Los símbolos vacíos corresponden a las muestras que fueron inyectadas con la solución de antibióticos luego de 18 meses de permeado con la solución de nutrientes.

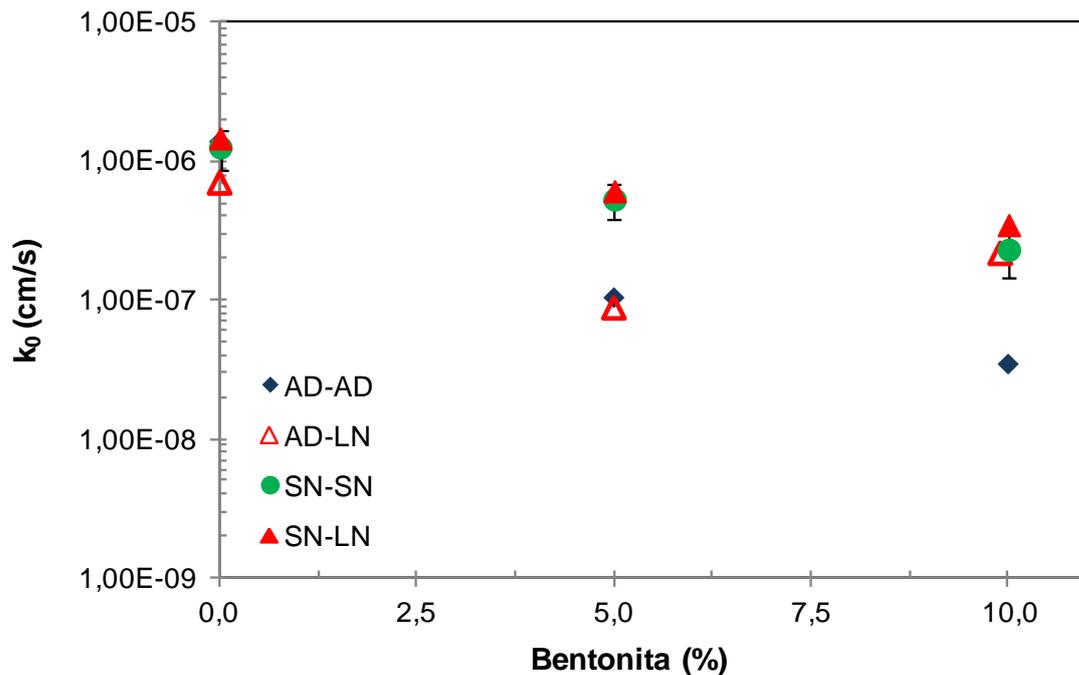


Figura 6.7: Influencia del contenido de bentonita y los fluidos de compactación y permeados en la conductividad hidráulica de barreras de baja permeabilidad. El valor de k graficado corresponde a al valor alcanzado luego de la primera semana de permeado.

6.2.3. Influencia del fluido permeante en el comportamiento mecánico

Si bien la conductividad hidráulica es el parámetro más analizado y es el único que se encuentra regulado en la construcción de *liners* de contención, la deformabilidad del material utilizado y su estabilidad en el largo plazo también deben tenerse en cuenta. La Figura 6.8 muestra los resultados de ensayos de compresión confinada en condiciones edométricas de muestras de limo con 0, 5 y 10% de bentonita, compactadas y permeadas con agua destilada (AD) y lixiviado natural (LN). Los intervalos de los saltos de carga se seleccionaron de manera arbitraria y definieron en 24 horas, con el fin de estandarizar el ensayo. Sin embargo, es importante resaltar que por trabajarse con muestras recompactadas, la consolidación primaria se alcanzó casi instantáneamente para todas las muestras (t_{90} se encontró entre los primeros 5 a 15 segundos del ensayo). Debido a esta rápida consolidación, no fue posible observar una tendencia entre las distintas muestras y los distintos fluidos permeantes utilizados.

De estos resultados puede observarse que las muestras permeadas con AD sufren una mayor deformación con el aumento de la bentonita, lo que puede asociarse con

una mayor relación de vacíos inicial y al acomodamiento de las partículas más finas con el aumento de la presión efectiva.

Como el criterio de ensayo fue la uniformidad en la energía de compactación, es de esperar distintas relaciones de vacío para suelos de distinta granulometría, sin embargo, el aspecto más relevante del análisis surge de la comparación de muestras similares, pero permeadas con distintos fluidos. En términos generales, las muestras con igual contenido de bentonita resultaron más deformables a bajas presiones cuando las mismas fueron permeadas con el lixiviado natural. Sin embargo, a elevadas presiones, la tendencia se revirtió, deformándose más aquellas muestras que fueron permeadas con agua destilada, frente a muestras idénticas permeadas con el lixiviado natural.

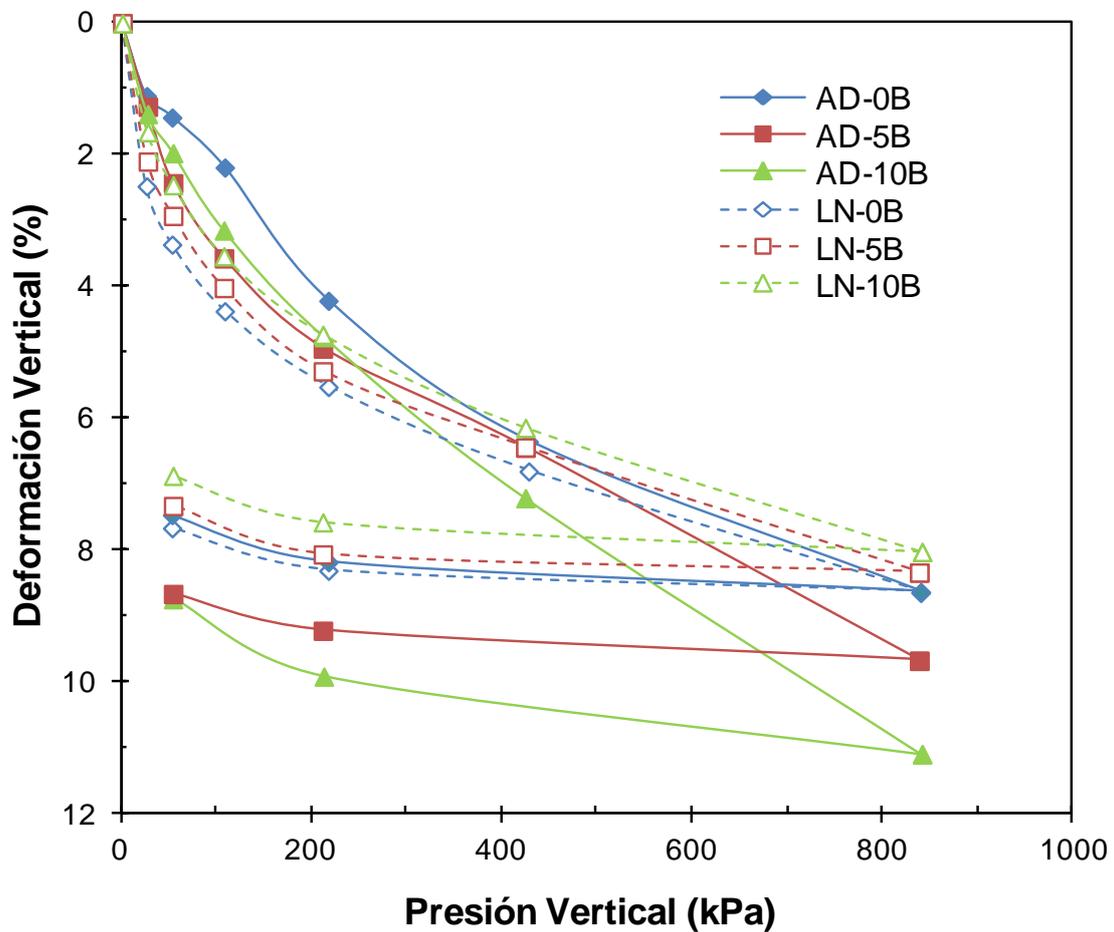


Figura 6.8: Curvas Tensión-Deformación para muestras de limo y limo con 5% y 10% de bentonita, compactadas y permeadas con agua destilada (AD) y lixiviado natural (LN).

6.3. Análisis

6.3.1. Posibles mecanismos de colmatación

Debido a las características físicas, químicas y biológicas de las sustancias permeantes se evaluaron dos de los posibles mecanismos de colmatación descritos anteriormente, la colmatación biológica propiamente dicha y la precipitación química de carbonato de calcio. Los cambios en la conductividad hidráulica relacionados con la precipitación de carbonatos y la biocolmatación se analizaron considerando la influencia de la reducción en la relación de vacíos, de acuerdo a la ecuación teórica de Kozeny-Carman, de la siguiente manera:

$$kr = \frac{k_f}{k_0} = \frac{1 + e_0}{1 + e_f} \left(\frac{e_f}{e_0} \right)^3 \quad 6.1$$

donde kr es la relación de conductividades hidráulicas, k_0 es la conductividad hidráulica inicial y k_f la conductividad hidráulica a largo plazo ($t > 1$ año), e_0 representa la relación de vacíos inicial y e_f la relación de vacíos final. Nótese que e_f incluye el efecto de la precipitación química y/o la biocolmatación, y que se asume que los cambios en las propiedades del líquido, la tortuosidad y la superficie específica durante el ensayo son insignificantes. Mayores detalles de la ecuación de Kozeny-Carman (Ec. 2.20) pueden encontrarse en el Apartado 2.4.2.

Las partículas de suelo que se encuentran completamente rodeadas por un biofilm pueden ser consideradas como partículas más grandes con menor superficie específica (la cual depende del tamaño de partículas según Santamarina *et al.*, 2001). Aún en esta situación, el cambio estimado en la superficie específica es menor a un orden de magnitud cuando el 99% de los poros ha sido cubierto por biomasa, según el modelo propuesto por Clement *et al.* (1996):

$$S_{S_R} = \frac{S_{S_f}}{S_{S_0}} = \left(\frac{1 + e_0}{1 + e_f} \right)^{2/3} \left(\frac{e_f}{e_0} \right)^{2/3} \quad 6.2$$

donde S_{S_R} es la relación de superficies específicas y S_{S_f} y S_{S_0} son las superficies específicas finales e iniciales, respectivamente. Además, este efecto cobra relevancia en el caso de partículas gruesas con tamaños de poros elevados, pero tiene una baja influencia en el caso de los suelos finos con tamaños porales pequeños. Debido a ello, los posibles cambios en la superficie específica producirían sólo cambios insignificantes en la conductividad hidráulica del suelo.

Mediante microscopía óptica fue posible confirmar la presencia de bacterias y levaduras en el líquido recolectado en los puertos de salida de las muestras ensayadas con LN y SN (Figura 6.9). Adicionalmente, la Figura 6.10 presenta imágenes obtenidas mediante SEM de las caras frescas de una celda permeada con LN. Puede observarse una fábrica más fusionada entre los granos gruesos del limo y las partículas de bentonita, y la presencia de exopolisacáridos (EPS) en forma de fibras en los poros del suelo, confirmando la actividad bacteriana. Por lo tanto se atribuyen a esta actividad bacteriana los cambios observados en la conductividad hidráulica con el tiempo de permeado mostrados desde la Figura 6.2 a la Figura 6.5.

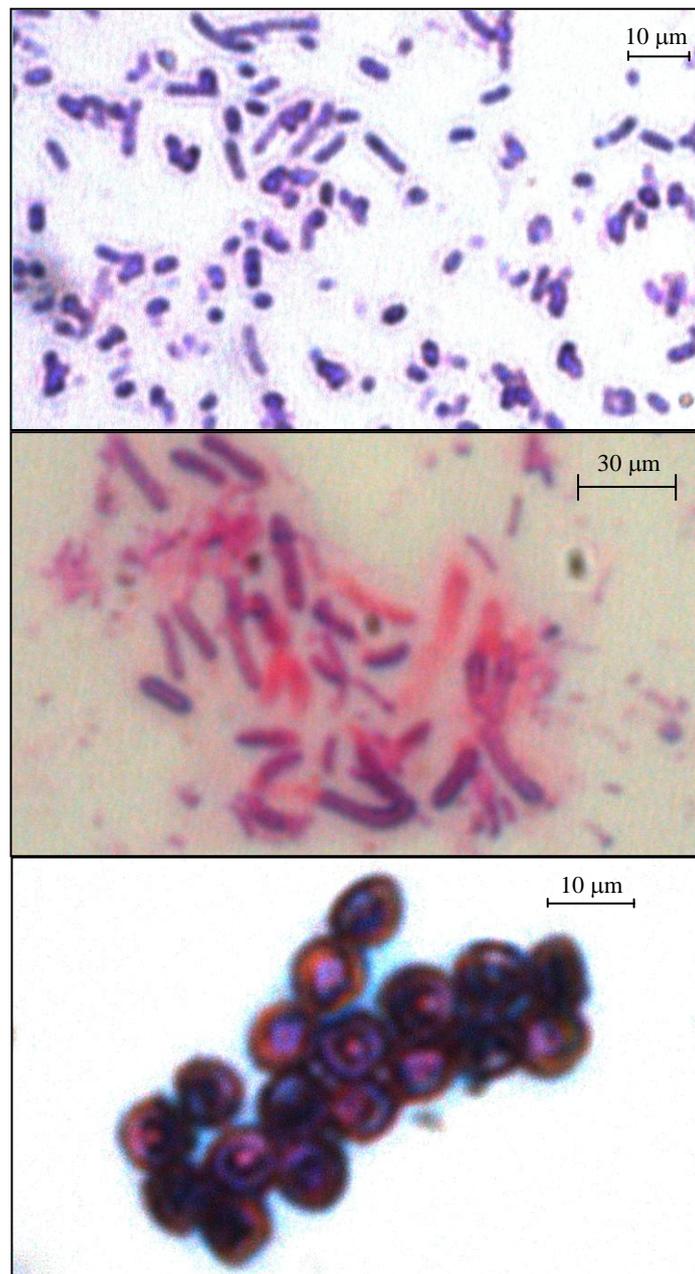
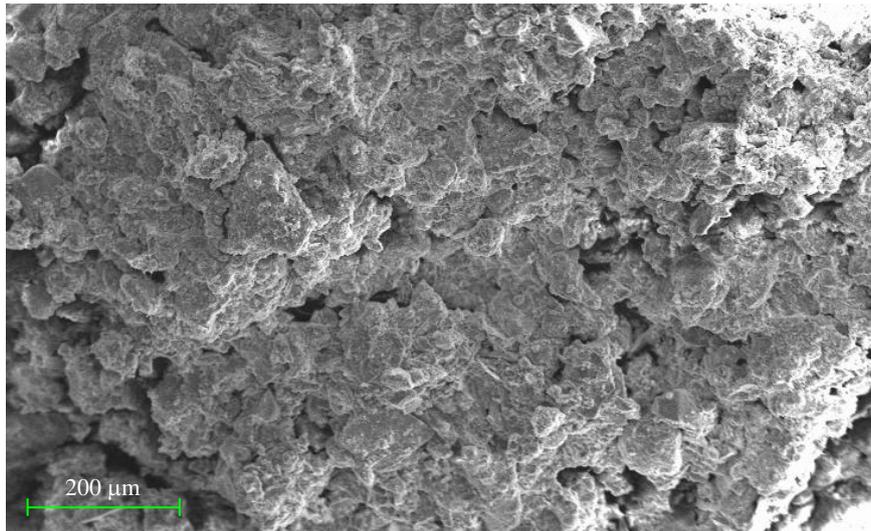
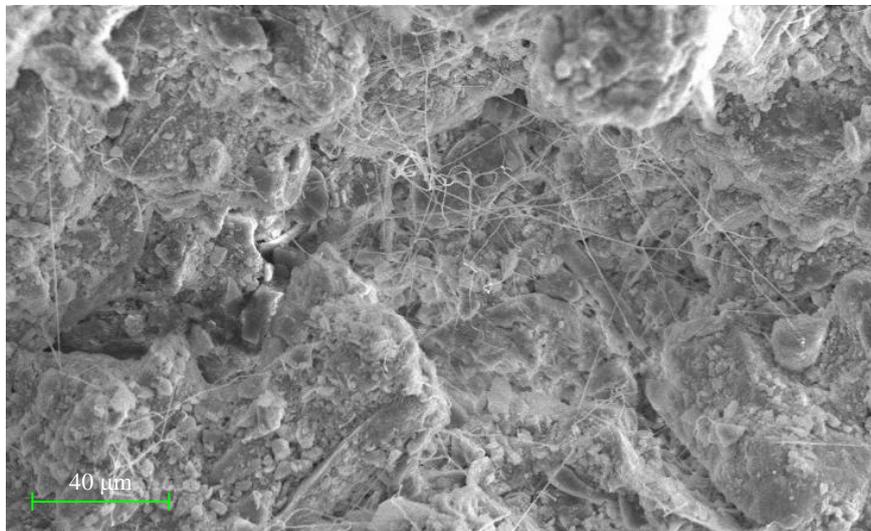


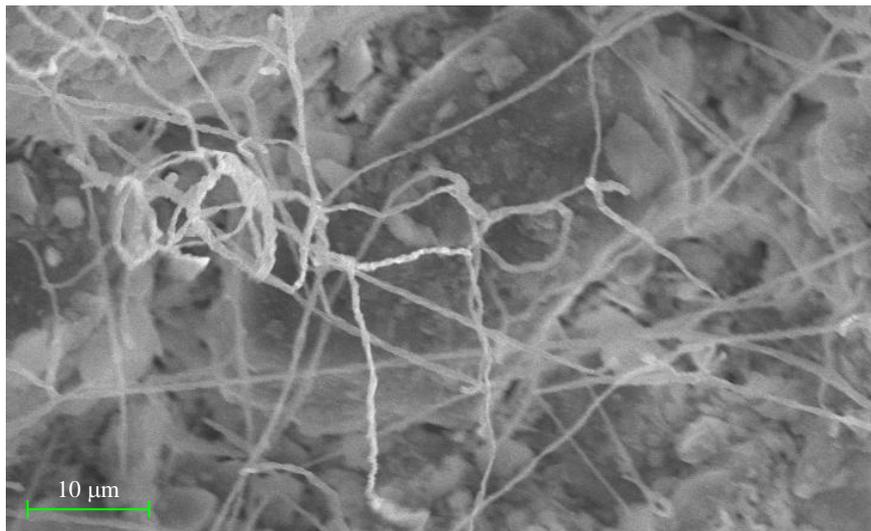
Figura 6.9: Microorganismos detectados en el líquido recolectado en los puertos de salida de las muestras ensayadas con SN y LN.



(a)



(b)



(c)

Figura 6.10: Microscopía electrónica de barrido de caras frescas de una celda permeada con LN a distinta magnificación. a) 100X, b) 500X y c) 2000X.

La Figura 6.11 muestra la curva de calibración de una celda para la determinación del contenido de carbonatos en suelo, siguiendo la metodología descrita en la norma ASTM D4373 (ASTM, 2007). El contenido de carbonatos natural de la mezcla parental fue de 33 mg/g (en peso de suelo seco), mientras que luego del permeado con LN se obtuvieron contenidos de carbonatos iguales a 39 y 38 mg/g en fracciones de la entrada y la salida de la muestra analizada, respectivamente. Esto indica que la precipitación de carbonato fue como máximo de 6 mg/g, y teniendo en cuenta la porosidad inicial media $n=Vv/V=0,42$ en un volumen de celda de 950 cm^3 , el porcentaje de carbonatos precipitados sólo permitiría reducir la porosidad en un 0,8%, lo que no permite explicar la disminución observada en la conductividad hidráulica.

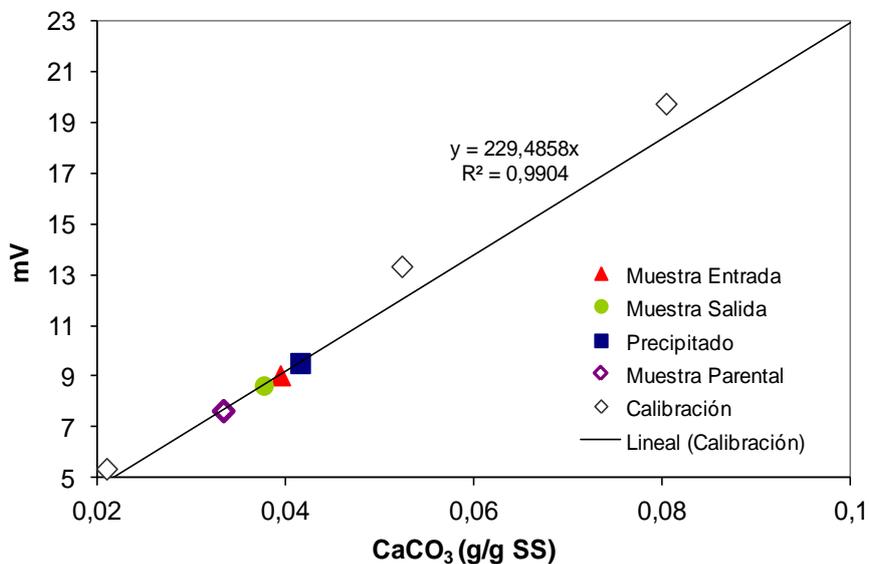


Figura 6.11: Contenido de carbonatos en las mezcla de limo-bentonita antes y después del permeado.

6.3.2. Influencia de la temperatura

Debido a la relevancia de la actividad bacteriana, resulta importante evaluar la influencia de la temperatura en la conductividad hidráulica. Como se definió en el Capítulo 2, la conductividad hidráulica depende de la viscosidad y la densidad del líquido, las cuales dependen a su vez de la temperatura. La variación de temperatura se logró sumergiendo las celdas en agua y manteniendo el medio a temperatura controlada de 20, 25, 30 y 35 °C. La relación de la conductividad hidráulica estimada a 20 °C puede calcularse a partir de los valores medidos a las distintas temperaturas, según la siguiente ecuación:

$$\frac{k_{(20)}}{k_{(T)}} = \frac{\rho_{(20)} \mu_{(T)}}{\rho_{(T)} \mu_{(20)}} \quad 6.3$$

Sin embargo, las variaciones de k debido a las variaciones de las densidades y viscosidades del agua para las temperatura de trabajo (20 °C – 35 °C) no supera el 40%. La influencia de la temperatura es aún insignificante para variaciones de temperaturas teóricas de entre 10 °C y 100 °C, donde la viscosidad y densidad apenas triplican el valor de la conductividad hidráulica a 20 °C.

Por otro lado, la temperatura podría modificar el comportamiento bacteriano dentro de la celda al inducir un mayor metabolismo bacteriano o inducir la muerte celular. Sin embargo, como se muestra en la Figura 6.12, el cambio a temperatura constante desde 20 °C a 35 °C no produjo alteraciones significativas en las celdas permeadas.

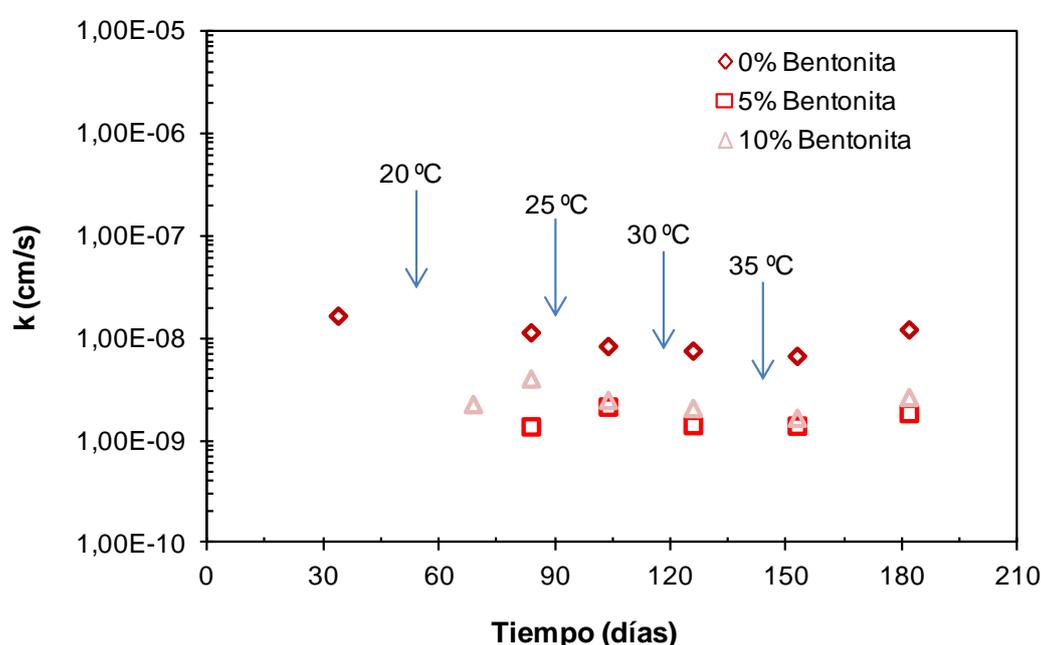


Figura 6.12: Variación de la conductividad hidráulica con la temperatura en muestras de limo-bentonita, permeadas con lixiviado natural.

6.3.3. Influencia de la porosidad de las muestras

En la Figura 6.13 se muestra la influencia de la porosidad inicial (n_0) de las mezclas compactadas de limo-bentonita-zeolita en el valor de kr obtenido luego de 24 meses de ensayo. Puede observarse que tanto la porosidad inicial (debido a su estrecho rango ensayado) como el contenido de arcillas (tanto bentonita como zeolita) tienen una influencia pequeña en kr para estas condiciones de compactación y permeado. El valor de kr se vuelve cercano a la unidad cuando el líquido permeado es AD, dado que $k_0 \approx k_f$ (Figura 6.1), o cuando el fluido permeante es cambiado de SN a SA; y su valor cae entre 10^{-2} y 10^{-1} para las muestras compactadas con SN y/o permeadas con SN y LN. Estos resultados confirman la importancia de las propiedades físicas, químicas y

microbiológicas de los líquidos en la conductividad hidráulica final esperada para *liners* de suelo compactados.

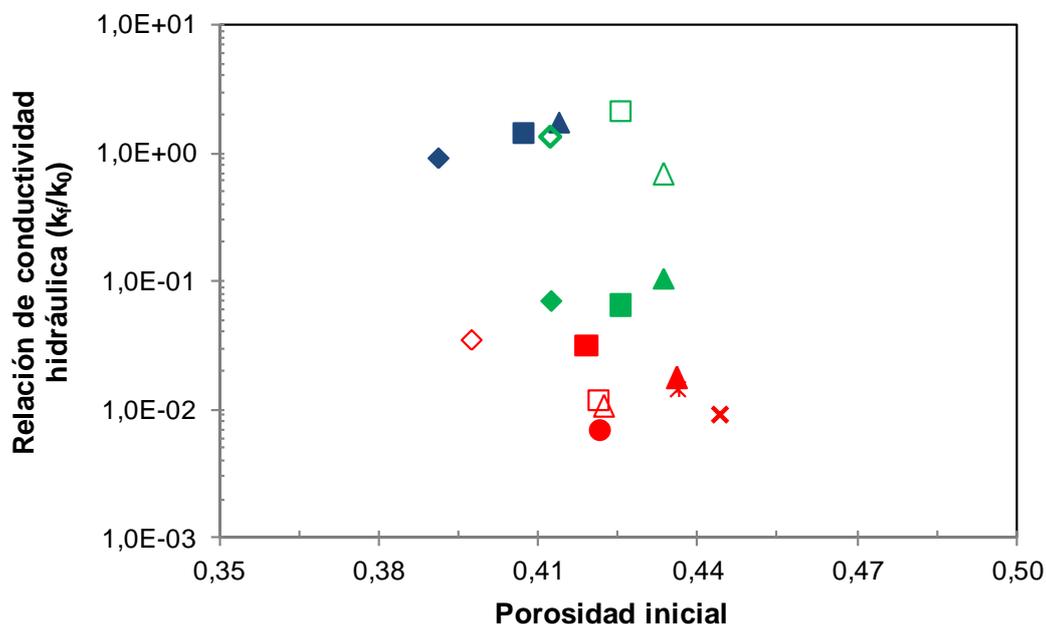


Figura 6.13: Influencia de la porosidad inicial en la conductividad hidráulica de las mezclas de limo con zeolita y bentonita. Símbolos azules: compactadas y permeadas con AD; Símbolos verdes: compactadas con SN y permeadas con SN (símbolos llenos) o SA (Símbolos vacíos); Símbolos rojos: compactadas con AD (símbolos vacíos y marcas) o SN (símbolos llenos) y permeadas con LN. Las marcas representan las muestras con 10% de zeolita; los diamantes y la cruz son muestras sin bentonita, cuadrados y equis con 5% de bentonita y triángulos y asterisco con 10% de bentonita.

6.3.4. Acoplamiento Biomecánico

En relación al comportamiento mecánico de las muestras, es posible analizar la variación en el módulo de compresibilidad volumétrica (mv) entre las muestras permeadas con agua destilada y lixiviado natural, según se define en la Ecuación (6.4).

$$mv = \Delta \varepsilon_v / \Delta \sigma'_v \quad 6.4$$

Luego, definiendo un nuevo parámetro como módulo de compresibilidad volumétrica relativo, mv_{rel} , como el cociente entre el módulo de las muestras permeadas con lixiviado (mv_{LN}) y el módulo de las muestras permeadas con agua destilada (mv_{AD}), es posible obtener la variación secante para cada salto de carga como se muestra en la Figura 6.14. De esta manera, valores de mv_{rel} mayores a la unidad indican un

ablandamiento con el permeado con lixiviado, mientras que valores menores a la unidad indican una rigidización.

$$mv_{rel} = mv_{LN} / mv_{AD} \quad 6.5$$

Del análisis a estos resultados es posible observar una zona en la cual el valor de mv es mayor para las muestras permeadas con lixiviado que con agua destilada ($mv_{rel} > 1$) y otra donde ocurre lo contrario ($mv_{rel} < 1$). Asimismo podemos notar que a determinadas presiones existe una transición entre el ablandamiento y la rigidización producida por el permeado con lixiviado, y dicha presión de transición disminuye con el aumento del contenido de bentonita.

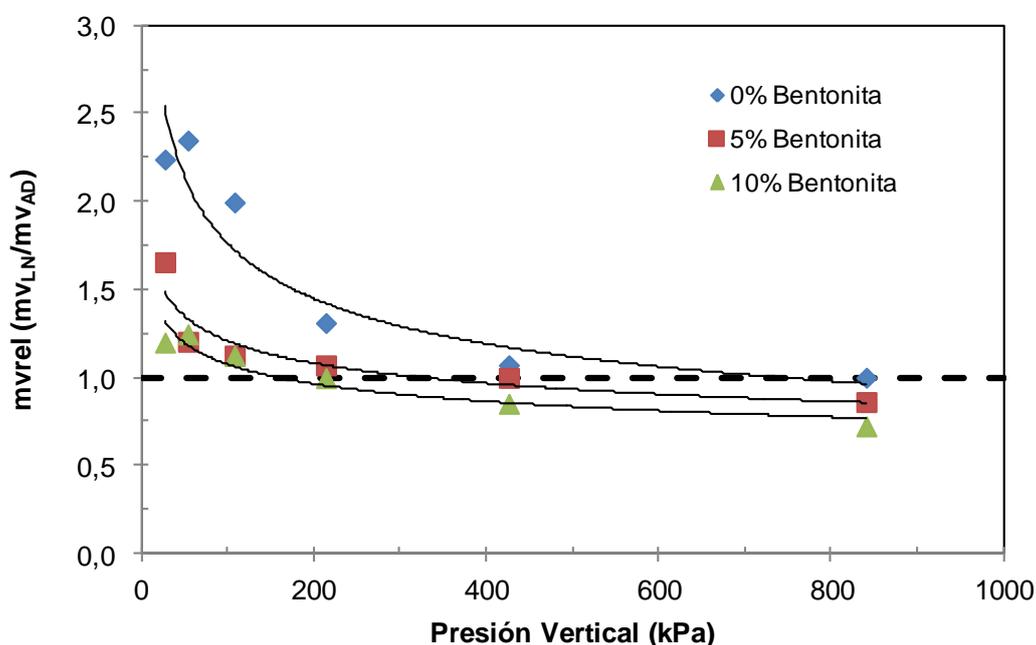


Figura 6.14: Variación del módulo de compresibilidad volumétrica relativo con la presión vertical para limo con distintos contenidos de bentonita. La relación de vacíos inicial de las muestras fue de 0,65 +/- 0,05.

Con los resultados de desarrollo microbiano presentados anteriormente, es posible atribuir el ablandamiento de las muestras, manifestado en el aumento del módulo de compresibilidad volumétrica relativo, a un proceso controlado por el desarrollo de biofilm debido a la colonización de microorganismos, lo que le otorga una lubricación a los sólidos presentes. Adicionalmente, podemos inferir que la rigidización de la fábrica es un proceso que se encuentra controlado por el número de contactos entre partículas (Santamarina *et al.*, 2001), considerando tanto las partículas del suelo como los precipitados biogenerados. Este proceso de rigidización, puede entonces atribuirse a fenómenos asociados relacionados con la actividad bacteriana, la precipitación de carbonatos y la generación de EPS (DeJong *et al.* 2010).

6.4. Discusión

Existen distintos mecanismos que influyen en la conductividad hidráulica de una muestra de suelo compactada. Al trabajar en todos los casos con muestras compactadas a contenidos de humedad mayores a los óptimos, podemos esperar que la fábrica del suelo sea dispersa, lo que le otorga a las muestras la menor conductividad hidráulica posible (Mitchell y Soga, 2005).

Si bien el efecto de la bentonita en la conductividad hidráulica se vuelve evidente para las muestras compactadas y permeadas con agua destilada y para el resto de las muestras en la etapa inicial de permeado, esto no es necesariamente cierto en el largo plazo. Más aun, si consideramos el aumento en la saturación inicial de entre 65% y 70% hasta los valores calculados cercanos al 100%, debemos considerar que más poros se encuentran participando en el flujo, pero este efecto también se desprecia en función del resultado global.

De la misma manera, en el largo plazo tampoco queda evidenciada la disminución en el espesor de la doble capa difusa de muestras con arcillas provocada por la diferencia en las fuerzas iónicas de los fluidos permeantes, lo que si puede observarse al inicio del permeado. Finalmente, el posible reemplazo del sodio de la bentonita por los cationes de mayor carga contenidos en el lixiviado debería también disminuir el espesor de la doble capa y aumentar la conductividad hidráulica (Schmitz, 2006). Su efecto también es depreciable debido a que se lo considera relevante sólo en el caso de suelos con elevada porosidad o recientemente compactados (Mitchell y Soga, 2005). Por lo tanto, son otros los mecanismos que gobiernan el comportamiento de las barreras en el largo plazo.

Si bien es cierto que existen otros procesos que afectan la conductividad hidráulica de muestras de suelo compactado, como ser el comportamiento no newtoniano del fluido o la migración de partículas (Mitchell *et al.*, 1965), la utilización de soluciones diluidas y la ausencia de partículas finas en los fluidos recolectados en los puertos de salida de las celdas, indicarían un bajo aporte de estos efectos.

Por el contrario, la presencia de nutrientes (carbono, nitrógeno y fósforo) en la solución de nutrientes y en el lixiviado proveniente del relleno sanitario fue responsable de la formación y estimulación del crecimiento de levaduras y colonias bacterianas que bloquearon parcialmente los poros del suelo (Rebata-Landa y Santamarina, 2006), lo cual pudo ser confirmado mediante SEM. Según esto, la disminución de k debida a la

bioactividad puede relacionarse a la presencia de biofilms y a los distintos mecanismos asociados de biooclusión controlados por el tamaño relativo de los microorganismos respecto a los tamaños de los poros y los canales de flujo.

La hipótesis previa puede ser analizada mediante varios modelos teóricos y empíricos existente, que pueden usarse para estimar la influencia de los microorganismos en la disminución de k , los cuales se presentan en la Tabla 6.1. Estos modelos consideran diferentes mecanismos que afectan la conductividad hidráulica, los cuales se asocian con la presencia de un crecimiento uniforme de *biofilm* (Vandevivere, 1995; Seki y Miyasaki, 2001; Thullner *et al.*, 2002), mecanismos de oclusión por agregados celulares (Ives y Pienvichitr, 1965; Clement *et al.*, 1996) y el desarrollo de colonias aisladas sobre las partículas de suelo (Thullner *et al.*, 2002).

Tabla 6.1: Influencia de los cambios del volumen poral en la conductividad hidráulica.

Factor de influencia	Ecuación	Referencias
Volumen ocupado por colonias o coloides (células, secreciones celulares, microespacios entre celular en conglomerados celulares).	$k_r = \left(\frac{n_f}{n_0}\right)^{3-2p}$	Ives y Pienvichitr (1965)
Mecanismos de oclusión mediante acumulación uniforme de biofilm y agregados celulares.	$k_r = F(B)(1 - B)^2 + [1 - F(B)]\left(\frac{a}{a + B - aB}\right)$ $F(B) = \exp\left[-0,5\left(\frac{B}{B_c}\right)^2\right]; B = \left[1 - \left(\frac{n_f}{n_0}\right)\right]$	Vandevivere (1995)
Crecimiento bacteriano, basado en estimaciones macroscópicas de concentraciones promedio de biomasa.	$k_r = \left(\frac{n_f}{n_0}\right)^{19/6}$	Clement <i>et al.</i> (1996)
Crecimiento bacteriano en un espacio envolvente de las colonias, o pseudo-biofilm.	$k_r = \left\{1 - \frac{[(n_0 - n_f)/(\beta_e(1 - n_0)) + 1]^{1/3} - 1}{[\tau/(1 - n_0)]^{1/3} - 1}\right\}^3$	Seki y Miyasaki (2001)
Crecimiento bacteriano en colonias	$k_r(n_r) = d\left(\frac{n_r - n_0^*}{1 - n_0^*}\right)^3 + (1 + d)\left(\frac{n_r - n_0^*}{1 - n_0^*}\right)^2$	Thullner <i>et al.</i> (2002)
Presencia de biofilm.	$k_r(n_r) = \left[\left(\frac{n_r - n_0^*}{1 - n_0^*}\right)^b + k_r^{min}\right]\left(\frac{1}{1 + k_r^{min}}\right)$	Thullner <i>et al.</i> (2002)

Nota: porosidad $n=e/(1+e)$; p = parámetro de ajuste; a = parámetro de modelo (prom. $2,5 \times 10^{-4}$); B_c = parámetro de ajuste; β_e = factor de envoltura ($\beta_e=1$ para un biofilm); τ = factor de forma; d = parámetro de ajuste ($-2 < d < -0.5$); n_0^* = porosidad relativa a la cual no existe flujo; b = parámetro de ajuste; k_r^{min} = umbral mínimo (no cero) de conductividad hidráulica relativa.

El aporte de los microorganismos en la reducción de la conductividad hidráulica depende de la relación de vacíos final (e_f) la cual se calcula a partir de kr , la relación de vacíos inicial (e_0) y la Ecuación (6.2). De esta manera, el volumen de poros ocupado por los microorganismos (e_b) y el biovolumen bacteriano (B) quedan definidos por:

$$e_b = e_0 - e_f \quad 6.6$$

$$B = e_b/e_0 \quad 6.7$$

Finalmente, la Figura 6.15 muestra una representación esquemática de los principales mecanismos responsables de la oclusión y el consecuente descenso de k . Las partículas gruesas se mantienen unidas por medio de puentes de partículas finas rodeadas de biomasa. La mayoría de los poros se encuentra disponible para el flujo previo a la formación de biomasa, pero la porosidad efectiva decrece debido a la presencia de los *biofilms* formados.

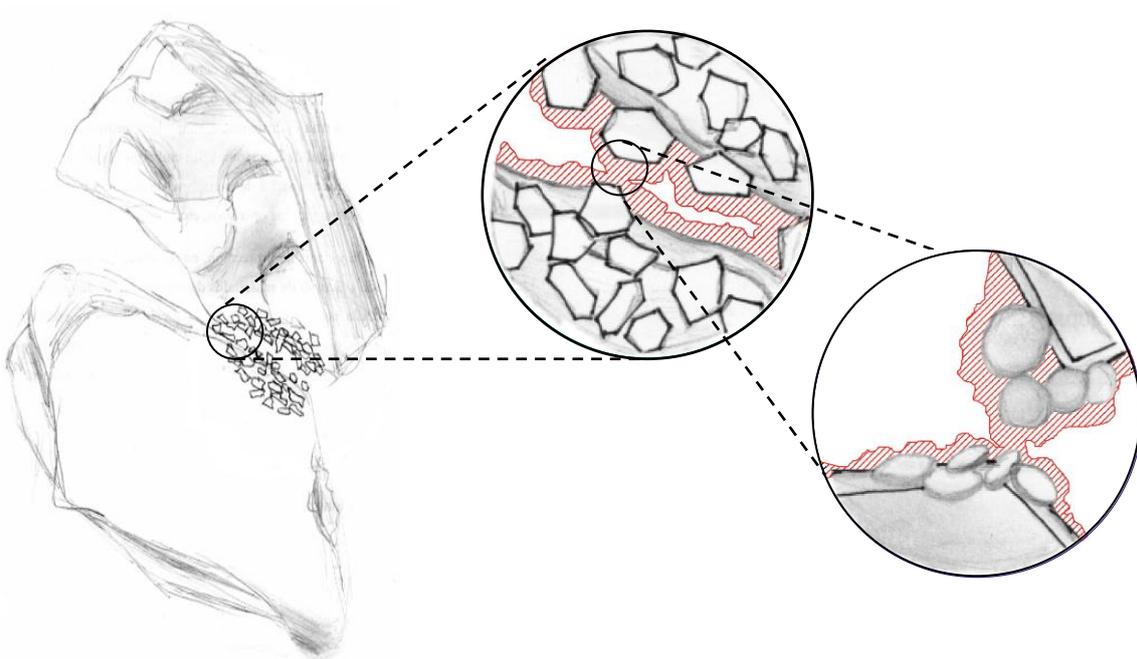


Figura 6.15: Esquema del proceso de *bioclogging* a través del desarrollo de biofilms bacterianos (en rojo).

En la Figura 6.16 se muestran los modelos de Vandevivere (1995), Seki y Miyazaki (2001) y Thullner *et al.* (2002) implementados por medio del ajuste de mínimos cuadrados, y el modelo de Clement *et al.* (1996) el cual no contiene parámetros empíricos o de ajuste. Las tendencias obtenidas muestran una buena correlación entre los resultados experimentales y los valores predichos con los modelos de *biofilm* de crecimiento uniforme. Las menores k_f , representadas por vectores de flujo, fueron obtenidas a elevados valores de B debido a que el *biofilm* restringía el flujo.

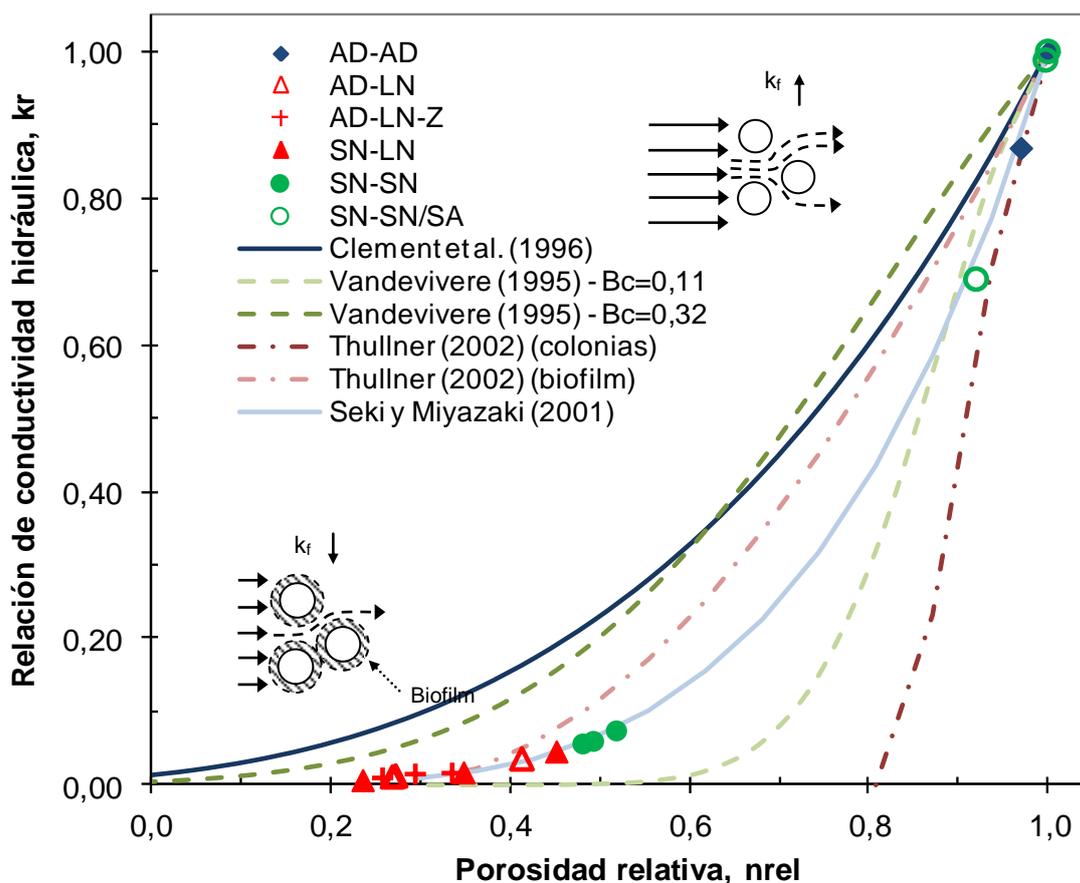


Figura 6.16: Influencia de la fracción volumétrica de los espacios porales ocupados por microorganismos en la relación de conductividades hidráulicas.

Un análisis de regresión múltiple fue realizado con el propósito de verificar la relevancia de la bioactividad y las propiedades físicas relevantes del suelo en la relación de conductividad hidráulica kr . La Figura 6.17 presenta las conductividades hidráulicas finales calculadas y medidas de las mezclas de limo-bentonita permeadas con LN y SN. Los parámetros del modelo consisten en una función potencial del contenido de bentonita, la diferencia entre la densidad seca máxima y la densidad seca obtenida del suelo, y la humedad de compactación. Los valores utilizados se presentan en el Capítulo 3. La bioactividad fue considerada mediante presencia/ausencia de microorganismos en los líquidos permeantes, asignándole un valor de 0 al agua destilada y 1 a la solución de nutrientes y al lixiviado natural. La concordancia entre las conductividades hidráulicas reducidas medidas y calculadas confirman que la presencia de microorganismos controlan el desplazamiento del fluido en los suelos permeados con lixiviados.

Es posible afirmar entonces que los cambios en la relación de vacíos controlan la conductividad hidráulica de los suelos compactados, lo que puede ser usado para el desarrollo de nuevos sistemas de barrera bioestimulados, así como también para barreras reactivas permeables.

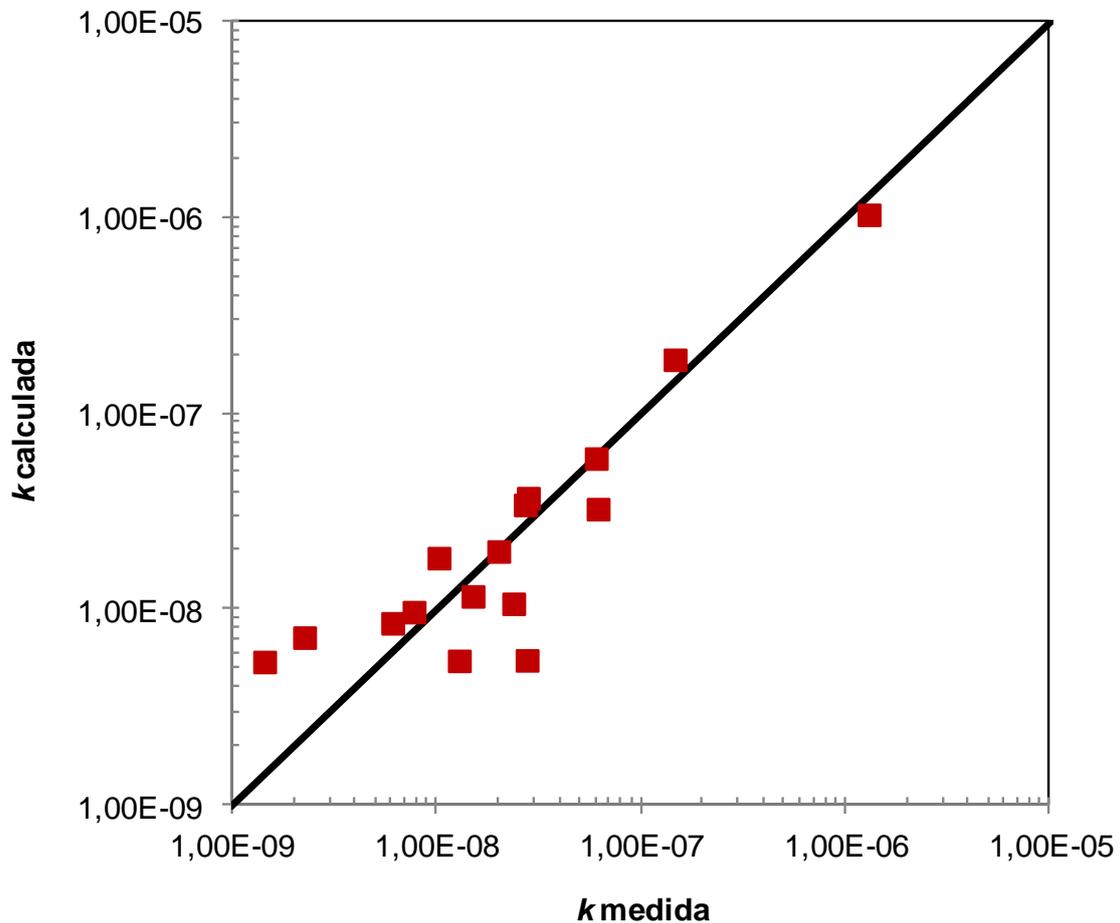


Figura 6.17: Conductividades hidráulicas medidas y calculadas para el largo plazo de mezclas de limo-bentonita compactadas con agua destilada y permeadas con lixiviado natural. Las simulaciones numéricas se realizaron por medio de análisis de regresión múltiples ($R^2=0,787$).

La Figura 6.18 compara las relaciones de vacío iniciales (e_0) y finales (e_f) de las muestras ensayadas. La relación de vacíos inicial fue obtenida mediante relaciones de masa-volumen, mientras que el valor final fue computado mediante kr , e_0 y la Ecuación 6.1. Las relaciones de vacíos finales de las muestras permeadas con SN disminuyeron entre un 45% y un 75% de e_0 , mientras que los cambios en las muestras permeadas con AD resultaron despreciables. Adicionalmente, las muestras permeadas con SN durante 18 meses y luego inyectadas con SA evidenciaron un rebote hacia las relaciones de vacíos iniciales, debido al agregado de antibióticos y antifúngicos.

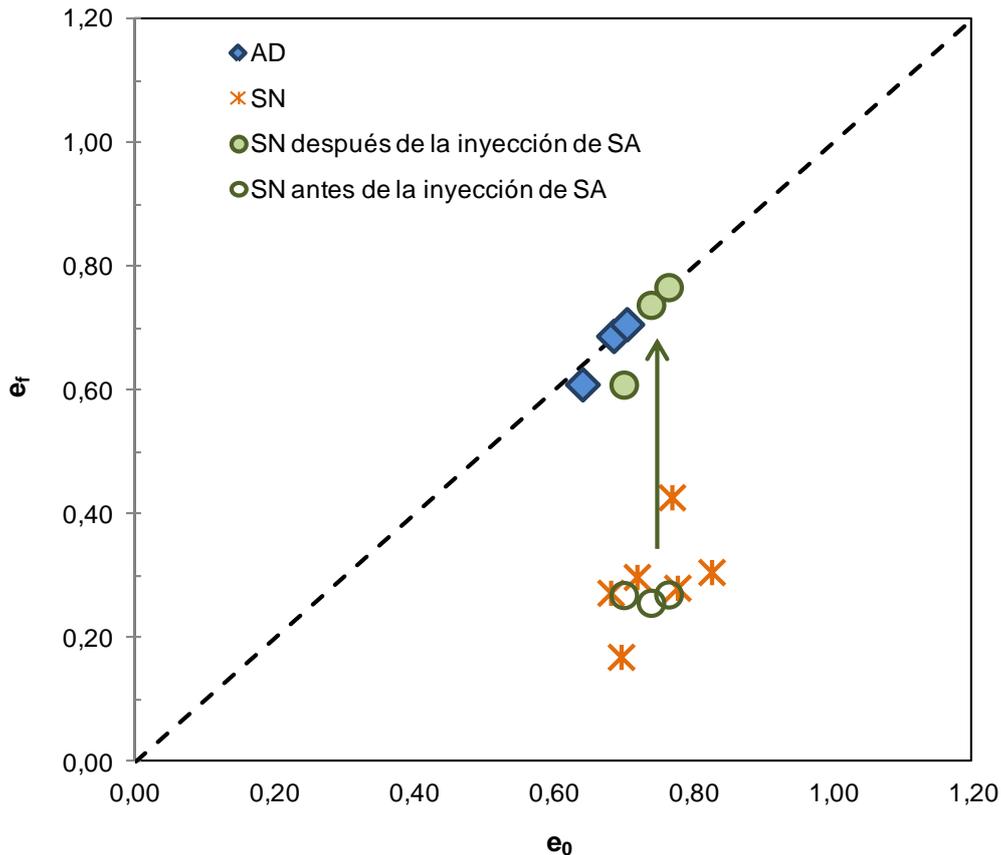


Figura 6.18: Comparación entre la relación de vacíos inicial y final de las muestras permeadas con agua destilada (AD) y solución de nutrientes (SN) debido a la acumulación de biomasa en los poros del suelo. Los círculos llenos corresponden a las muestras permeadas con la solución de antibióticos (SA) luego de 18 meses de permeado con SN.

La Figura 6.19 presenta el efecto combinado del contenido de bentonita y la acumulación de biomasa en la conductividad hidráulica final de mezclas compactadas de limo-bentonita. La conductividad hidráulica de las muestras ensayadas disminuye con el aumento del contenido de bentonita, de manera similar a lo reportado previamente por Stewart *et al.* (2003) y Chalermyanont y Arrykul (2005). Cuando las muestras son compactadas y permeadas con AD, el contenido de arcilla es la propiedad más relevante en el control de la tasa de flujo. Para el caso de los limos ensayados, es necesario el agregado de al menos un 6% de bentonita en la muestras para lograr conductividades hidráulicas menores 10^{-9} m/s de acuerdo a lo requerido por la mayoría de las legislaciones internacionales vigentes para barreras de rellenos sanitarios (Manassero *et al.*, 2000).

La influencia del contenido de bentonita se vuelve menos importante en las muestras permeadas con SN, donde el flujo se encuentra controlado principalmente por la acumulación de biomasa en los poros y la consecuente reducción en la relación de vacíos ($e \downarrow$). Asimismo puede observarse el aumento de k provocado por el cambio del

fluido permeante de SN por SA en las muestras seleccionadas. Se observan valores de conductividad hidráulica incluso mayores a los registrados para muestras permeadas con AD, lo cual puede explicarse debido al aumento de la concentración iónica del fluido permeante y la consecuente disminución de la doble capa difusa de las partículas de arcilla.

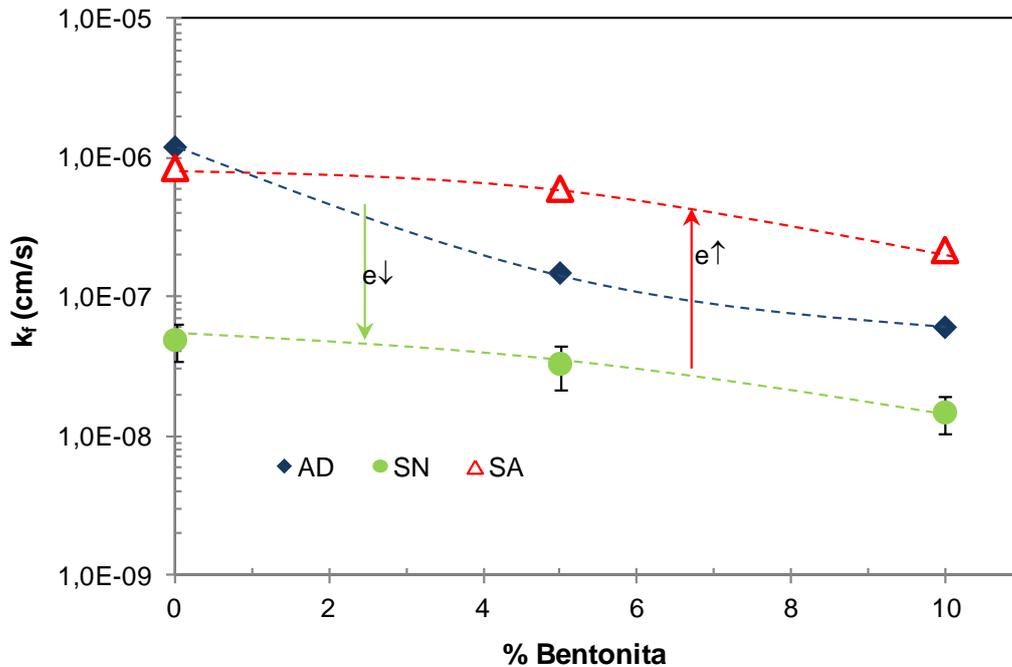


Figura 6.19: Influencia del contenido de bentonita y del crecimiento y decaimiento microbiológico en la conductividad hidráulica de mezclas compactadas de limo-bentonita. Las muestras fueron permeadas con agua destilada (AD) y solución de nutrientes (SN). Los triángulos abiertos representan las muestras permeadas con la solución de antibióticos (SA) luego de 18 meses de permeado con SN.

6.5. Conclusiones

En el presente Capítulo se evaluó el comportamiento hidráulico a largo plazo de muestras de limos y mezclas de limo con bentonita y zeolita permeadas con diferentes fluidos. Las principales conclusiones se resumen a continuación:

- La conductividad hidráulica de los limos compactados disminuye con el contenido de bentonita cuando son permeados con agua destilada. En este caso, el tiempo de permeado tiene una influencia insignificante en k , sin importar el contenido de bentonita.

- Las interacciones físico-químicas, entre ellas los cambios en el espesor de la doble capa difusa y la precipitación de carbonatos, tuvieron efectos despreciables en la conductividad hidráulica de las muestras compactadas de limo-bentonita permeadas con lixiviado natural.

- La inoculación de bacterias y levaduras en los líquidos de compactación y permeado redujo significativamente la conductividad hidráulica de las mezclas de limo-bentonita compactadas. Se observó una disminución de k con el tiempo de permeado en un factor de hasta 10^2 , entre los especímenes compactados con agua destilada y aquellos compactados con la solución de nutrientes. La presencia de biomasa en el líquido de compactación disminuyó la conductividad hidráulica en el largo plazo aún más que lo que disminuyó debido al agregado de bentonita.

- La variación de temperatura, en el rango de entre 20 °C y 35 °C no provocó cambios significativos en la conductividad hidráulica.

- La porosidad efectiva, la cual contribuye al flujo de líquidos dentro del suelo, fue significativamente reducida debido al crecimiento de microorganismos dentro de los poros del suelo. Se utilizaron varias soluciones teóricas para computar las relaciones de conductividad hidráulica causadas por la biooclusión. Los datos experimentales confirmaron la formación de biofilm. En consecuencia, una forma potencial de alcanzar valores bajos de k in situ podría ser la compactación con una solución de nutrientes para favorecer la colmatación biológica de una barrera.

- El comportamiento mecánico de las muestras de limo y limo-bentonita evidencia un ablandamiento relativo a bajas presiones y una rigidización con el aumento de la presión, cuando se compara la deformación obtenida con las muestras permeadas con lixiviado frente a las permeadas con agua destilada. El ablandamiento se encuentra controlado por la generación de biofilms, mientras que la rigidización está gobernada por el número de contactos entre las partículas.

- La presión a la cual una muestra se ablanda o rigidiza cuando es permeada con lixiviado es función del contenido de partículas con un tamaño menor a 2 micrómetros, debido a la influencia de éstas en el tamaño y la distribución de los poros del suelo donde se desarrolla la bioactividad.

- La conductividad hidráulica puede predecirse mediante modelos que computen el contenido de bentonita, el fluido permeante y el de compactación, como así también el grado de compactación.

Capítulo 7

Barrera Reactiva:

Resultados Experimentales y Modelación Numérica

7.1. Introducción

A lo largo de la presente Tesis se ha demostrado la influencia de los parámetros físicos, químicos y biológicos en los procesos que regulan el transporte, la dispersión y la remoción de contaminantes metálicos en los medios porosos. Asimismo, se presentó la importancia de la utilización de residuos industriales, tanto por su bajo costo como también por la ventaja y beneficios que implica la reutilización de un material considerado residuo. Particularmente, para el caso de una escoria siderúrgica, se verificó su aptitud en la remoción de metales en solución.

Sin embargo, los modelos de adsorción a los que se aproximó la remoción y las condiciones en las que se llevaron a cabo los ensayos de caracterización, pueden arrojar resultados distintos a los que se pueden encontrar en campo. Para ello, en este Capítulo se desarrollan modelos que permiten simular el flujo y transporte de contaminantes a través de una barrera compuesta por los materiales ensayados en los Capítulos precedentes. Se presenta un análisis del desempeño de la escoria siderúrgica en una barrera reactiva que simula distintas condiciones de flujo, ya sea en un tratamiento con bajos o elevados gradientes.

Posteriormente, los resultados obtenidos en el ensayo dinámico se acoplan a los obtenidos en los ensayos estáticos mostrados en el Capítulo 5 y se proponen soluciones que permiten aproximar el tiempo de residencia necesario, el tiempo de vida útil de la barrera y las condiciones óptimas de trabajo.

Finalmente, se comparan los resultados obtenidos con la normativa internacional relacionada con la construcción de barreras de aislamiento y se analizan las posibilidades de mejora o disminución en el espesor de la barrera y la optimización del diseño.

7.2. Modificación de la conductividad hidráulica

El transporte de contaminantes en medios porosos se encuentra influenciado por gradientes químicos e hidráulicos, además de las restricciones físicas del medio. Los gradientes químicos dan lugar a los procesos difusivos que se llevan a cabo aún en la ausencia de flujo de agua. Este proceso puede representarse en función del tiempo y la distancia de acuerdo a la primera y segunda ley de Fick.

$$F = -D^* \frac{\partial C}{\partial x} \quad 7.1$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad 7.2$$

Donde F representa el caudal másico ($\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$), D^* (m^2/s) es el coeficiente de difusión efectivo, t es el tiempo de estudio (s), x es la distancia (m) y C es la concentración del elemento en solución (mg/m^3). En el caso de difusión unidimensional, cuando existe una concentración inicial, C_0 , que permanece constante, las ecuaciones 7.1 y 7.2 tienen una solución analítica desarrollada por Ogata (1970) (Fetter, 1999):

$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D^*t}}\right) \quad 7.3$$

Por su parte, la cantidad de soluto transportado por el agua es función de la concentración del mismo y del flujo de agua. De esta forma, el flujo másico (F) debido a la advección es igual a:

$$F = v n C \quad 7.4$$

Donde v es la velocidad media del fluido (m/s) y n es la porosidad del medio granular.

En analogía con las leyes de Fick, la ecuación de transporte advectivo en una dimensión viene dada por la Ecuación 7.5, mientras que la solución de esta ecuación diferencial representa un frente de avance definido por las Ecuaciones 7.6 y 7.7:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial x} \quad 7.5$$

$$C(x, t) = C_0 \text{ para } x < v^*t \quad 7.6$$

$$C(x, t) = 0 \text{ para } x > v^*t \quad 7.7$$

Finalmente, la dispersión mecánica provocada por las diferencias en los canales de flujos, el tamaño, la distribución de los poros y la misma fricción con el medio, puede ser resuelta de manera idéntica a la difusión. En este caso, es posible de reemplazar el coeficiente de difusión efectiva, D^* , por el coeficiente de dispersión hidrodinámica D_L (m^2/s), de acuerdo a la siguiente ecuación (Fetter, 1999):

$$D_L = \alpha v + D^* \quad 7.8$$

donde α representa la dispersividad dinámica longitudinal (m) y v representa la dispersión mecánica del soluto en la muestra considerada.

De esta manera, a partir de las ecuaciones 7.1 y 7.4, el transporte mediante Advección-Dispersión en un medio poroso homogéneo, isotrópico y saturado con un fluido cuyo flujo es unidireccional y responde a la ley de Darcy, resulta:

$$F = v n C - n D_L \frac{\partial C}{\partial x} \quad 7.9$$

Si se considera que debe cumplirse el balance de masa para un volumen considerado, se obtiene la ecuación diferencial en derivadas parciales que explica el fenómeno de transporte de contaminantes mediante Advección-Dispersión en un medio poroso (Fetter, 1999):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad 7.10$$

La solución analítica de la ecuación 7.10, en el caso de una fuente continua, puede expresarse como (Ogata, 1970; Bear, 1972; Freeze y Cherry, 1979):

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - vt}{2\sqrt{D_L t}} \right) + \exp \left(\frac{vx}{D_L} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{x + vt}{2\sqrt{D_L t}} \right) \right] \quad 7.11$$

La Figura 7.1 muestra el avance de la concentración relativa C/C_0 a lo largo de una barrera granular, según se considere únicamente la dispersión (Ec. 7.3) o la advección (Ec. 7.6 y 7.7). El ejemplo está basado en una barrera de limo con $k = 10^{-9}$ m/s, un gradiente hidráulico similar al encontrado en un relleno sanitario ($i = 1$) y un coeficiente de difusión promedio igual a 2×10^{-9} m^2/s . Puede observarse que al aumentar la distancia considerada, la advección adquiere mayor relevancia frente a la difusión.

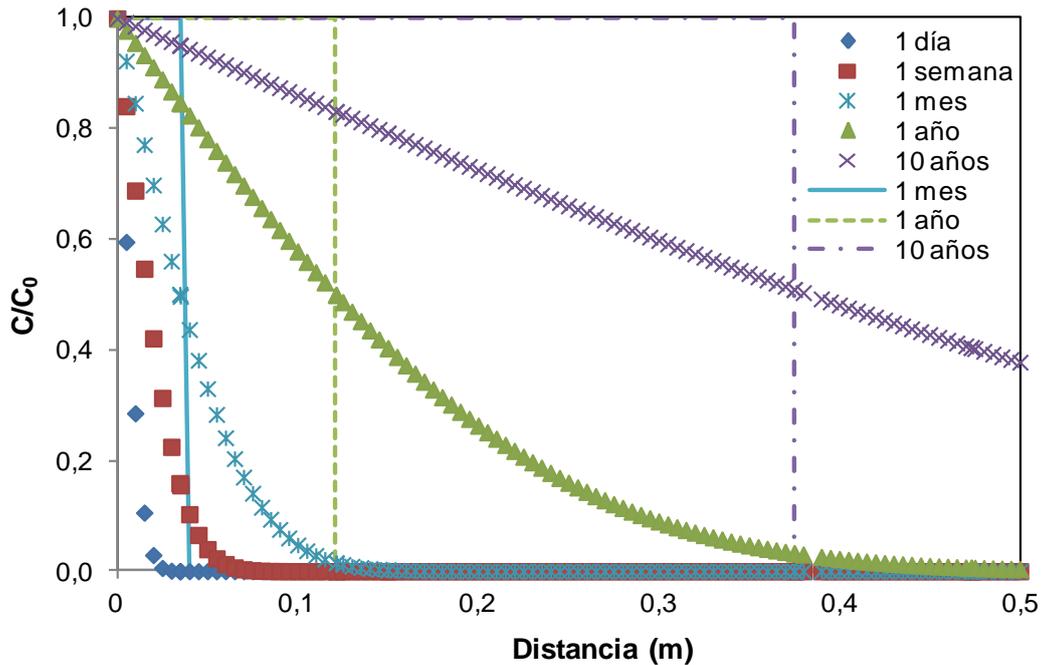


Figura 7.1: Transporte de contaminantes mediante difusión (marcadores discontinuos) o advección (líneas continuas) considerando una fuente continua, considerando $k = 10^{-9}$ m/s, $i = 1$, $n = 0,4$ y $D_L = 2 \times 10^{-9}$ m²/s.

Adicionalmente, si en el medio poroso se genera una sorción del soluto, un nuevo término debe ser agregado a la ecuación de transporte. De esta manera, el transporte unidimensional de un soluto en un medio homogéneo e isotrópico queda definido por (Fetter, 1999):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\rho_d}{n} \frac{\partial S}{\partial t} \quad 7.12$$

Donde ρ_d es la densidad media del medio y S la cantidad de soluto sorbido por masa de sólido. En los casos en que la cantidad de soluto sorbida no depende de la concentración y, por lo tanto, su remoción se encuentra representada mediante un modelo de isoterma lineal, el transporte en el medio poroso sufrirá un retardo (R) definido por:

$$R = 1 + \frac{\rho_n}{n} K_d \quad 7.13$$

Donde K_d representa el coeficiente de adsorción lineal. De esta manera, reemplazando en la Ecuación 7.12 y reordenando, se obtiene la ecuación de Advección-Dispersión con Retardo (Fetter, 1999):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_L}{R} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{v}{R} \frac{\partial C}{\partial x} \quad 7.14$$

Bajo estas condiciones, Ogata y Banks (1961) proponen una solución analítica que queda definida como:

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{R x - v t}{2\sqrt{D_L t R}} \right) + \exp \left(\frac{v x}{D_L} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{R x + v t}{2\sqrt{D_L t R}} \right) \right] \quad 7.15$$

La Figura 7.2 esquematiza la influencia del retardo (R) en el transporte acoplado mediante advección-dispersión. Puede observarse que un coeficiente de retardo igual a 10, lo que representa un valor aproximado de $K_d = 2,5$ L/kg, implica un cambio en más de un orden de magnitud en el tiempo de retención del contaminante, considerando una densidad de 1500 kg/m^3 y una porosidad de 0,4.

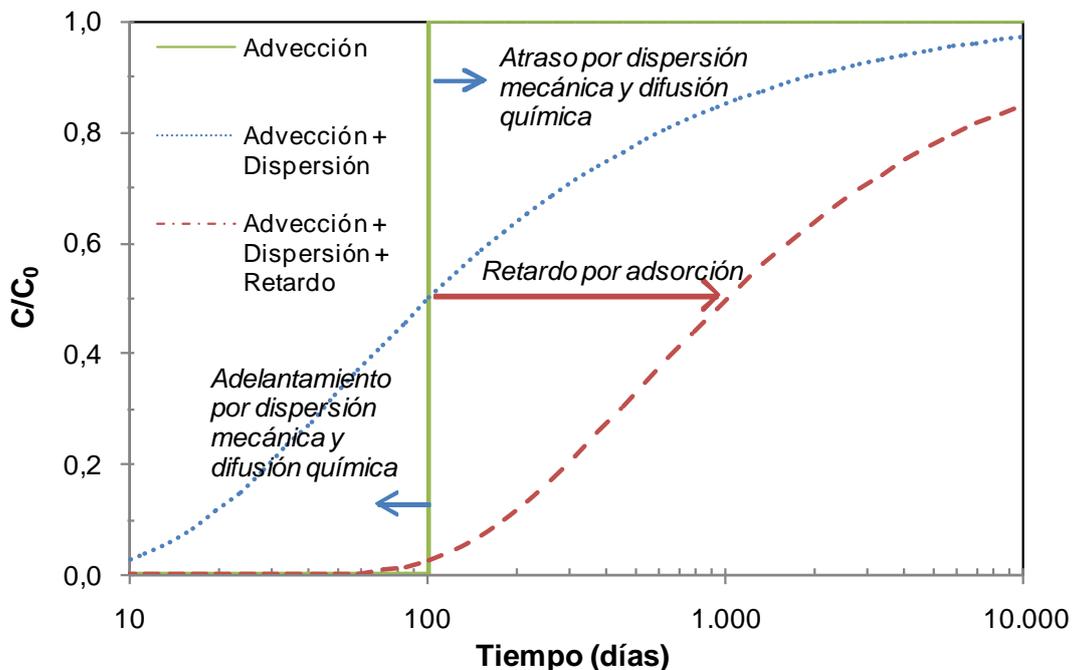


Figura 7.2: Influencia de la dispersión y la sorción en el transporte de contaminantes para una fuente continua, considerando $\text{espesor} = 5 \text{ cm}$, $k = 10^{-9} \text{ m/s}$, $D_L = 2,9 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $K_d = 2,5$, $n = 0,4$ y $\rho_d = 1500 \text{ kg/m}^3$.

Según lo expuesto, resulta evidente que el transporte de contaminantes depende de varios parámetros: del *coeficiente de retardo*, que a su vez depende del tipo de material, la densidad y porosidad del medio granular, así como también del tipo de proceso adsorptivo que se produzca; del *coeficiente de difusión efectivo*, y éste de los coeficientes de difusión de cada especie química y la tortuosidad y dispersividad de

medio; y de la *velocidad de flujo efectivo*, que es una función de la conductividad hidráulica, el gradiente hidráulico y la porosidad.

Los resultados obtenidos en la presente Tesis indican que uno de los parámetros con mayor variabilidad es la *conductividad hidráulica*, habiéndose observado desviaciones de hasta dos órdenes de magnitud en los valores medidos en muestras de limo o limo con bentonita. La Figura 7.3 presenta la variación en el tiempo de transporte de contaminantes en mezclas de limo con bentonita con distintas conductividades hidráulicas:

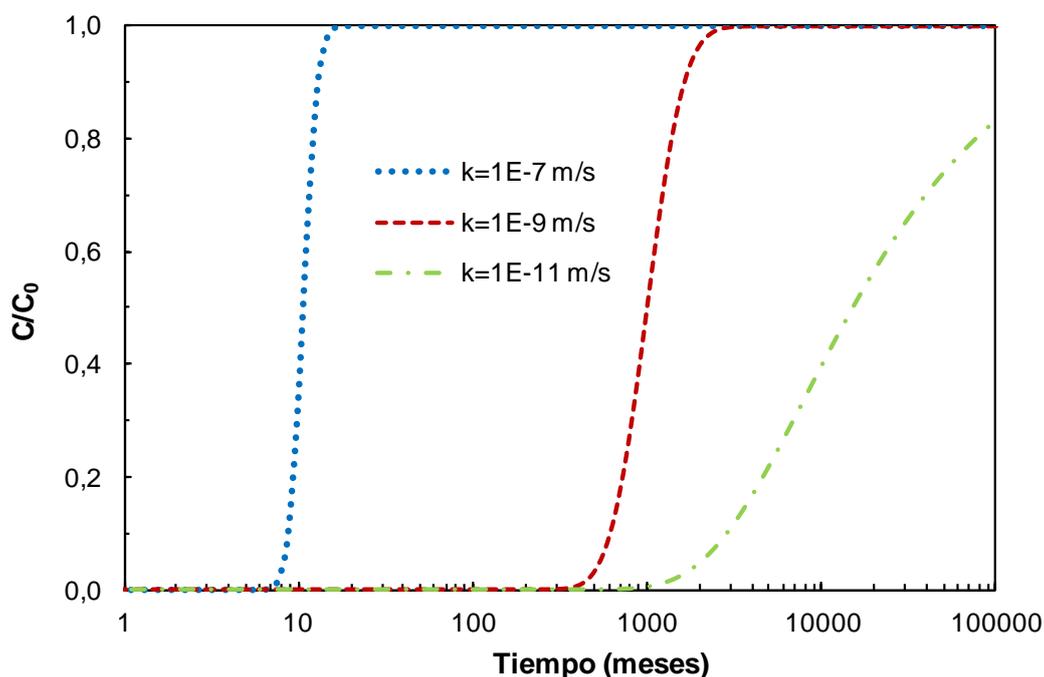


Figura 7.3: Influencia de la conductividad hidráulica en el transporte de contaminantes, considerando $espesor = 1 \text{ m}$, $K_d = 2,5$, $n = 0,4$ y $\rho_d = 1500 \text{ kg/m}^3$.

Asimismo, en el Capítulo VI se demostró la posibilidad de modificar la conductividad hidráulica de una barrera de suelo compactado mediante la inyección de una solución con nutrientes que promueva el desarrollo bacteriano dentro de los poros del suelo. De acuerdo a los resultados obtenidos, el comportamiento de la conductividad hidráulica puede modelarse como (Nieva y Francisca, 2007):

$$k_t = k_\infty + \frac{k_0 - k_\infty}{1 + \left(\frac{t}{t_\alpha}\right)^{t_\alpha}} \quad 7.16$$

Donde k_t representa la conductividad a cada instante, k_∞ y k_0 representan la conductividad hidráulica final e inicial respectivamente y t_α es un parámetro del modelo

que indica el tiempo al que se produce el descenso de la conductividad hidráulica. Si bien resulta una simplificación de la realidad, este modelo permite incorporar los cambios de conductividad hidráulica observados en el Capítulo 6, resultando una variación en k como se presenta en la Figura 7.4.

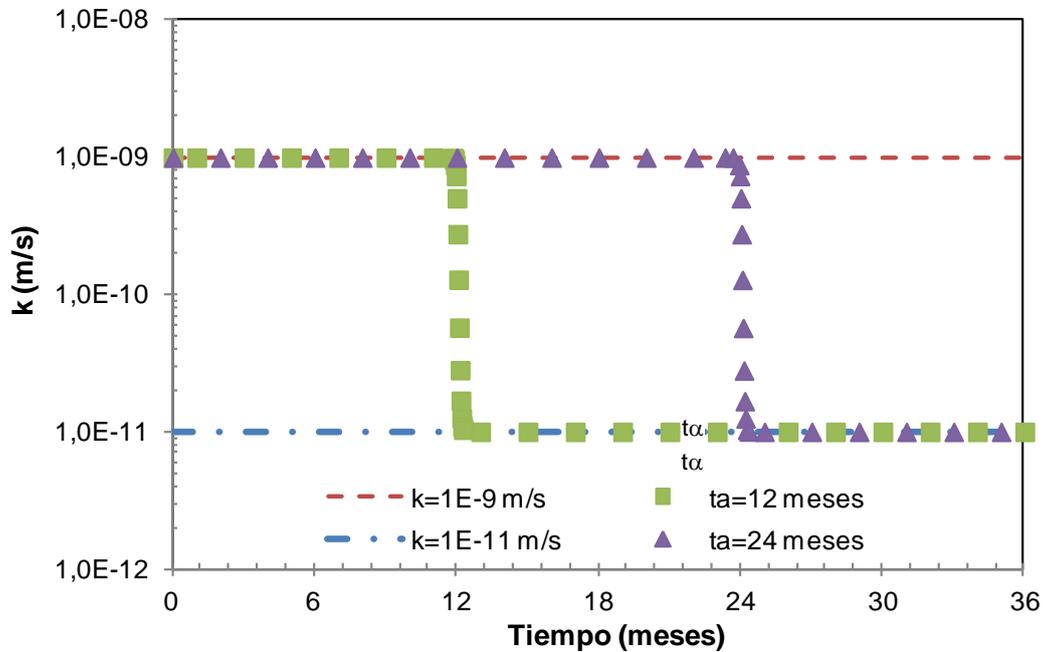


Figura 7.4: Modelo de variación conductividad hidráulica en función del tiempo.

Cuando se incorpora la variación temporal de k , la curva de transporte de contaminantes se desplaza en el tiempo, obteniéndose concentraciones más bajas durante un periodo mayor, en el caso que k sufre un descenso.

En el caso en que el tiempo de descenso de k (t_α) sea mayor al tiempo en el que el frente de avance del contaminante ha llegado a la concentración inicial, dicha disminución de k no afecta la concentración del contaminante a la salida de la barrera, aunque sí su caudal. Por el contrario, si la reducción de k se produce antes que se produzca el paso del frente contaminante, este nuevo frente de avance será idéntico al de menor conductividad hidráulica. Cuando la disminución de k se produce una vez que arribó el frente de avance del contaminante y antes de que la concentración final sea igual a la inicial ($C/C_0 = 1$), se produce una discontinuidad en el momento de las concentraciones registradas al atravesar la barrera. La Figura 7.5 muestra dos tipos de variaciones en la conductividad hidráulica: una producida a los doce meses, donde k disminuyó de 10^{-7} a 10^{-9} m/s; y la segunda producida a los 800 meses, con una variación de k desde 10^{-9} a 10^{-11} m/s. La selección de t_α es arbitraria, con el fin de mostrar el cambio en el transporte de contaminantes modelado.

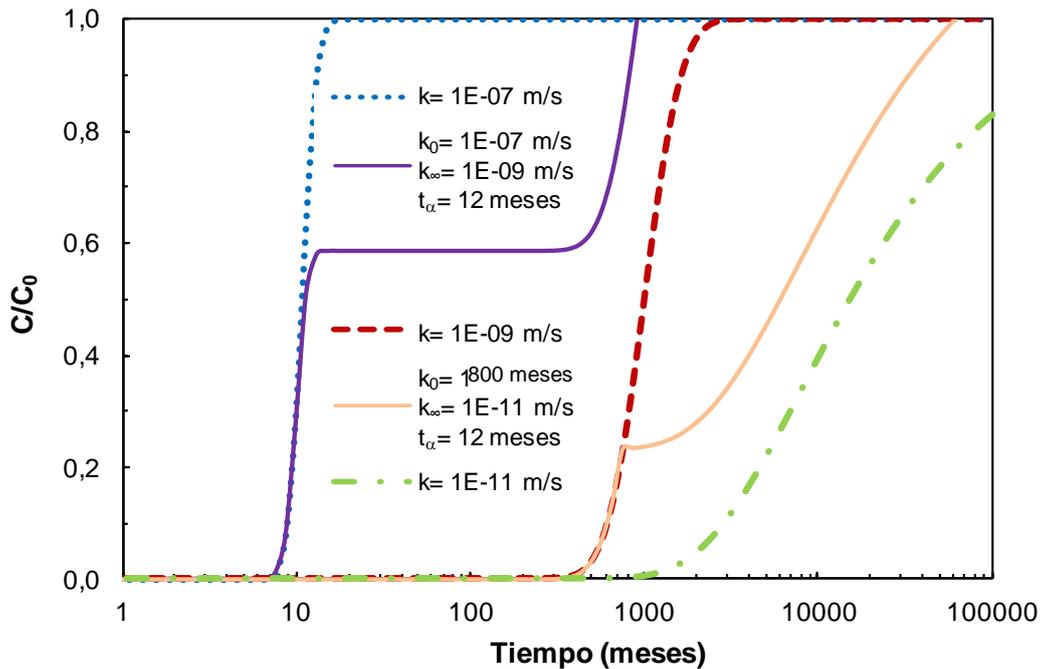


Figura 7.5: Cambio en el transporte de contaminantes debido a una variación en la conductividad hidráulica. Se considera *espesor* = 1 m, $i = 1,5$, $K_d = 2,5$, $n = 0,4$ y $\rho_d = 1500$ kg/m^3 .

7.3. Barreras reactivas permeables

Los mecanismos de remediación analizados en la presente Tesis incluyen la precipitación y la sorción, siendo ambos fuertemente dependientes del pH de la solución. En particular, para el caso de la escoria siderúrgica ensayada en el Capítulo 5, la misma tiene una elevada Capacidad de Neutralización de Ácidos (CNA) conferida por el carácter alcalino de los componentes químicos presentes en su estructura.

Teniendo en cuenta la importancia del pH y el comportamiento de la escoria, resulta extremadamente importante modelar el perfil de pH que se obtiene en una barrera de remediación. Es posible entonces modelar este parámetro de dos maneras: por un lado, se puede asimilar las ecuaciones de transporte presentadas anteriormente al transporte de iones H^+ , asumiendo que el componente de Retardo vendrá dado por la neutralización instantánea de estos iones por parte de la escoria (Ec. 7.15). Una segunda forma implica simplemente un análisis advectivo del frente de la solución ácida (Ec. 7.6 y 7.7), al que se le neutralizan los iones H^+ hasta que se satura la CNA de la escoria. La Figura 7.6 muestra que la variación de pH modelada a través de ambas maneras, y podemos observar que el segundo modelo, de advección-reacción, muestra un cambio más brusco en el perfil del pH.

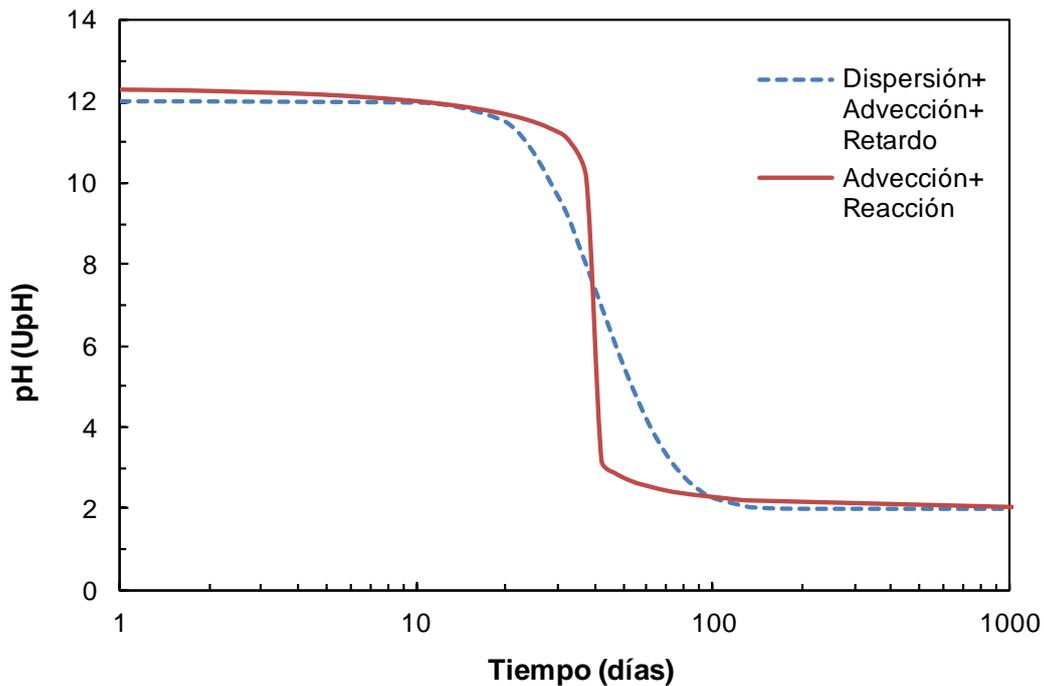


Figura 7.6: Modelos de variación del pH en función del tiempo. Se considera $espesor = 1\text{ m}$, $i = 10$, $K_d = 2,5$, $n = 0,4$ y $\rho_d = 1500\text{ kg/m}^3$, $k = 10^{-5}\text{ cm/s}$ y $CNA = 100\text{ gH}^+/\text{kg}$.

De acuerdo a lo presentado en el Capítulo 5, el transporte de un catión metálico dentro de una barrera de escoria siderúrgica consta de cuatro etapas:

1. Mientras la tasa de flujo y la escoria permitan mantener un pH en la celda mayor al pH de solubilización del compuesto metálico, los iones se acumulan dentro de la celda por precipitación.
2. Al momento en que se alcanza el valor del pH de solubilización (pH_p), los iones pasan al seno de la solución, obteniéndose así un pulso de concentración elevada (los iones precipitados son liberados de manera repentina).
3. Desde que los iones metálicos pasan a solución y a medida que fluyen a través de la barrera, algunas especies pueden adsorberse en la superficie del sólido o precipitarse en una forma distinta a los hidróxidos metálicos.
4. Una vez que se alcanzó el equilibrio entre la solubilización y la adsorción de los iones metálicos, la barrera pasa a comportarse como un sólido con una capacidad de adsorción definida y saturada, por lo que la concentración a la salida debiera ser idéntica a la entrada.

La Figura 7.7 muestra las distintas etapas en la remediación de un ion metálico con pH de solubilización igual a 8 UpH, utilizando la escoria siderúrgica.

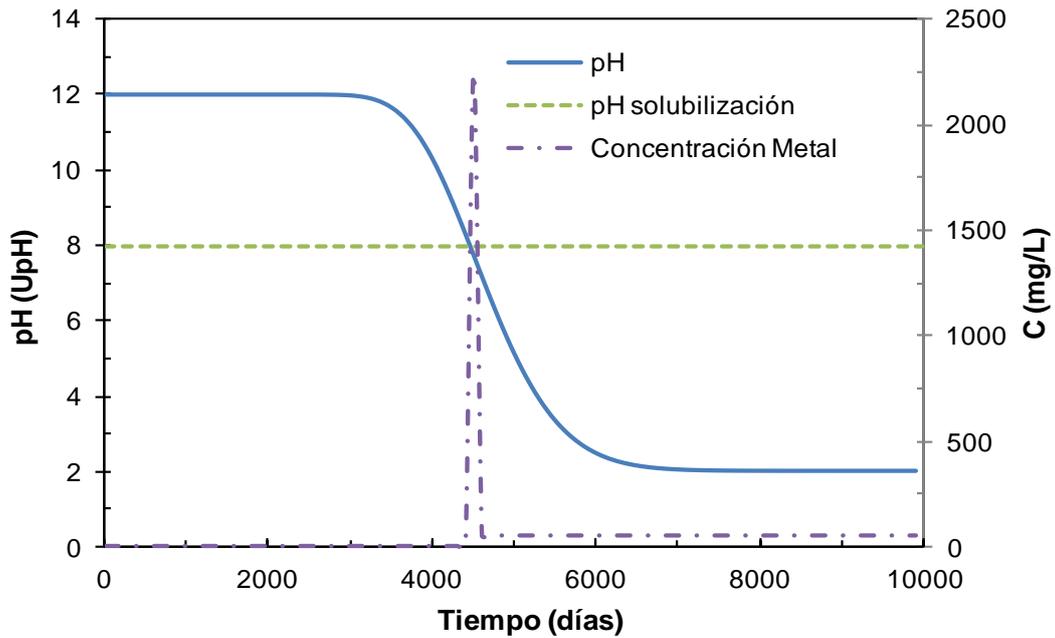


Figura 7.7: Variación del pH y la concentración iónica con el tiempo, considerando $espesor = 1$ m, $k = 10^{-7}$ m/s, $D_L = 2,9 \times 10^{-9}$ m²/s, $n = 0,4$, $CNA = 100$ gH⁺/kg y $pHp = 8$.

Resulta de interés poder determinar la influencia del espesor de la barrera y de la cantidad de material reactivo utilizado. Para ello se realizaron experimentos numéricos considerando espesores de barrera desde 0,3 a 1,0 m y compuestas por mezclas de material inerte y escoria en distintas proporciones. El aumento en el espesor de la barrera reactiva promueve un pH elevado por más tiempo, lo que a su vez provoca una mayor acumulación de metal precipitado en la barrera debido a la mayor cantidad de líquido permeado, como puede observarse en la Figura 7.8. Adicionalmente, debido a la mayor cantidad de metal precipitado, una vez que se neutraliza el pH, el pico de concentración liberado al final de la barrera resulta mayor.

La Figura 7.9 presenta los resultados de simulaciones numéricas considerando barreras compuestas por escoria y por una mezcla de escoria y material inerte en un relación 50/50. Los resultados obtenidos muestran que una mezcla del 50% de material inerte con escoria provoca una disminución del 50% en la remoción alcanzada, manteniendo el mismo espesor de barrera (0,60 m). Sin embargo, la utilización del 50% de escoria, pero sin el agregado de inertes y por consiguiente con una disminución del espesor a la mitad (0,30 m), provoca una disminución igual a la cuarta parte de la remoción original.

Los resultados obtenidos permiten afirmar que el tiempo en el cual se producirá la remoción, y por lo tanto la cantidad de agua remediada, mantiene una relación directa y lineal con el porcentaje de material reactivo en la barrera, para un espesor determinado. Este comportamiento puede ser atribuido al mecanismo de retención del metal dentro de la barrera, el cual es esencialmente de precipitación (Capítulo 5).

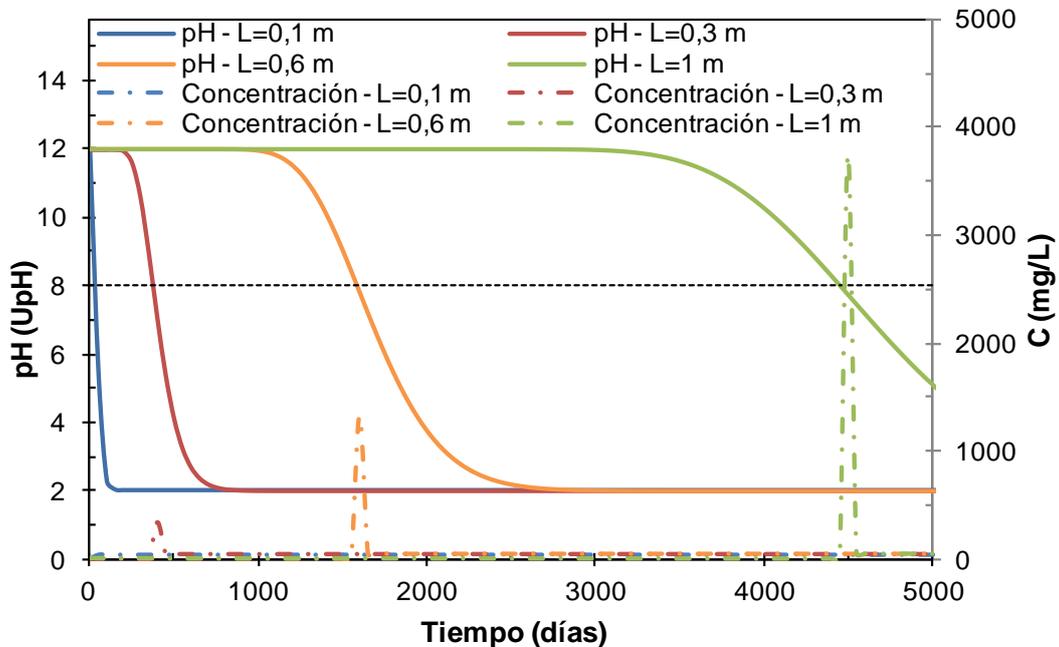


Figura 7.8: Variación del pH y la concentración iónica con el espesor (L) de la barrera reactiva. Se considera $k = 10^{-7}$ m/s, $H_p = 1$ m, $D_L = 2,9 \times 10^{-9}$ m²/s, $n = 0,4$, $CNA = 100$ gH⁺/kg y $pH_p = 8$.

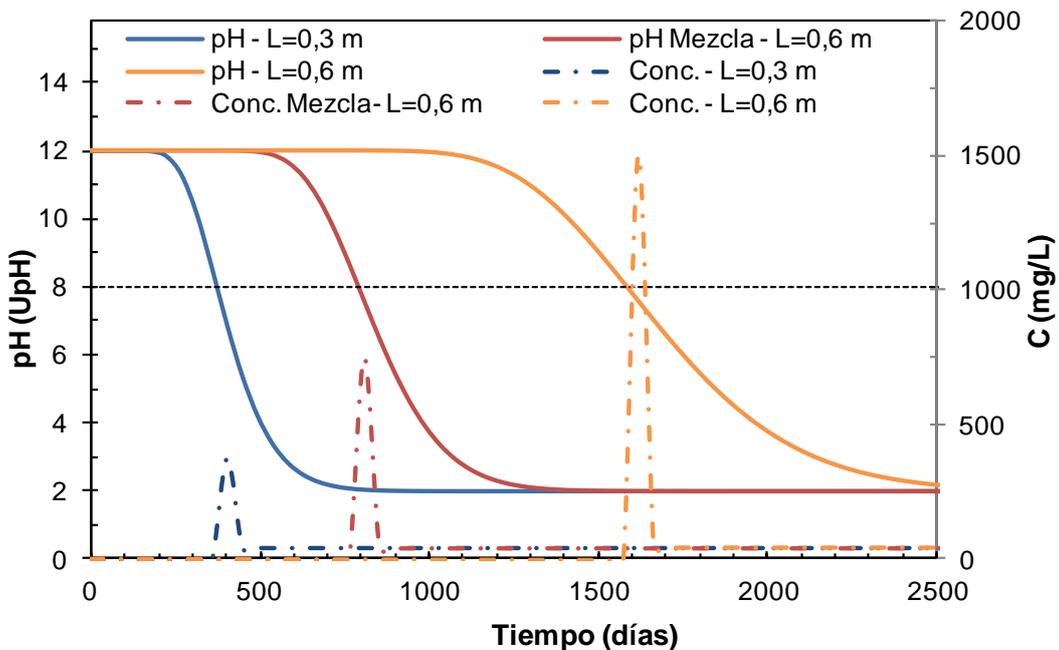


Figura 7.9: Variación del pH y la concentración iónica con el espesor (L) de la barrera reactiva, considerando material reactivo puro y en una mezcla con 50% de inertes. El modelo considera $k = 10^{-7}$ m/s, $H_p = 1$ m, $D_L = 2,9 \times 10^{-9}$ m²/s, $n = 0,4$, $CNA = 100$ gH⁺/kg y $pH_p = 8$.

De acuerdo a los resultados obtenidos, podemos indicar que existe un compromiso entre la remoción a obtener, la cantidad de material reactivo y la cantidad de material total de la barrera. La Figura 7.10 muestra la disminución en la cantidad de material reactivo necesario para alcanzar una remediación determinada, cuando el porcentaje o contenido de material inerte en la barrera se incrementa

Este resultado permite inferir que, para una remoción determinada, el espesor de la barrera será mínimo cuando se emplee el material reactivo en estado puro, aunque un aumento al doble del espesor permite utilizar menos de la mitad del material reactivo. Este modelo resulta particularmente útil cuando el material reactivo es de un costo elevado. Adicionalmente, ciertas técnicas constructivas requieren un espesor mínimo de cada capa, que también debe considerarse al momento del diseño para asegurar una compactación correcta y homogénea.

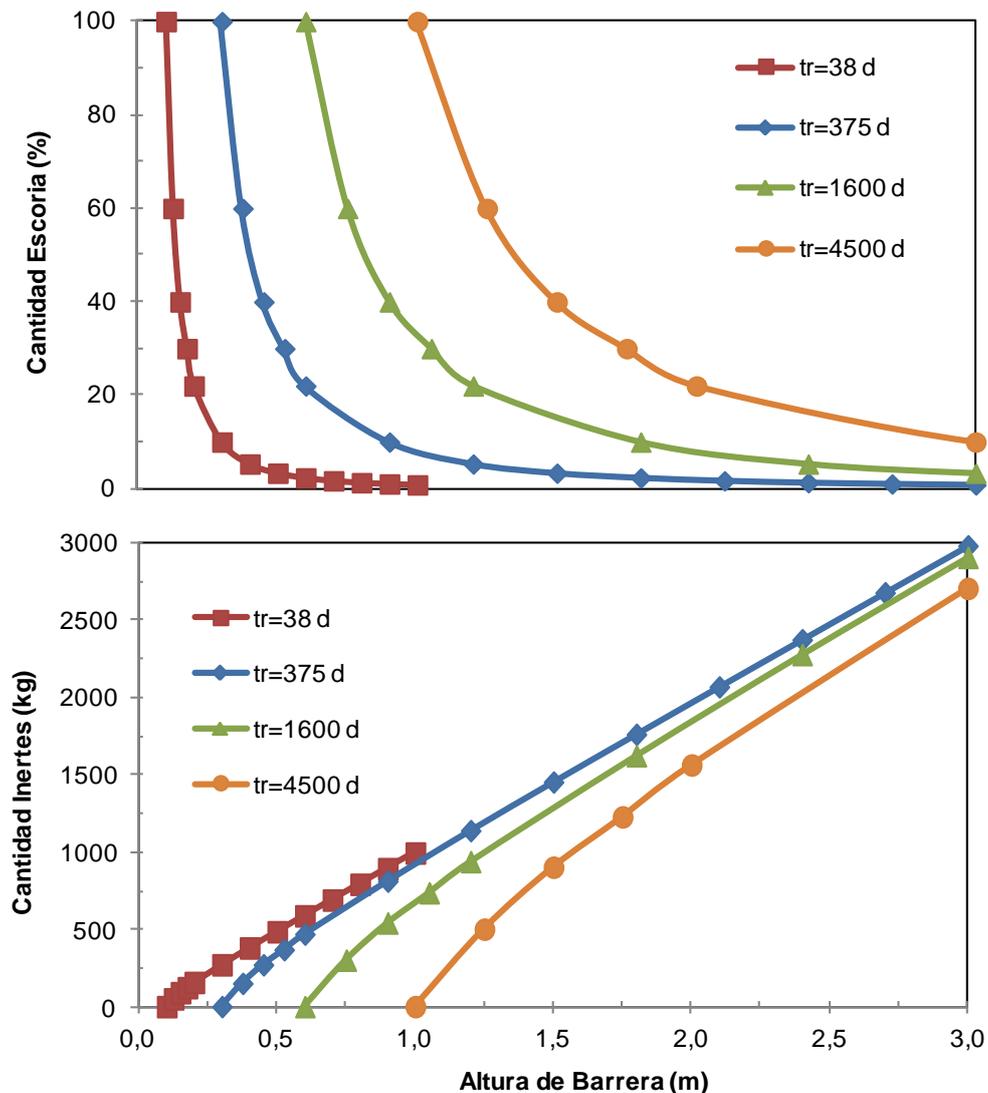


Figura 7.10: Variación del porcentaje de material reactivo e inerte con la altura de la barrera, para distintas capacidades de remediación (tr= tiempo de remediación).

Otro parámetro que puede modificarse de manera constructiva es la conductividad hidráulica de la barrera. Si bien la escoria ensayada es un material granular relativamente grueso (Capítulo 3), la disminución de k puede lograrse mediante una base de limo o mezcla de limo-arcilla compactada, aunque mayores reducciones pueden alcanzarse mediante la inoculación de nutrientes que promueva un crecimiento bacteriano (Capítulo 6). La Figura 7.11 muestra la influencia de la conductividad hidráulica en el de remediación, para barreras de igual longitud. Los picos de concentración claramente aumentan a medida que disminuye k , al mismo tiempo que aumenta notablemente el tiempo necesario para que se produzca la liberación de contaminante.

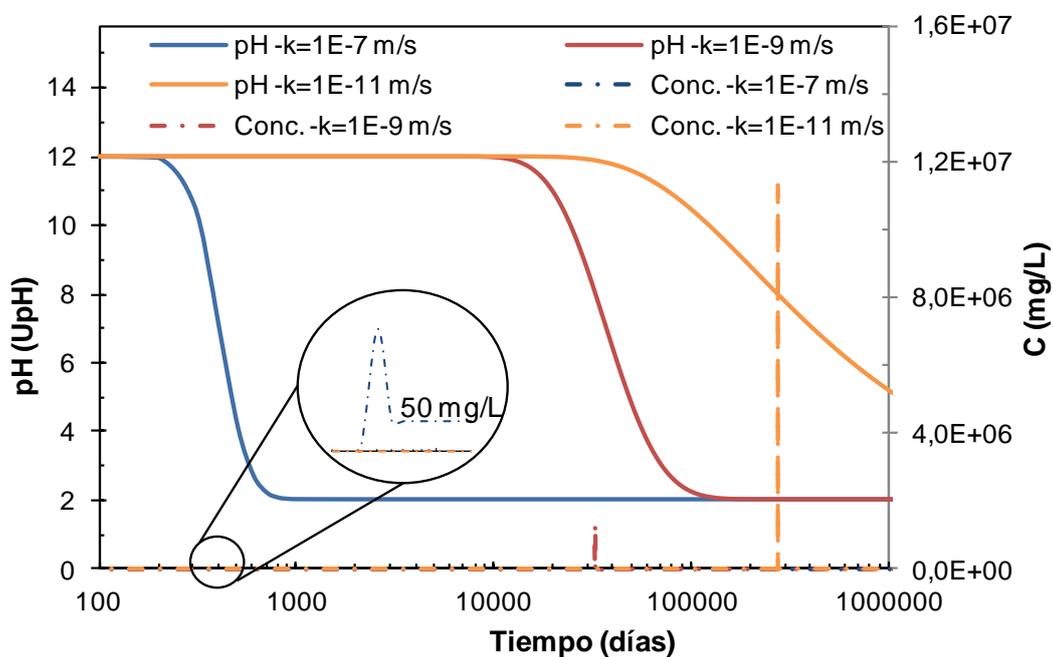


Figura 7.11: Perfiles de pH y concentraciones iónicas para diferentes conductividades hidráulicas de la barrera. El modelo considera $espesor = 0,3 \text{ m}$, $H_p = 1 \text{ m}$, $n = 0,4$, $CNA = 100 \text{ gH}^+/\text{kg}$ y $pHp = 8$.

Resulta importante resaltar que existe un valor de k a partir del cual una mayor reducción de este parámetro no provoca un aumento sustancial en el tiempo de remediación, siendo para el ejemplo mostrado igual a 10^{-10} m/s (Figura 7.12). Como comparación con el aumento en la longitud de la barrera, una disminución en la conductividad hidráulica no permitiría tratar una mayor cantidad de agua contaminada, sino que aislaría al contaminante por más tiempo.

Adicionalmente, debido a que la remediación se encuentra controlada en gran medida por la precipitación (Capítulo 5), y esta depende fuertemente del pH, resulta de interés analizar distintos escenarios para fluidos permeantes con distinta acidez. La Figura 7.13

la variación del pH a la salida de una barrera de 1 m de espesor, junto con la evolución de la concentración del contaminante. Puede notarse un leve aumento en el tiempo de remediación, así como también en la concentración del efluente debido a la mayor cantidad de agua tratada. Es importante resaltar que el tiempo de tratamiento no varía en gran medida con el pH de la muestra a tratar, por lo que un modelado con valores de pH extremadamente bajos (pH=2) nos permite una gran cantidad de posibilidad de tratamiento, sin sobredimensionar el sistema en gran medida.

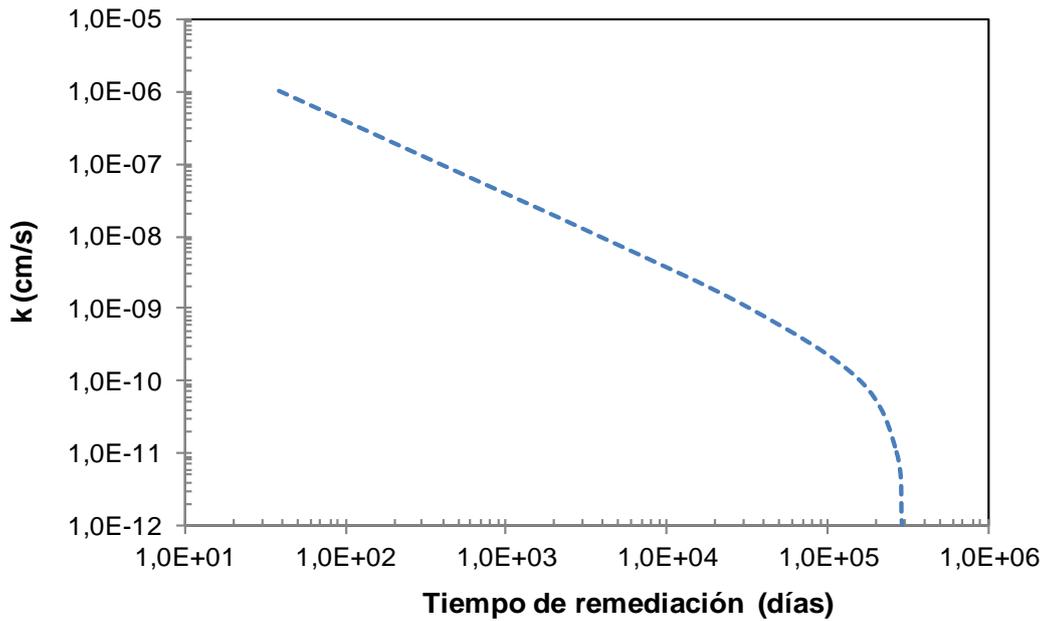


Figura 7.12: Variación del tiempo de remediación con la conductividad hidráulica de la barrera.

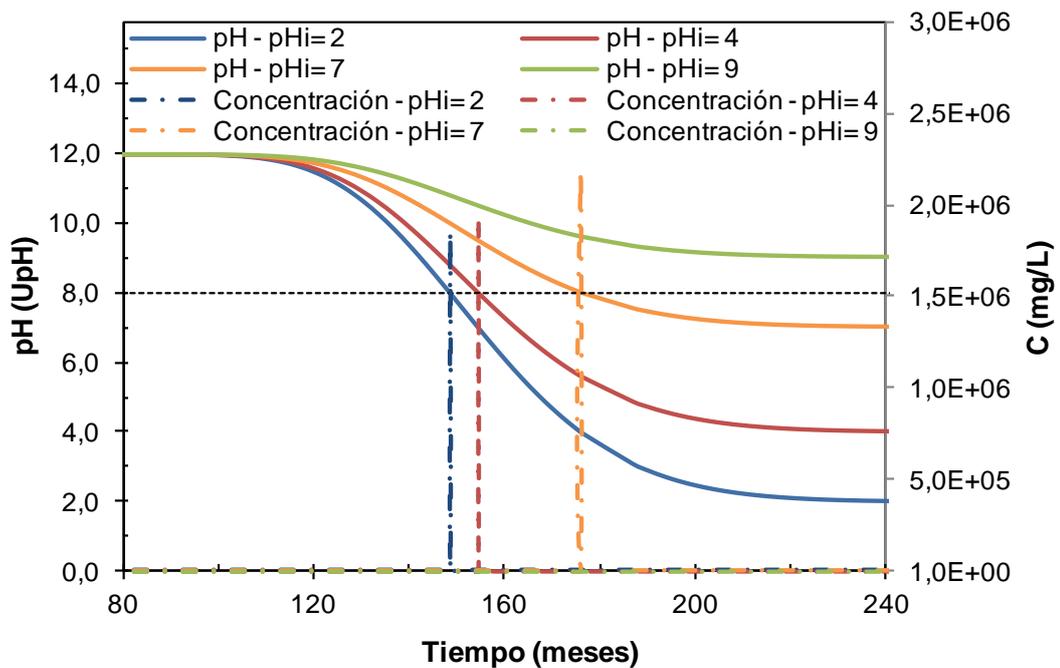


Figura 7.13: Variación del tiempo de remediación con el pH inicial del fluido permeante. El modelo considera espesor = 1 m, $k = 10^{-7}$ m/s, $n = 0,4$, $CNA = 100$ gH⁺/kg y pHp = 8.

Por último, el diseño de un correcto sistema drenante permitirá manejar la altura del líquido en contacto con la barrera y por lo tanto su gradiente hidráulico. La Figura 7.14 muestra la variación del pH y la concentración iónica para una barrera de 0,6 m con $k=10^{-9}$ m/s y distintos gradientes hidráulicos. Puede observarse que el tiempo de remediación aumenta con la disminución del gradiente hidráulico, debido al mayor tiempo de contacto y menor cantidad de líquido permeado a medida que disminuye este parámetro. Sin embargo, debe notarse que la relación no es lineal, por lo que existirá un relación de compromiso entre el esfuerzo implicado en la reducción del gradiente (sistema de drenaje) y el tiempo de remediación esperado.

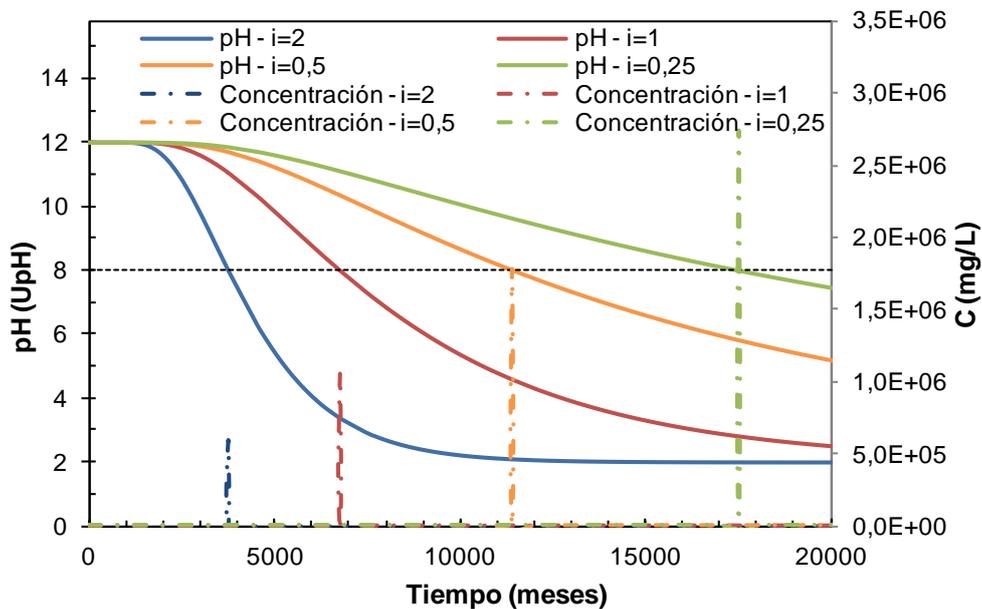


Figura 7.14: Variación del tiempo de remediación con el gradiente hidráulico de la barrera. El modelo considera $espesor = 0,6$ m, $k = 10^{-9}$ m/s, $n = 0,4$, $CNA = 100$ gH⁺/kg y $pH_p = 8$.

7.4. Barreras “inteligentes” acopladas

7.4.1. Modelación

Integrando los resultados de remediación obtenidos para una barrera de material granular reactivo como la escoria, acoplados al control hidráulico y la remediación lograda también en una barrera de suelo-bentonita, es posible establecer nuevos diseños de barreras de contención/remediación. En este caso, el pulso de concentración obtenido una vez que se alcanza la capacidad máxima de neutralización de la barrera de escoria puede considerarse como una descarga puntual hacia la barrera de limo-bentonita, seguida por un frente contaminante de concentración constante igual a la inicial del lixiviado.

Para resolver este problema, se buscó una solución a la ecuación 7.14, de advección-dispersión-retardo, utilizando diferencias finitas. Las Ecuaciones 7.17 y 7.18 muestran las diferencias regresivas de primer orden de la derivada primera de la concentración con respecto al tiempo y a la distancia, respectivamente. La Ecuación 7.19 presenta en diferencias finitas de segundo orden la derivada segunda de la concentración con respecto a la distancia. Finalmente, la Ecuación 7.20 representa la solución al modelo de advección-dispersión-retardo mediante diferencias finitas.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{C_{i,j} - C_{i,j-1}}{\Delta t} \quad 7.17$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C_{i,j} - C_{i-1,j}}{\Delta x} \quad 7.18$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{C_{i-1,j} - 2C_{i,j} + C_{i+1,j}}{\Delta x^2} \quad 7.19$$

$$C_{i,j} = \left[\frac{C_{i+1,j} \frac{D_L}{R\Delta x^2} + C_{i-1,j} \left(\frac{D_L}{R\Delta x^2} + \frac{v}{R\Delta x} \right) + \frac{C_{i,j-1}}{\Delta t}}{\frac{D_L}{R\Delta x^2} + \frac{v}{R\Delta x} + \frac{1}{\Delta t}} \right] \quad 7.20$$

A partir de la Ecuación 7.20, es posible modelar la variación dentro de la barrera de limo-bentonita mediante diferencias finitas que contemplen las condiciones iniciales y de borde planteadas para cada situación. Para el caso de una barrera inteligente acoplada para el fondo de celdas en un relleno sanitario, las condiciones iniciales y de contorno serían:

1. $C_{(0,0)} = C_p$, la concentración inicial de entrada a la barrera de suelo-bentonita corresponde a la concentración del pulso a la salida de la barrera de escoria;
2. $C_{(x,0)} = 0$ para $x > 0$, indica que la concentración inicial del metal en la barrera de suelo bentonita es 0;
3. $C_{(x,\infty)} = C_0$ para $x \geq 0$; indica que a un tiempo suficientemente elevado, la concentración en toda la barrera será igual a la del lixiviado.

La Figura 7.15 presenta los resultados obtenidos mediante modelación numérica de la Ecuación 7.20, donde se considera el transporte de contaminantes en una barrera de suelo-bentonita que se encuentra a continuación de una barrera de escoria. Para las partes (a) y (b) de la Figura 7.15 se mantuvieron constantes valores como la porosidad y densidad de la muestra, y los coeficientes de dispersión y retardo. En la Figura 7.15(a) se fijó un gradiente hidráulico igual a 2 y se analizó la influencia de la conductividad hidráulica, mientras que en la Figura 7.15(b) se fijó una $k = 10^{-9}$ m/s y se modificó el gradiente hidráulico. Para cada todos los casos, se consideró la

Concentración Pico (C_p) obtenida en los apartados previos (Figura 7.11 y Figura 7.14), mientras que la concentración del lixiviado que atraviesa la barrera de escoria una vez saturada su CNA es de 50 mg/L.

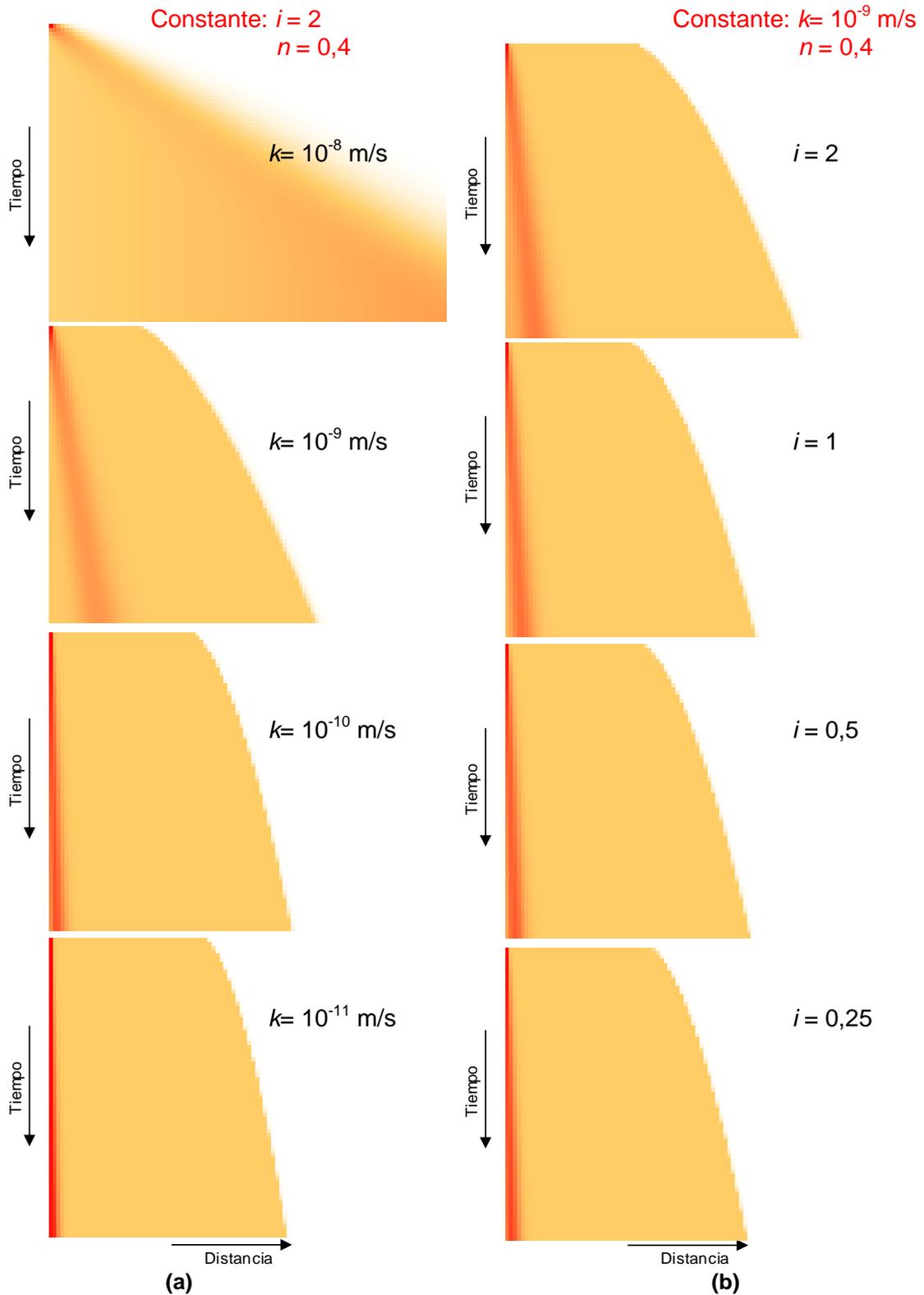


Figura 7.15: Transporte de contaminantes dentro de una barrera de suelo-bentonita. (a) Influencia de la conductividad hidráulica, (b) influencia del gradiente hidráulico.

La Figura 7.16 muestra un resumen de la variación en la concentración del contaminante, correspondiente a los valores obtenidos numéricamente en la Figura 7.15(b) para un gradiente hidráulico igual a 2. Debido a que la concentración de metal en el lixiviado modelado es igual a 50 mg/L, se calculó de acuerdo a las condiciones de la barrera, que se neutralizaron 90 Vp previo a la liberación del pulso contaminante. El pulso inicial corresponde de esta manera a una descarga de concentración de metal igual a 4500 mg/L, liberada una vez que se saturó la CNA de la escoria. Puede observarse cómo el pulso inicial es advectado y dispersado en la barrera con el correr del tiempo.

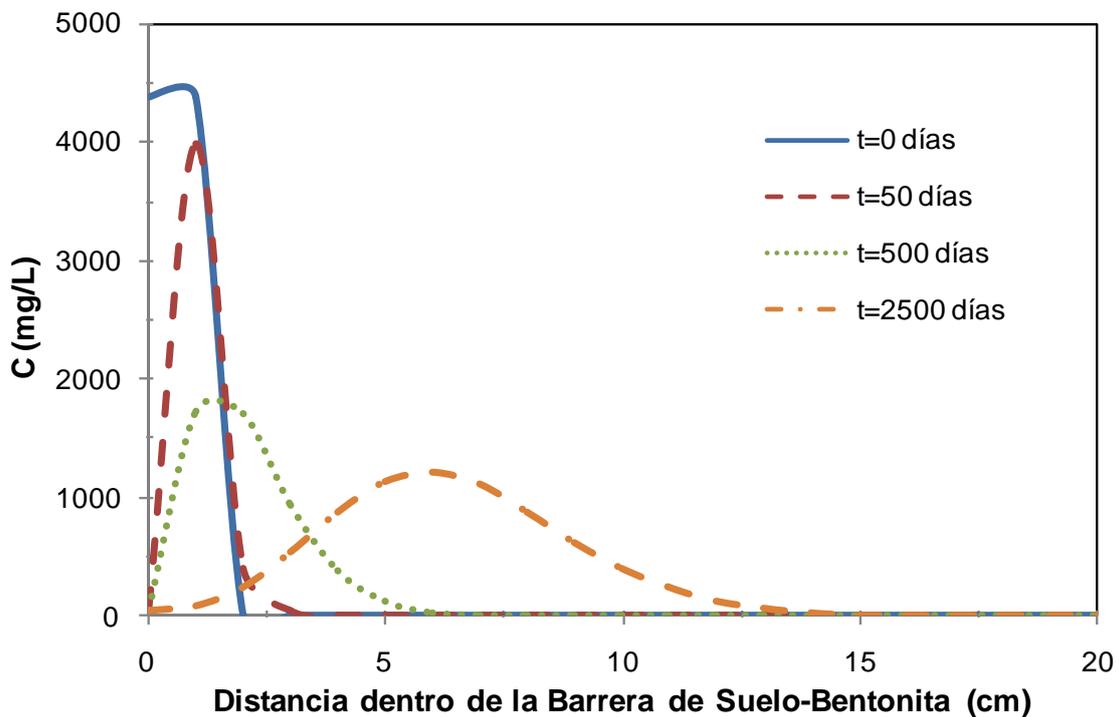


Figura 7.16: Concentración de un contaminante en una barrera de suelo-bentonita, considerando $D_L = 5 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, $k = 5 \times 10^{-9} \text{ m/s}$ y $CNA = 100 \text{ gH}^+/\text{kg}$.

Adicionalmente, la Figura 7.17 muestra los resultados modelados para un tiempo fijo (230 días) y distintas conductividades hidráulicas, resumiendo de alguna manera la Figura 7.15(a) para un tiempo específico. Los resultados obtenidos muestran que la distancia de viaje del frente contaminante no sufre diferencias significativas para $k < 10^{-10} \text{ m/s}$. En este contexto es importante resaltar que la concentración pico, C_p , que se registra al inicio de la barrera de suelo-bentonita es distinta para las diferentes conductividades hidráulicas, de acuerdo a lo presentado en la Figura 7.11.

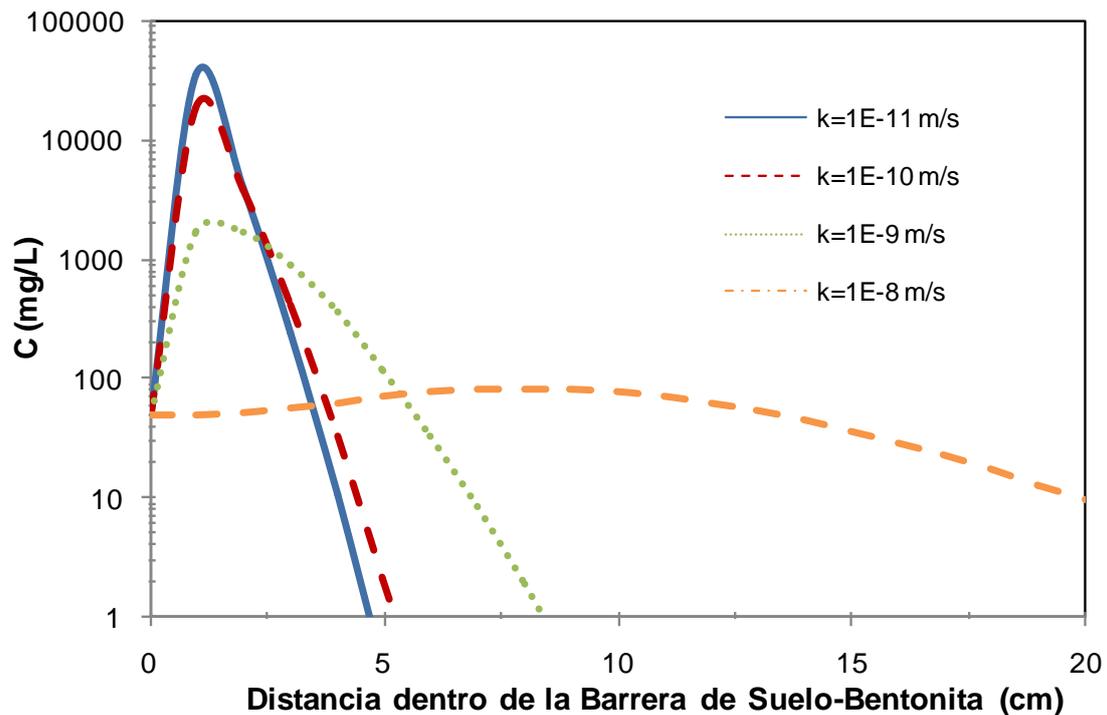


Figura 7.17: Variación del tiempo de remediación con la conductividad hidráulica de la barrera, considerando $D_L = 5 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, $t = 230$ días y $CNA = 100 \text{ gH}^+/\text{kg}$.

7.4.2. Barreras con desempeños equivalentes

Los resultados presentados permiten optimizar el diseño de las barreras de contención en los rellenos sanitarios. Se definen como barreras equivalentes las que permiten lograr el mismo tiempo de transporte para que un frente contaminante avance hasta el 50% de la concentración inicial. De esta manera es posible obtener soluciones con longitudes equivalentes de barrera (L_{eq}) para diferentes conductividades hidráulicas.

La Figura 7.18 muestra que la longitud equivalente a la de una barrera de 1 m con $k = 10^{-9} \text{ m/s}$ se triplica cuando k se reduce en un orden de magnitud, producto, por ejemplo, de una mala compactación o distribución de la bentonita. Por otro lado, disminuciones de uno y dos órdenes de magnitud con respecto al valor de referencia permitirían utilizar una barrera del 40% y 25% de la longitud original, respectivamente. Si bien estos valores de k pueden alcanzarse fácilmente con el agregado de nutrientes al momento de la compactación, es necesario asegurar la uniformidad en la compactación, distribución y altura de la barrera, por lo que estas consideraciones constructivas deben tenerse en cuenta al momento de la construcción de la barrera.

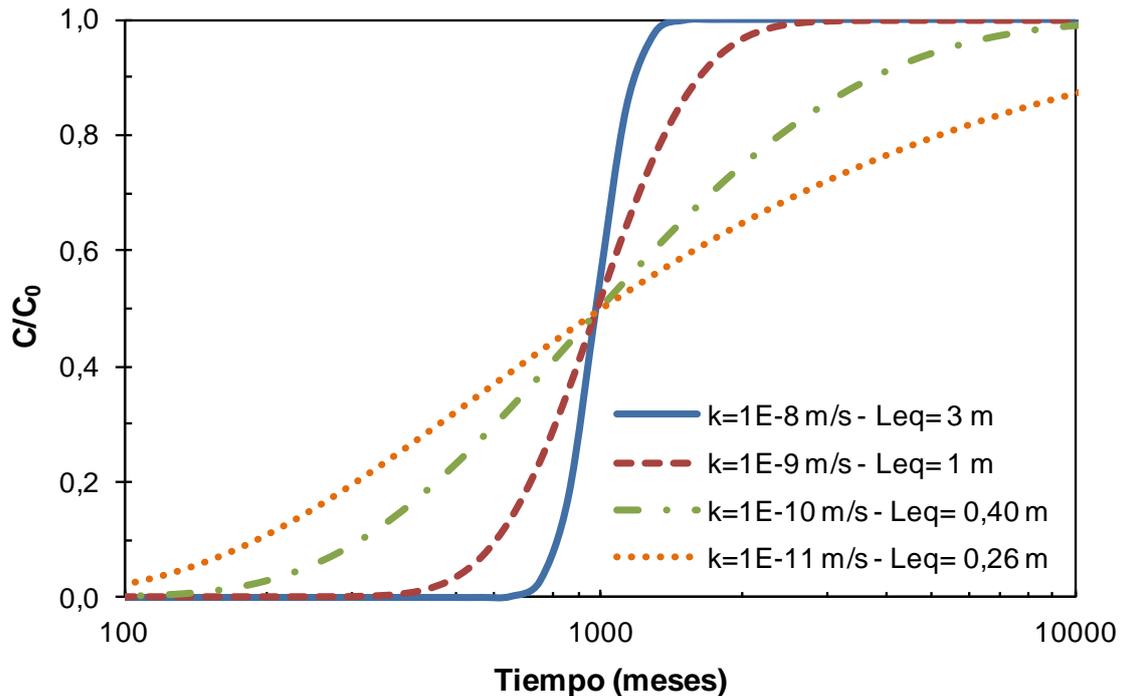


Figura 7.18: Influencia de la conductividad hidráulica en la Longitud equivalente de una barrera de contención considerando $i = 1$, $K_d = 2,5$, $n = 0,4$ y $\rho_d = 1500 \text{ kg/m}^3$ y $CNA = 100 \text{ gH}^+/\text{kg}$.

Otro factor que influye significativamente en el desempeño de una barrera es el gradiente hidráulico. Si se considera un espesor de barrera constante, el gradiente hidráulico viene dado por la altura de lixiviado por encima de la misma. Considerando una barrera de 1 m de suelo-bentonita, con una conductividad hidráulica $k = 10^{-9} \text{ m/s}$, se pueden establecer distintas Leq para diferentes alturas de lixiviados (H_p), tomando como referencia un valor de $H_p = 1 \text{ m}$ (Figura 7.16). La Figura 7.19 muestra la sensibilidad de la longitud de la barrera frente a un cambio en la altura de lixiviado. Los resultados muestran que a mayor acumulación de lixiviado, se requieren barreras de mayor espesor. Una elevada acumulación de lixiviados, obligarían a la construcción de una barrera con espesor casi un 40% mayor. Por otro lado, una disminución a la mitad o a la cuarta parte en la altura de lixiviado permitiría construir una barrera de una longitud equivalente igual al 74% y un 56% de la longitud original, respectivamente.

La Figura 7.20 resume los resultados mostrados anteriormente, en relación a la carga y la conductividad hidráulica. Puede observarse que los efectos más perjudiciales se obtienen en barreras con una elevada conductividad hidráulica (e.g. por una mala compactación), para lo cual se necesita una barrera del triple de longitud para subsanar una zona con una conductividad hidráulica de un orden de magnitud mayor a lo establecido.

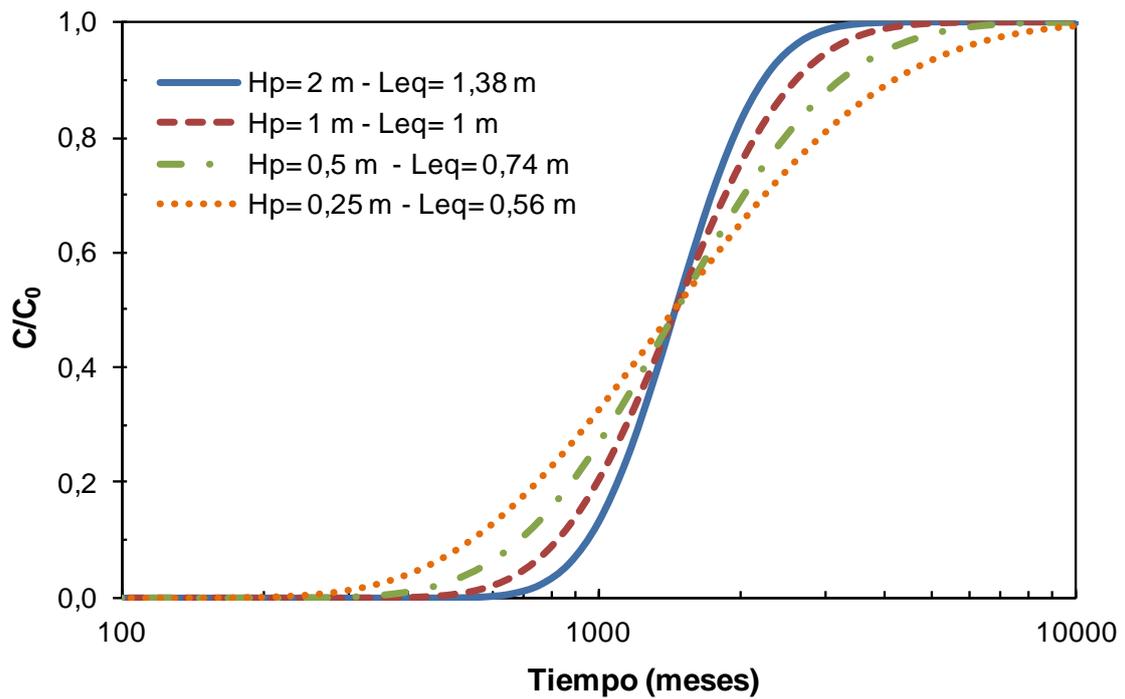


Figura 7.19: Influencia de la carga hidráulica en la Longitud equivalente de una barrera de contención considerando $k=10^{-9}$ m/s $K_r=2,5$, $n=0,4$ y $\rho_s=1500$ kg/m³ y $CNA=100$ gH⁺/kg

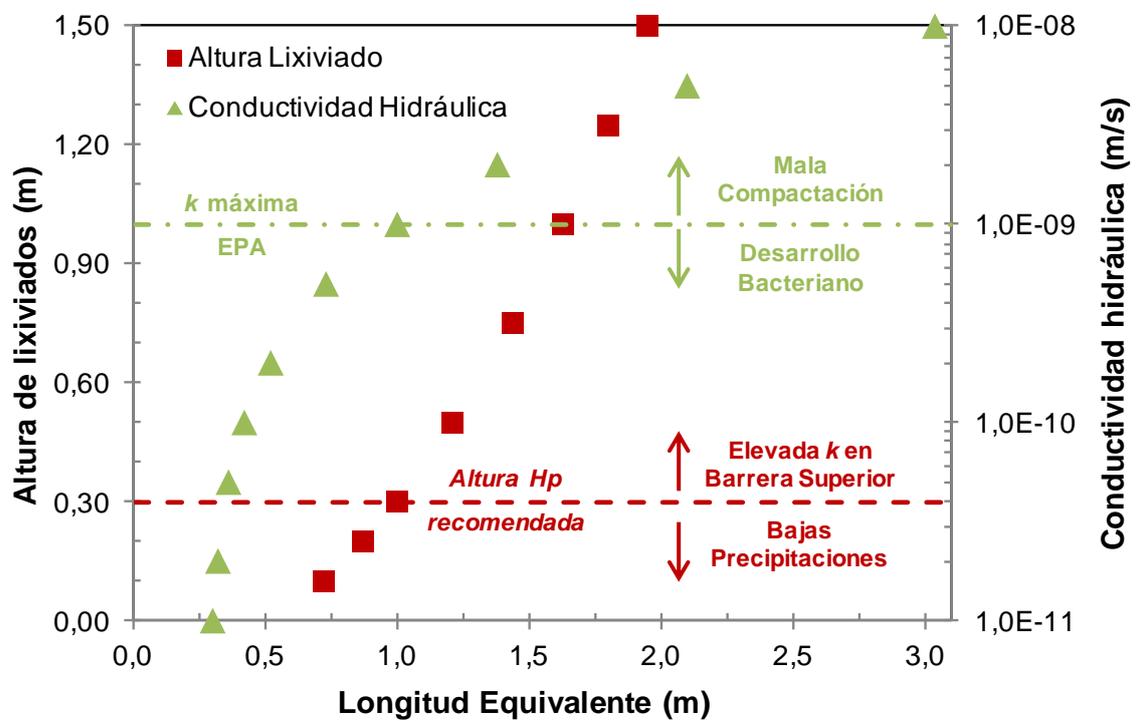


Figura 7.20: Influencia de la carga (H_p) y la conductividad hidráulica (k) en la Longitud equivalente de una barrera de contención.

Adicionalmente a la modificación de las características de la barrera de suelo-bentonita compactada, es posible generar una barrera compuesta, utilizando la escoria siderúrgica. La escoria puede utilizarse como material drenante por debajo de la geomembrana donde adicionalmente serviría para detectar filtraciones en dicha geomembrana, o mezclada junto con el limo y la arcilla.

Sin embargo, su uso como material drenante previo a la barrera de suelo-bentonita genera una descarga puntual de muy elevada concentración, una vez que se satura la capacidad de neutralización de ácidos de la escoria. Así, este pico de concentración elevada, aún cuando se lo considere una descarga puntual, provoca un rápido transporte a través de la barrera de suelo-bentonita debido al incremento del transporte difusivo. Por esta razón, si se desea reducir el espesor de la barrera de suelo-bentonita, sólo puede compensarse aumentando el espesor del filtro superior de escoria, con el objeto de disminuir el gradiente y retrasar así el flujo advectivo.

La Figura 7.21 muestra la cantidad de escoria necesaria a agregar para compensar una disminución en el espesor de la barrera de suelo-bentonita. Puede observarse que existe un compromiso entre la reducción de la sección de suelo-bentonita y la sección de escoria, ya que un aumento en la escoria disminuye el gradiente hidráulico y por lo tanto la advección, pero este aumento de material reactivo también aumentará la concentración pico y por lo tanto la difusión. Como resultado, es importante remarcar que la cantidad de escoria necesaria para disminuir el espesor de la barrera suelo-bentonita es ampliamente superior, tornándose opción tecnológicamente inconveniente.

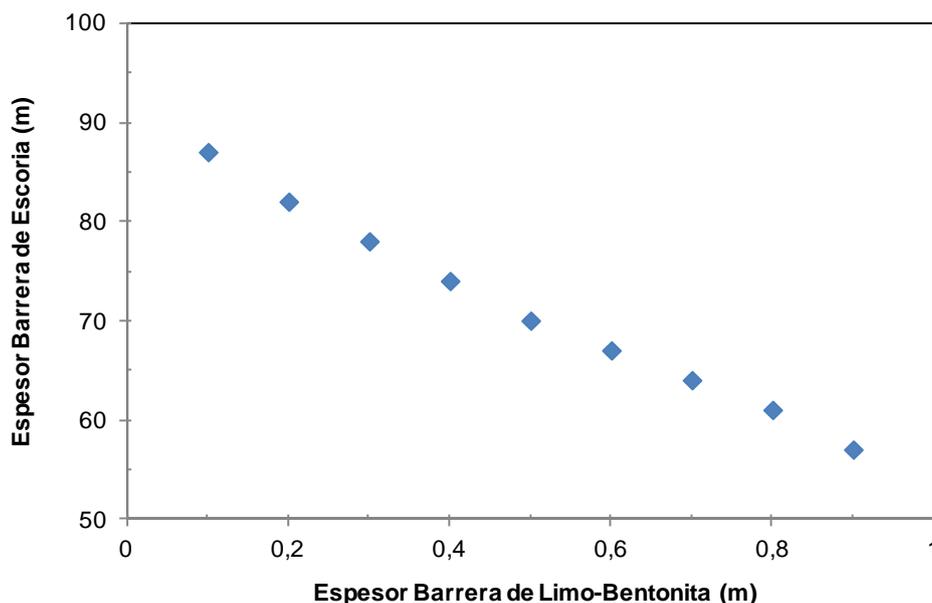


Figura 7.21: Cantidad de escoria a agregar frente a una reducción en la barrera geológica.

7.5. Conclusiones

En el presente Capítulo se exponen distintos modelos de transporte a través de materiales granulares, con una reseña sobre los procesos que influyen según las diferentes condiciones planteadas. Se modelaron barreras de contención con mezclas de limo-bentonita, barreras reactivas de adsorción-precipitación con escorias siderúrgicas y distintas configuraciones de barreras mixtas, considerando todos los materiales ensayados experimentalmente en capítulos previos. Las principales conclusiones pueden resumirse de la siguiente manera:

- El transporte de contaminantes en un medio poroso se encuentra influenciado por el flujo advectivo y el difusivo, y las reacciones químicas que actúan como fuentes y/o sumideros. Dentro de los parámetros del medio sólido que gobiernan el flujo se encuentran el tamaño y distribución de poros y partículas, la superficie específica, el punto de carga cero, la conductividad hidráulica o la capacidad de neutralización de ácidos o de adsorción frente a un compuesto particular. Dentro de las características propias del fluido se encuentran su densidad, viscosidad y altura hidráulica, mientras que con respecto al contaminante es importante resaltar el pH de precipitación, su carga eléctrica y su concentración.
- El transporte advectivo predomina a velocidades elevadas de flujo, mientras que para velocidades menores a 10^{-9} m/s la difusión comienza a tomar relevancia significativa. Aún así, a medida que se consideran mayores distancias de transporte, la advección vuelve a cobrar más fuerza.
- El retardo promovido por la adsorción de un contaminante resulta fundamental en la evaluación del proceso de transporte. En el caso particular de la bentonita, su carga negativa en todo el rango de pH promueve un retraso cercano a dos órdenes de magnitud en el tiempo de desplazamiento de cationes metálicos.
- La modificación de la conductividad hidráulica derivada del crecimiento de microorganismos en los poros del suelo es de gran relevancia para los procesos de contención. Los resultados obtenidos mediante simulaciones numéricas muestran que es posible lograr tiempos de contención similares a los obtenidos con barreras de limo-bentonita, mediante el uso de limo con un agregado de nutrientes para favorecer el desarrollo bacteriano. Las reducciones en k y el tiempo al que se alcanza dicha reducción son suficientes para prevenir el desplazamiento del frente contaminante.

- La utilización de escoria siderúrgica provoca un retardo en el frente contaminante y una acumulación de metales dentro del filtro, los cuales son liberados en una descarga puntual una vez que se agota su capacidad de neutralización de ácidos. Mediante sistemas de detección de pH, sería posible capturar dicho pulso y tratar volúmenes mucho más pequeños de agua contaminada.

- El gradiente hidráulico y la capacidad de neutralización de ácidos de la escoria juegan un papel complejo afectando el transporte de masa a través de las barreras. Los resultados numéricos muestran que es posible utilizar una mezcla de escoria con arena inerte y obtener valores de remediación similares a aquellos alcanzados con la escoria pura, utilizando la cantidad adecuada de material reactivo e inerte. Si bien esto disminuye la cantidad de material reactivo necesario, implica un aumento en el espesor de la barrera con el objeto de disminuir el gradiente hidráulico y lograr un desempeño equivalente.

- No resulta recomendable utilizar la escoria como material filtrante, previo a una barrera de contención de limo-bentonita, como las utilizadas en los rellenos sanitarios. El pulso de concentración provocado por la escoria provoca un rápido transporte por dispersión que adelanta el frente contaminante. La cantidad de escoria necesaria para aumentar la longitud de la barrera lo suficiente para atenuar este efecto resulta extremadamente elevada.

- Una opción viable es la mezcla de escoria, limo y bentonita como materiales constituyentes de la barrera. El modelo propuesto indica que cuanto mayor es el reemplazo del limo por la escoria, menores son las alturas finales alcanzadas. Esta conclusión sin embargo precisa de dos comprobaciones específicas: en primer lugar la cantidad de limo y bentonita mínima que se requieren para obtener la conductividad hidráulica deseada, y segundo la capacidad de los microorganismos de desarrollarse en entornos de elevado pH.

Capítulo 8

Conclusiones y Recomendaciones para Futuros Estudios

8.1. Conclusiones

En la presente Tesis se analiza el desplazamiento de fluidos de distinta naturaleza a través de barreras granulares. Los estudios realizados se enfocan en los siguientes aspectos:

- Revisión de los mecanismos de interacción fluido-partícula y su influencia en la remediación y contención de fluidos contaminantes;
- Análisis de la capacidad sorbente de una arcilla natural para la remoción de iones metálicos en solución;
- Estudio de la capacidad de remediación, mediante mecanismos de adsorción/precipitación de iones metálicos, de una escoria siderúrgica;
- Evaluación de la influencia de la actividad bacteriana en el comportamiento hidráulico y mecánico de barreras de limo-bentonita compactadas;
- Desarrollo y aplicación de modelos de transporte de contaminantes a través de barreras reactivas de alta y baja conductividad hidráulica.

A partir de los resultados obtenidos y análisis realizados en la presente Tesis, es posible extraer las siguientes conclusiones. En relación al comportamiento físico-químico de la bentonita en la remoción de cationes metálicos:

- La carga superficial de la bentonita resulta negativa en todo el rango de pH analizado (pH mayor a 2), mientras que valores de pH menores provocan la disolución del mineral. De esta manera esta arcilla resulta óptima para la adsorción de cationes metálicos con cargas positivas, aumentando su remoción a medida que aumenta el pH debido al aumento en la carga eléctrica resultante de las partículas de bentonita.

- La estructura obtenida en una suspensión de bentonita depende fuertemente del pH y la fuerza iónica de la misma. El comportamiento a fuerzas iónicas mayores a 10^{-1} M resulta independiente del pH, la elevada fuerza iónica provoca una disminución en el espesor de la doble capa difusa y un acercamiento entre las partículas. Bajo estas condiciones el comportamiento de la bentonita se condice con estructuras agregadas por las caras. A medida que disminuye la fuerza iónica, el pH de la solución empieza a jugar un rol mayor en la sedimentación de la suspensión y las estructuras formadas. De esta manera se observan comportamientos coincidentes con estructuras del tipo borde-borde a concentraciones iónicas entre 10^{-1} M y 10^{-3} M y valores de pH entre el punto isoeléctrico (PIE) del borde y el PIE de la partícula. Finalmente, a concentraciones iónicas aún menores, se observa una dispersión completa de las partículas, debido a que en todo el rango de pH la carga superficial es negativa y las bajas concentraciones iónica promueven un aumento en la doble capa difusa y por lo tanto un alejamiento de las partículas.

- La Fuerza Iónica (FI) también es importante en la remoción de metales. Menores FI promueven un alejamiento de las partículas, y aumentan el área expuesta disponible para el proceso de adsorción. Para los metales analizados, este efecto resulta más relevante para el cadmio y el cobre, particularmente a concentraciones bajas de metal.

- La remoción de Cd, Cu y Pb en suspensiones con partículas de bentonita se encuentra gobernada por la cinética, debido en parte a la falta de desarrollo de flocs de mayores tamaños. Para los metales analizados, tratados de manera individual o en conjunto, la remoción alcanza el equilibrio entre los 15 minutos y las 2 horas. Esto indica un elevado potencial para la utilización de la bentonita en técnicas de remoción *ex situ*, mientras que permite trabajar con una velocidad de filtrado elevada en tratamientos *in situ*.

- La capacidad de adsorción en bentonita en las concentraciones ensayadas se encuentra descrita por modelos del tipo Freundlich para el cadmio y el plomo, mientras que el modelo lineal representa mejor la adsorción del cobre. Es posible identificar una capacidad de remoción creciente entre el plomo, el cadmio y el cobre, respectivamente, cuando los metales son tratados individualmente. Sin embargo, en el caso de coexistencia de estos metales, la menor remoción se verificó para el cadmio, seguido por el plomo, manteniéndose el cobre como el

cación con mayor remoción. Estos resultados confirman que es evidente la adsorción selectiva de metales en la bentonita ensayada.

En relación a la remoción de metales en solución por reacciones con la escoria siderúrgica, los principales aportes y conclusiones obtenidos se resume de la siguiente manera:

- La escoria siderúrgica tiene un punto de carga cero cercano a 7,8 UpH. Esto indicaría que la remoción de metales por adsorción se observará a valores de pH mayores al señalado. Sin embargo, debido a su elevada capacidad de neutralización de ácidos (CNA), el principal mecanismo de remediación consiste en la precipitación de los cationes metálicos en la forma de hidróxidos.
- Al tratar los metales de manera individual pudieron observarse valores de pH de precipitación para el Cd, Cu y Pb iguales a 7, 6 y 7, respectivamente. Sin embargo, al tratar los metales en conjunto, el valor umbral para estos metales fue de 8, 6 y 6, respectivamente. Esto indica que resulta muy difícil separar la remoción mediante precipitación de aquella lograda por adsorción. Sin embargo, las elevadas remociones alcanzadas en ensayos sin escoria permiten inferir que la precipitación gobierna la remediación de estos metales tratados con escoria. Si bien la fase esperada es la formación de los hidróxidos metálicos, la gran heterogeneidad del material permite la formación de nuevas fases solubles e insolubles a distintos valores de pH.
- La cinética de la remediación con escoria siderúrgica se encuentra completamente ligada al aumento del pH en la solución. Para las condiciones ensayadas, fue posible alcanzar el estado de equilibrio entre los 5 minutos y las 5 horas. Si bien la diferencia es significativa, el tiempo máximo sigue siendo bajo, lo que permitiría la utilización de la escoria en procesos de remediación rápidos (como por ejemplo en agitadores).

En relación a influencia de la actividad bacteriana en las propiedades hidráulicas y mecánicas de una barrera de baja permeabilidad, las principales contribuciones se resumen como:

- La conductividad hidráulica de una barrera de limo disminuye con el agregado de bentonita. Cuando las muestras de limo son compactadas y permeadas con agua destilada (AD), se observaron disminuciones de 1 y hasta casi 2 órdenes de

magnitud cuando se le agregó 5% y 10% de bentonita, respectivamente. Asimismo, k resultó independiente del tiempo.

- La modificación de la Doble Capa Difusa provocada por un aumento de la fuerza iónica del fluido permeante, o la precipitación de carbonatos dentro de la barrera tienen efectos despreciables frente a los cambios globales observados en k cuando las mismas son permeadas con lixiviado natural (LN).
- La inoculación de microorganismos en la barrera, ya sea mediante el permealado con LN o una Solución de Nutrientes (SN) provoca una reducción de k de hasta 2 órdenes de magnitud, independientemente del contenido de bentonita. En general, a medida que aumenta el contenido de bentonita, disminuye el tiempo al cual se reduce la conductividad hidráulica.
- El compactado con la SN reduce el tiempo que tarda en disminuir la conductividad hidráulica. Por su parte, un aumento en la temperatura desde 20 °C a 35 °C no provoca cambios significativos en k .
- Las variaciones de k obtenidas, analizadas mediante distintos modelos de crecimiento bacteriano, son coincidentes con el desarrollo de biofilms celulares, más que con el desarrollo de colonias aisladas o agregados celulares. La influencia bacteriana fue confirmada mediante una Solución de Antibióticos (SA), cuyo permealado provocó el aumento de k hasta alcanzar los valores iniciales antes de que se produjera la biocolmatación.
- Las barreras compactadas de limo y mezclas de limo con distintos contenidos de bentonita presentan un ablandamiento relativo (mayor deformación) al ser permeadas con LN frente a aquellas permeadas con AD, cuando son sometidas a bajas presiones. Por el contrario, pudo observarse una rigidización de las muestras cuando las mismas fueron analizadas a presiones más elevadas. Mientras el ablandamiento puede atribuirse al desarrollo de biofilms, cuya presencia se confirmó mediante microscopía electrónica de barrido, la rigidización se encuentra gobernada por un aumento en el número de contactos entre partículas.
- Las presiones (P_{air}) a partir de las cuales las muestras permeadas con LN pasan de evidenciar un ablandamiento a mostrar una rigidización varía con el contenido de partículas con tamaño menor a 2 micrómetros. La influencia de las partículas del tamaño de arcillas en el tamaño y la distribución de los poros del

suelo provoca que dicha presión varíe entre 700 kPa, 300 kPa y 150 kPa aproximadamente, para muestras con 0%, 5% y 10% de bentonita, respectivamente. De esta manera, un aumento en el contenido de partículas finas provoca un mayor número de contactos entre partículas (o número de coordinación) y por consiguiente una presión de cambio menor, mientras que la disminución de bentonita promueve poros de mayores tamaños y consecuentemente un aumento en el desarrollo microbiológico.

- El comportamiento hidráulico de las barreras debe incorporar en su diseño parámetros como los fluidos de compactación y permeante, además del contenido de bentonita y grado de compactación. De esta manera se logra una optimización en el desempeño de las barreras de suelo-arcilla compactadas para la aislación y contención de líquidos contaminantes.

En relación a los modelos de transporte propuestos y aportes relevantes para el diseño de barreras de contención, las principales conclusiones obtenidas son:

- Existe una gran variedad de modelos de transporte de contaminantes en medios porosos, los cuales varían en complejidad, tiempo de análisis y precisión de los resultados. De esta manera, es posible acoplar los flujos derivados de la advección y de la difusión, e incorporar parámetros como el retardo por adsorción o fuentes y sumideros de especies debido a reacciones químicas. Sin embargo, resulta imprescindible desarrollar modelos simples que acoplen lo evaluado en la presente Tesis, a saber: influencia microbiológica, adsorción y precipitación controlada por un material reactivo.
- El transporte advectivo controla el transporte de contaminantes a través de las barreras cuando las velocidades de flujo son elevadas, mientras que a velocidades menores a 10^{-9} m/s la difusión comienza a incrementar su importancia. Sin embargo, si el espesor de la barrera aumenta por encima de los 1,5 metros para los valores de k e i habituales, el transporte dominante será siempre la advección.
- La adsorción de iones metálicos sobre las partículas de arcillas provoca un retardo cercano a los 2 órdenes de magnitud en el tiempo de transporte de contaminantes. Para este caso, la curva de Concentración vs. Tiempo muestra formas similares considerando y sin considerar el retraso, aunque desplazadas en el tiempo.

- La precipitación de cationes metálicos debido al aumento del pH por la acción de la escoria siderúrgica, genera también un retraso en el transporte. Sin embargo, en el caso de lixiviados ácidos, una vez que se agota la CNA de la escoria y el pH baja por debajo del pH de solubilización de los cationes, se genera un pulso de los cationes metálicos que se liberan de manera repentina. Esto permite tratar grandes volúmenes de agua, aunque resulta imperativo controlar el pulso liberado de los cationes metálicos.
- La modificación del gradiente hidráulico y la variación de la CNA global de la barrera mediante el agregado de inerte (e.g. arena) permiten obtener distintos diseños de barrera reactiva. Así, es posible obtener una misma remediación utilizando menos escoria pero un espesor de barrera mayor.
- Según el modelo desarrollado, no resulta conveniente utilizar la escoria como material filtrante previo a una barrera de limo-bentonita. Esto se desprende a partir de que el pico de concentración de metales provocado por la escoria afecta significativamente el transporte por difusión en la barrera. Adicionalmente, la altura de la barrera necesaria para atenuar este efecto resulta extremadamente elevada.
- Finalmente, la mezcla del limo, escoria y bentonita, permitiría acoplar las contribuciones de ambos materiales reactivos. Por un lado se puede lograr una baja conductividad hidráulica y un retardo del frente contaminante provocado por la bentonita, mientras que la utilización de la escoria permitiría un retardo aún mayor. De esta manera, con una instrumentación simple para el control del pH de los lixiviados se puede controlar la descarga de metales y aumentar de esta manera el tiempo para el cual la barrera es eficiente reteniendo los contaminantes.

8.2. Recomendaciones para futuros estudios

A partir de los resultados obtenidos y las conclusiones extraídas en la presente Tesis, resulta evidente la necesidad de continuar con el análisis de la interacción entre materiales reactivos y distintos contaminantes medidos. Sería de interés poder determinar de manera experimental mezclas de limo-escoria-bentonita, de manera de verificar una dosificación óptima para que simultáneamente la conductividad hidráulica sea $k=10^{-9}$ m/s y que la capacidad de retención de iones metálicos sea máxima.

Por otra parte, se considera importante evaluar la estabilidad química de la escoria a largo plazo, y analizar la influencia del pH en el desarrollo de microorganismos en el suelo. Se propone realizar ensayos de conductividad hidráulica y consolidación similares a los desarrollados, con mezclas de escoria y bentonita, utilizando arena como material de referencia.

Se debe profundizar el análisis de los mecanismos físicos y químicos de remoción promovidos por la bentonita y la escoria, debido a la alcalinización que provocan en la solución y su influencia en la capacidad de sorción. Resulta de interés cuantificar la contribución de cada mecanismo, identificar las fases precipitadas, y analizar la fuerza de interacción entre sorbato y sorbente.

Se considera importante verificar los modelos de transporte desarrollados mediante ensayos dinámicos de flujo, tanto para materiales individuales como para una mezcla compleja como el LN.

Por último, debido a la extensión del limo loésico a nivel regional, resulta significativo evaluar el transporte a través del mismo de contaminantes orgánicos. Además, la escoria, con un elevado contenido de Fe^0 , puede promover reacciones de reducción que disminuyan la toxicidad de los compuestos considerados.

Anexo I

Producción Científica y Tecnológica asociada a la Tesis

Artículos publicados

A) Capítulos de libro:

- i. Francisca F.M., Carro Pérez M.E., Glatstein D.A., Montoro M.A. (2011). *Contaminant Transport and Fluid Flow in Soils*. En Horizons in Earth Science Research Vol. 6, Benjamin Veress y Jozsi Szigethy (Eds.). Hauppauge, NY (USA). ISBN: 978-1-61470-462-1. Capítulos de Tesis que dieron origen a la publicación: 2 y 6.

B) En revistas con Referato:

- ii. Glatstein D.A. y Francisca F.M. (2013). *Hydraulic conductivity of compacted soils controlled by microbial activity*. Aprobado con revisiones en Journal of Environmental Engineering 35 (15) ISSN: 0959-3330, pp. 1886-1892. Capítulos de Tesis que dieron origen a la publicación: 6.
- iii. Francisca F.M. y Glatstein D.A. (2010), *Long term hydraulic conductivity of compacted soils permeated with landfill leachate*. Applied Clay Science 49 (3) ISSN: 0169-1317, pp. 187-193. Capítulos de Tesis que dieron origen a la publicación: 6.
- iv. Francisca F.M., Glatstein D.A. y Nieva P.M. (2009). *Aptitud de los limos compactados y estabilizados con bentonita como material de construcción de barreras en rellenos sanitarios*. Ingeniería Sanitaria y Ambiental 106 ISSN: 0328-2937, pp. 29-34. Capítulos de Tesis que dieron origen a la publicación: 6.

C) *En Congresos y Seminarios Internacionales con Referato:*

- v. Francisca F.M., Glatstein D.A. y Carro Pérez M.E. (2011), *Smart barrier design for groundwater remediation*. 14th Pan-American Conference on Soil Mechanics and Geotechnical Engineering, ISSMGE, Toronto, Canadá. Capítulos de Tesis que dieron origen a la publicación: 7.
- vi. Carro Pérez M.E. y Glatstein D.A. (2010). *Métodos innovadores para la remediación de aguas subterráneas*. Encuentro Centro de Jóvenes Investigadores del Bicentenario, Valparaíso, Chile. Capítulos de Tesis que dieron origen a la publicación: 7.
- vii. Glatstein D.A., Francisca F.M. y Nieva P.M. (2009). *Influencia del tiempo y del contenido de bentonita en la permeabilidad de limos utilizados para la construcción de barreras sanitarias*. III Congreso Interamericano de Residuos Sólidos de AIDIS, Buenos Aires, Argentina. Capítulos de Tesis que dieron origen a la publicación: 6.
- viii. Glatstein D.A. (2009). *Impacto de los fenómenos físico – químicos en la conductividad hidráulica de los suelos*. III Conferencia Sudamericana de Ingenieros Geotécnicos Jóvenes, Córdoba, Argentina. Capítulos de Tesis que dieron origen a la publicación: 7.

D) *En Congresos y Seminarios Nacionales con Referato:*

- ix. Francisca F.M. y Glatstein D.A. (2012) “*Influencia del desarrollo bacteriano en barreras de suelos compactados*”. XXI Congreso Argentino de Mecánica de Suelos e Ingeniería Geotécnica, Santa Fe, Argentina. Capítulos de Tesis que dieron origen a la publicación: 6.
- x. Glatstein D.A., Carro Pérez M.E. y Francisca F.M. (2010). *Diseño de barreras "inteligentes" para la remediación de aguas subterráneas*. XX Congreso Argentino de Mecánica de Suelos e Ingeniería Geotécnica, Mendoza, Argentina. Capítulos de Tesis que dieron origen a la publicación: 7.

Artículos en preparación

- xi. Francisca F.M. y Glatstein D.A. Título tentativo del artículo: *Kinetics and adsorption capacity of heavy metals by natural clays*. En preparación para ser enviada a Applied Clay Science. Capítulos de Tesis que dieron origen a la publicación: 4.
- xii. Glatstein D.A. y Francisca F.M. Título tentativo del artículo: *Influence of pH on Cd, Cu and Pb removal from water by steel slag*. En preparación para ser enviada a Waste Management and Research. Capítulos de Tesis que dieron origen a la publicación: 5.
- xiii. Francisca F.M y Glatstein D.A. Título tentativo del artículo: *Numerical model for landfill leachate transport in a permeable reactive barrier*. En preparación para ser enviada a Environmental Modelling and Software. Capítulos de Tesis que dieron origen a la publicación: 7.

Referencias

- Adamson A.W. y Gast A.P. (1997). *Physical Chemistry of Surfaces*. 6th Ed. Wiley Interscience, New York.
- Alyamani, M. S. y Sen, Z. (1993). "Determination of Hydraulic Conductivity from Grain-Size Distribution Curves". *Ground Water*, 31, 551-555.
- Amos, R.T. y Mayer, K.U. (2006). "Investigating the role of gas bubble formation and entrapment in contaminated aquifers: Reactive transport modeling". *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 87 (1-2), p. 123-154.
- ANMAT (Administración Nacional de Medicamentos, Alimentos y Tecnología Médica) (2012). *Código Alimentario Argentino – Capítulo XII: Bebidas Hídricas, Agua y Agua Gasificadas*. CABA, 60 p.
- Apak, R.; Güçlü, K. y Turgut, M.H. (1998). "Modeling of Copper(II), Cadmium(II), and Lead(II) Adsorption on Red Mud". *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 203 (1), p. 122–130.
- APHA (American Public Health Association) (1995). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 15th ed. American Public Health Association, Washington, D.C.
- Appelo, C.A.J. y Postma, D. (1993). *Geochemistry, groundwater and pollution*. Balkema, Rotterdam, ISBN 90-5410-105-9. 536 p.
- Artiole, J. y Fuller, W.H (1979), "Effect of Crushed Limestone Barriers on Chromium Attenuation in Soils". *Journal of Environmental Quality*, Vol. 8, p. 503-509.
- ASTM (American Society for Testing and Materials) (2007). *Annual book of ASTM Standards*, Vol. 04.08. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) (2004). *Toxicological Profile for Copper*. Atlanta, Georgia, 313 p.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) (2007). *Toxicological Profile for Lead*. Atlanta, Georgia, 582 p.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) (2008). *Toxicological Profile for Cadmium*. Atlanta, Georgia, 512 p.

- Attom, M.F. (1997). "The effect of energy level on soil properties". *Applied Clay Science*, Vol. 12 (1–2), p. 61–72.
- Aucott, M. (2006). *The fate of heavy metals in landfills: A Review*. New York Academy of Sciences. 22 pp.
- Banco Mundial (2013). *World Development Indicators: Freshwater*. Online at <http://wdi.worldbank.org/table/3.5>
- Bartzas, G. y Komnitsas, K. (2010). "Solid phase studies and geochemical modelling of low-cost permeable reactive barriers". *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 183 (1–3), p. 301–308.
- Battery Council International (2003). *National Recycling Rate Study*. Chicago, Illinois, 13 pp.
- Baveye, P.; Vandevivere, P.; Hoyle, B.L.; DeLeo, P.C. y Sánchez de Lozada, D. (1998). "Environmental impact and mechanisms of the biological clogging of saturated soils and aquifer materials". *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, Vol. 28 (2), p. 123–191.
- Bear, J. (1972). *Dynamics of Fluids in Porous Media*. Elsevier, New York, 764 p.
- Beaven, R.P.; Powrie, W. y Zardava, K. (2008). "Hydraulic properties of MSW". En: Geotechnical Characterization, Field Measurement and Laboratory Testing of Municipal Solid Waste. *Proceedings of the 2008 International Symposium on Waste Mechanics*. ASCE Geotechnical Special Publication No. 209, p. 1–43.
- Benner, S.G.; Blowes, D.W. y Ptacek, C.J. (1997). "A Full-scale Porous Reactive Wall for Prevention of Acid Mine Drainage". *Ground Water Monitoring and Remediation*, Vol. 17, p. 99-107.
- Benner, S.G.; Blowes, D.W.; Gould, W.D.; Herbert, R.B., Jr. y Ptacek C.J. (1999). "Geochemistry of a Permeable Reactive Barrier for Metals and Acid Mine Drainage". *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 33 (16), p. 2793–2799.
- Benson, C. y Daniel, D. (1990). "Influence of Clods on the Hydraulic Conductivity of Compacted Clay". *J. Geotech. Engrg.*, Vol. 116 (8), p. 1231–1248.
- Benson, C.H. y Dwyer, S.F. (2006). "Chapter 3: Material stability and applications", en Chien, C.C.; Inyang, H.I. y Everett L.G. (Eds.) *Barrier systems for environmental contaminant containment and treatment*. Taylor & Francis. Florida, USA. p. 143-208.

- Blowes, D.W. y Ptacek, C.J. (1992). "Geochemical remediation of groundwater by permeable reactive walls: removal of chromate by reaction with iron-bearing solids". *Subsurface Restoration Conference*, 3rd International Conference on Ground Water Quality Research, Dallas, Texas.
- Blowes, D.W.; Ptacek, C.J.; Waybrant, K.R. y Bain, J.G. (1995). "In Situ Treatment of Mine Drainage Water Using Porous Reactive Walls". *Proceedings, Biominet Annual General Meeting on Biotechnology and the Mining Environment*, Ottawa, Ontario, p 119-128.
- Blowes D.W., Ptacek C.J. y Jambor J.L. (1997). "In-Situ remediation of chromate contaminated groundwater using permeable reactive walls." *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 31, p. 3348-3357.
- Blowes, D.W.; Ptacek, C.J.; Benner, S.G.; McRae, C.W.T.; Bennett, T.A. y Puls, R.W. (2000). "Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers". *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 45 (1–2), p. 123–137.
- Bonaparte, R. (1990). *Waste Containment Systems: Construction, Regulation, and Performance*. Geotechnical Special Publications N° 26. American Society of Civil Engineers. New York.
- Bonaparte, R.; Daniel, D.E. y Koerner R.M. (2002). *Assessment and recommendation for improving the performance of waste containment systems*. USEPA Report. Cooperative Agreement Number, CR-821448-01-0.
- Bonham, M.; O'Connor, J.M.; Hannigan, B.M. y Strain, J.J. (2002). "Review article: The immune system as a physiological indicator of marginal copper status?" *British Journal of Nutrition*, Vol. 87, p. 393–403.
- Boone, D.R. y Bryant, M.P. (1980). "Propionate-degrading bacterium, *Syntrophobacter wolinii* sp. nov. gen. nov., from methanogenic ecosystems". *Appl Environ Microbiol.*, Vol. 40, p. 626–632.
- Bostick, W.D.; Shoemaker, J.L.; Osborne, P.E. y Evans-Brown, B. (1990). "Treatment and disposal options for a heavy metals waste containing soluble technetium-99". *ACS Symposium Series 422*, Emerging Technologies in Hazardous Waste Management. 345-367.
- Bowders, J. y Daniel, D. (1987). "Hydraulic Conductivity of Compacted Clay to Dilute Organic Chemicals". *J. Geotech. Engrg.*, Vol. 113 (12), p. 1432–1448.
- Boynton, S.S. y Daniel, D. (1985). "Hydraulic Conductivity Tests on Compacted Clay". *J. Geotech. Engrg.*, Vol. 111 (4), p. 465–478.

- British Geological Survey (2007). *British Geological Survey Annual Report 2006-07*. Nottingham, UK, 85 pp.
- British Geological Survey (2012). *World Mineral Production 2006-10*. Nottingham, UK, 87 pp.
- Brovelli, A.; Malaguerra, F. y Barry, D.A. (2009). "Bioclogging in porous media: Model development and sensitivity to initial conditions". *Environmental Modelling & Software*. Vol. 24 (5), p. 611–626.
- CFR (Code of Federal Regulations) (2014). "40 eCFR Part 258 - Criteria For Municipal Solid Waste Landfills". *U.S. National Archives and Records Administration*. Versión Electrónica, Fecha de Actualización 28/Marzo/2014.
- Chai, J-C.; Miura, N. (2002). "Comparing the performance of landfill liner systems". *Journal of Material Cycles and Waste Management*, Vol. 4 (2), p. 135-142.
- Chalermyanont, T. y Arrykul, S. (2005). "Compacted sand-bentonite mixtures". *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, Vol. 27 (2), p. 313-323.
- Chalermyanont, T.; Arrykul, S.; Charoenthaisong, N. (2009). "Potential use of lateritic and marine clay soils as landfill liners to retain heavy metals". *Waste Management*, Vol. 29 (1), p. 117–127.
- Cheremisinoff, N.P. (1998). *Groundwater Remediation and Treatment Technologies*. Elsevier, 395 p.
- Chien, C.C.; Inyang, H.I. y Everett L.G. (Ed.) (2006). *Barrier systems for environmental contaminant containment and treatment*. Taylor & Francis. Florida, USA, 375 p.
- Cho, W.J.; Lee, J.O. y Chun, K.S. (1999). "The temperature effects on hydraulic conductivity of compacted bentonite". *Applied Clay Science*, Vol. 14 (1–3), p. 47–58.
- Clement, T.P.; Hooker, B.S. y Skeen R.S. (1996). "Macroscopic models for predicting changes in saturated porous media properties caused by microbial growth". *Ground Water*, Vol. 34 (5), p. 934-942.
- Cundy, A.B.; Hopkinson, L. y Whitby, R.L.D. (2008). "Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review". *Science of The Total Environment*, Vol. 400 (1–3), p. 42–51.
- Ćurković, L.; Cerjan-Stefanović, Š. y Rastovèan-Mioè, A. (2001). "Batch Pb²⁺, and Cu²⁺ Removal by Electric Furnace Slag". *Water Research*, Vol. 35 (14), p. 3436–3440.

- Daniel, D.E.; Anderson, D.C. y Boyton, S.S. (1985). "Fixed Wall Versus Flexible Wall Permeameters". *Special Technical Publication 867*. American Society for Testing and Materials.
- Daniel, D.E. y Benson, C.H. (1990). "Water Content-Density Criteria for Compacted Soil Liners". *Journal of Geotechnical Engineering*, Vol. 116 (12), p. 1811-1830.
- Daniel, D.E. y Wu, Y. (1993). "Compacted Clay Liners and Covers for Arid Sites". *J. Geotech. Engrg.*, Vol. 119 (2), p. 223–237.
- Das, B.M. (2008). *Advanced Soil Mechanics*. 3a Ed. Taylor & Francis. New York.
- DeJong, J.T; Mortensen, B.M.; Martinez, B.C. y Nelson, D.C. (2010). "Bio-mediated soil improvement". *Ecological Engineering*, Vol. 36 (2), p. 197–210.
- Dennis, M.L. y Turner J.P. (1998). "Hydraulic conductivity of compacted soil treated with biofilm". *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, Vol. 124 (2), p. 120-127.
- Ding, S.L.; Sun, Y.Z.; Yang, C.N. y Xu, B.H. (2009). "Removal of copper from aqueous solutions by bentonites and the factors affecting it" . *Mining Science and Technology (China)*, Vol. 19 (4), p. 489–492.
- Dong, J.; Zhao, Y.; Zhao, X.; Wang, L.; Xiao, Y. y Zhao, Z. (2003). "PRB technology in situ remediation of groundwater polluted by landfill leachate". *Huan Jing Ke Xue.*, Vol. 24 (5), p. 151-156.
- Dullien, F.A.L. (1992). *Porous Media: Fluid Transport and Porous Structure*, 2a Ed. Academic Press, San Diego.
- Dunn, R. y Mitchell, J. (1984). "Fluid Conductivity Testing of Fine-Grained Soils". *J. Geotech. Engrg.*, Vol. 110 (11), p. 1648–1665.
- Durán, J.D.G.; Ramos-Tejada, M.M.; Arroyo, F.J. y González-Caballero, F. (2000). "Rheological and Electrokinetic Properties of Sodium Montmorillonite Suspensions I: Rheological Properties and Interparticle Energy of Interaction". *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 229, p. 107–117.
- Dynaphore, Inc (1999). *Forager Sponge*. Versión electrónica disponible en <http://www.nttc.edu/site95/demo/complete/dynaphor.htm>.
- EC (European Community) (1999). Council Directive 1999/31/EC on the landfill of waste. *Official Journal of the European Communities*. p. L182/1 – L182/19.

- Environment Agency (2004). *Science Report Guidance on the use of Stabilisation/Solidification for the Treatment of Contaminated Soil*. Bristol, UK, 103 pp. ISBN 1 844 32320 X.
- Espinoza, E.; Escudero, R. y Tavera, F.J. (2012). "Waste Water Treatment by Precipitating Copper, Lead and Nickel Species". *Research Journal of Recent Sciences*, Vol. 1 (10), p. 1-6.
- Fayed, M.E. y Otten, L. (1997). *Handbook of Powder Science & Technology*. Chapman & Hall, N.Y., 898 pp.
- Fetter, C.W. (1999). *Contaminant Hydrogeology*, 2a Ed. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 458p.
- FHWA (Federal Highway Administration) (2008). *User Guidelines for Waste and By-Product Materials in Pavement Construction*, Pub No. FHWA-RD-97-148. Federal Highway Administration.
- Foo, K.Y. y Hameed, B.H. (2010). "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems". *Chemical Engineering Journal*, Vol. 156 (1), p. 2–10.
- Francisca, F.M. (2007). "Evaluating the Constrained Modulus and Collapsibility of Loess from Standard Penetration Test". *International Journal of Geomechanics*. Vol. 7 (4), p. 307 – 310.
- Francisca, F. M.; Cuestas, G. A. y Rinaldi, V. A. (1998). "Estudio de Permeabilidad en Limos Loésicos". *Encuentro de Geotécnicos Argentinos*, Córdoba. p. 1 – 18.
- Francisca, F.M. y Glatstein, D.A. (2010). "Long Term Hydraulic Conductivity of Compacted Soils Permeated With Landfill Leachate". *Applied Clay Science*, Vol. 49, p. 187 – 193.
- Francisca, F.M.; Redolfi, E.R. y Prato, C.A. (2002). "Análisis de Tuberías Enterradas en Suelos Loésicos: Efecto de la Saturación del Suelo", *Revista Internacional de Desastres Naturales, Accidentes e Infraestructura Civil*, Vol. 2 (2), p. 3-19.
- Fredlund, D.G. y Rahardjo, H. (1993). *Soil Mechanics for Unsaturated Soils*. John Wiley and Sons Inc., Hoboken.
- Freeze, R.A. y Cherry, J.A. (1979). *Groundwater*. Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 604 pp.
- FRTR (Federal Remediation Technologies Roundtable) (1999). *In situ solidification/stabilization*. USEPA, 401 M Street, S.W., Washington, DC.

- Fukuzaki, S.; Nishio, N. y Nagai, S. (1990). "Kinetics of the Methanogenic Fermentation of Acetate". *Appl. Environ. Microbiol.*, Vol. 56 (10), p. 3158-3163.
- Garcia-Bengochea, I.; Lovell, C.W. y Altschaeffl, A.G. (1979). "Pore distribution and permeability of silty clays". *Journal of the Geotechnical Engineering Division*, Vol. 105, p. 839 – 856.
- Gavaskar, A.R. (1999). "Design and construction techniques for permeable reactive barriers". *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 68 (1–2), p. 41–71.
- Gavaskar, A.R.; Gupta, N.; Sass, B.M.; Jansoy R.J. y O'Sullivan, D. (1998). *Permeable Barriers for Groundwater Remediation*. Battelle Press, Columbus, OH.
- Gheju, M. y Balcu, I. (2011). "Removal of chromium from Cr(VI) polluted wastewaters by reduction with scrap iron and subsequent precipitation of resulted cations". *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 196, p.131–138.
- Gilbert, O.; Pomierny, S.; Rowe, I.; Kalin, R.M. (2008). "Selection of organic substrates as potential reactive materials for use in a denitrification permeable reactive barrier (PRB)". *Bioresource Technology*, Vol 99 (16), p. 7587–7596.
- Giles, C.H.; Smith, D. y Huitson, A. (1974). "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical". *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 47 (3), p. 755–765.
- Gleason, M.H.; Daniel, D.E. y Eykholt, G.R. (1997). "Calcium and Sodium Bentonite for Hydraulic Containment Applications". *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, Vol. 123 (5), p. 438 – 445.
- Gould, J.P. (1982). "The kinetics of hexavalent chromium reduction by metallic iron". *Water Res.*, Vol. 16, p. 871-877.
- GPO (Government Printing Office) (2010). *Code of Federal Regulation, Title 40*. Revised as of July, 1, 2010.
- GPO (Government Printing Office) (2013). *21 Code of Federal Regulation, Title 260, Part 502*. Revised as of October, 30, 2013.
- Hamdi, N. y Srasra, E. (2012). "Hydraulic conductivity study of compacted clay soils used as landfill liners for an acidic waste". *Waste Management*, Vol. 33 (1), p. 60–66.
- Heilweil, V.M.; Solomon, D.K. y Ortiz, G. (2009). "Silt and gas accumulation beneath an artificial recharge spreading basin, Southwestern Utah, U.S.A". *Boletín Geológico y Minero*, Vol. 120 (2), p. 185-196.

- Herrmann, J.G. y Elsbury, B.R. (1987). "Influential Factors in Soil Liner Construction for Waste Disposal Facilities". *Proceedings of the Geotechnical Practice for Waste Disposal Conference*, University of Michigan, Ann Arbor, Michigan, United States. p. 522-536.
- Hiemenz, P. C. y Rajagopalan, R. (1997). "*Principles of Colloid and Surface Chemistry*", 3a Ed. Dekker, M. (Ed.). New York.
- Hien Hoa, T.T.; Liamleam, W. y Annachhatre, A.P. (2007). "Lead removal through biological sulfate reduction process". *Bioresource Technology*, Vol. 98 (13), p. 2538–2548.
- Ho, Y.S.; Ng, J.C.Y. y McKay, G. (2000). "Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review". *Separation and Purification Methods*, Vol. 29 (2), p.189–232.
- Holtz, R. D. y Kovacs, W. D. (1981). *An Introduction to Geotechnical Engineering*. Prentice Hall, New Jersey.
- Honda, Y. y Osawa, Z. (2002)." Microbial denitrification of wastewater using biodegradable polycaprolactone". *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 76 (2), p. 321–327
- Hong, S.; Candelone, J.P.; Patterson, C.C. y Boutron, C.F. (1994). "Greenland Ice Evidence of Hemispheric Lead Pollution Two Millennia Ago by Greek and Roman Civilizations". *Science*, Vol. 265 (5180), p. 1841–1843.
- IARC (International Agency for Research on Cancer) (2006). "Inorganic and Organic Lead Compounds". *IARC Monogr. Eval. Carcinog. Risks Hum.*, Vol. 87, 471 pp.
- IBC (International Business Communications) (1999). "Subsurface Barrier Technologies". *IBC Environmental Technology Symposium Proceedings*, Scottsdale, AZ.
- INDEC (Instituto Nacional de Estadística y Censos) (2012). *Censo nacional de población, hogares y viviendas 2010: censo del Bicentenario: resultados definitivos*, Serie B nº 2.-1a ed.-Buenos Aires : Instituto Nacional de Estadística y Censos-INDEC, 2012. Vol. 1, 378 pp.
- IRIS (Integrated Risk Information System) (2013a). "Cadmium". Disponible online <http://www.epa.gov/iris/subst/0141.htm>. Sep 20, 2013.
- IRIS (Integrated Risk Information System) (2013b). "Copper". Disponible online <http://www.epa.gov/iris/subst/0368.htm>. Sep 20, 2013.

- IRIS (Integrated Risk Information System) (2013c). "Lead and compounds (inorganic)". Disponible online <http://www.epa.gov/iris/subst/0277.htm>. Sep 20, 2013.
- Israelachvili, J. (2011). *Intermolecular & Surface Forces*, 3a Ed. Academic Press, Amsterdam, The Netherlands.
- Ives, K.J. y Pienvichitr, V. (1965). "Kinetics of the filtration of dilute suspensions". *Chemical Engineering Science*, Vol. 20, p. 965-973.
- Jain, C.K. y Ali, I. (2000). "Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques". *Water Research*, Vol. 34 (17), p. 4304–4312.
- Jetten, M.S.M.; Wagner, M.; Fuerst, J.; van Loosdrecht, M.; Kuenen, G. y Strous, M. (2001). "Microbiology and application of the anaerobic ammonium oxidation ('anammox') process". *Current Opinion in Biotechnology*, Vol. 12 (3), p. 283–288.
- Jo, H.; Katsumi, T.; Benson, C.; y Edil, T. (2001). "Hydraulic Conductivity and Swelling of Nonprehydrated GCLs Permeated with Single-Species Salt Solutions." *J. Geotech. Geoenviron. Eng.*, Vol. 127 (7), p. 557–567.
- Joye, S.B.; Boetius, A.; Orcutt, B.N.; Montoya, J.P.; Schulz, H.N.; Erickson, M.J. y Lugo, S.K. (2004). "The anaerobic oxidation of methane and sulfate reduction in sediments from Gulf of Mexico cold seeps". *Chemical Geology*, Vol. 205 (3–4), p. 219–238.
- Kaya, A. y Durukan, S (2004). "Utilization of bentonite-embedded zeolite as clay liner". *Applied Clay Science*, Vol. 25, p. 83– 91.
- Kayabali, K. (1997). "Engineering aspects of a novel landfill liner material: bentonite-amended natural zeolite". *Engineering Geology*, Vol. 46 (2), p.105-114.
- Khan, F.I.; Husain, T. y Hejazi R. (2004). "An overview and analysis of site remediation technologies". *Journal of Environmental Management*, Vol. 71, p. 95–122.
- Kiely, G (1999). *Ingeniería Ambiental*. McGraw-Hill. España, 1331 p.
- Kirk, R.E. y Othmer, D.F. (2006). *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5ª Edición. Kroschwitz J.I. (Ed. ejecutivo). John Wiley and Sons.
- Kohnle, J.; Waibel, G.; Cernosa, R.; Stow, M.; Ernst, H.; Sandmaier, H.; Strobel, T. y Zengerle, R. (2002). "A unique solution for preventing clogging of flow channels by gas bubbles". *Proceedings of the IEEE International Conference on Microelectromechanical Systems*, Las Vegas, USA, p. 77–80.
- Lambe, T. W. (1958). "The Engineering Behavior of Compacted Clay," *Journal of the Soil Mechanics and Foundation Division*, ASCE, Vol. 84:SM2, p. 1654-1-1654-34.

- Lambe, T.W. y Whitman, R.V. (1969). *Soil Mechanics*. John Wiley & Sons, New York.
- Lee, S. y Bourdeau, P.L. (2006). "Filter Performance and Design for Highway Drains". *Joint Transportation Research Program*. Paper 266.
- Lee, T.; Park, J. y Lee, J. (2004). "Waste green sands as reactive media for the removal of zinc from water". *Chemosphere*, Vol. 56 (6), p. 571–581.
- Lewis, A.E. (2010). "Review of metal sulphide precipitation". *Hydrometallurgy*, Vol. 104, p 222 – 234.
- Li, X.; Shu, Y.M. y Wu, X.R. (2009). "Characteristics of Self-healing of GCL". *Geosynthetics in Civil and Environmental Engineering*, p 87-90.
- Li, Z.; Katsumi, T.; Inui, T. y Takai, A. (2013). "Fabric effect on hydraulic conductivity of kaolin under different chemical and biochemical conditions". *Soils and Foundations*, Vol. 53 (5), p. 680–691.
- Liang, L.; Korte, N.; Gu, B.; Puls, R.; Reeter, C. (2000). "Geochemical and microbial reactions affecting the long-term performance of in situ 'iron barriers'". *Advances in Environmental Research*, Vol. 4 (4), p. 273-286.
- Low, P.F. (1961) "The physical chemistry of clay-water interaction". *Advances in Agronomy*, Vol.13, p. 269 – 237.
- Lombardi, B.; Baschini, M. y Torres-Sánchez, R.M. (2003). "Bentonite deposits of northern Patagonia". *Appl. Clay Sci.*, Vol. 22, p. 309–312.
- Mackenzie, P.D.; Horney, D.P. y Sivavec, T.M. (1999). "Mineral precipitation and porosity losses in granular iron columns". *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 68 (1–2), p.1–17.
- MacLeod, F.A.; Lappin-Scott, H.M. y Costerton, J.W. (1988). "Plugging of a model rock system by using starved bacteria". *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 54 (6), p. 1365-1372.
- Maier, R.S.; Kroll, D.M.; Davis, H.T. y Bernard, R.S (1999). "Simulation of Flow in Bidisperse Sphere Packings". *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 217, p. 341–347.
- Manassero, M.; Benson, C. y Bouazza, A. (2000). "Solid waste containment systems". *Proceedings of the International Conference on Geotechnical & Geological Engineering*, Vol. 1, Melbourne, p. 520-642.
- Masłoń, A. y Tomaszek, J.A. (2009). "Anaerobic Ammonium Nitrogen Oxidation in DEAMOX Process". *Environment Protection Engineering*, Vol. 35 (2), p. 123 – 130.

- McBride, M.B. (1994). *Environmental chemistry of soils*. Oxford University Press. New York. 406 pp. ISBN: 0-19-507011-9.
- McBride, M.B. y Baveye, P. (2002). "Diffuse double-layer models, long-range forces, and ordering in clay colloids (Conference Paper)". *Soil Science Society of America Journal*, Vol. 66 (4), p. 1207-1217.
- Mclsaac, R. y Rowe, R.K. (2007). "Clogging of Gravel Drainage Layers Permeated with Landfill Leachate". *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, Vol. 133 (8), p. 1026–1039.
- McNeal, B.L. y Coleman, N.T. (1966). "Effect of Solution Composition on Soil Hydraulic Conductivity". *Soil Science Society of America Journal*, Vol. 30 (3), p. 308-312.
- McRae, C.W.; Blowes, D.W. y Ptacek, C. (1997). "Laboratory-scale investigation of remediation of As and Se using iron oxides". *Sixth Symposium and Exhibition on Groundwater and Soil Remediation*, Montreal, Quebec, Canada.
- Melichová Z. y Hromada L. (2012). "Adsorption of Pb²⁺ and Cu²⁺ Ions from Aqueous Solutions on Natural Bentonite". *Pol. J. Environ. Stud.*, Vol. 22 (2), p. 457-464.
- Meunier, A.M (2005). *Clays*. Springer, Berlín, Alemania. 472 pp.
- Mitchell, J.K. (1960). "Fundamental aspects of thixotropy in soils". *Journal of the Soil Mechanics and Foundations Division*, Proceedings of the American Society of Civil Engineers, Vol. 86:SM3, 33 pp.
- Mitchell, J.K. (1993). *Fundamentals of Soil Behavior*, 2a Edición. Wiley, Hoboken, New Jersey, 437 pp.
- Mitchell, J.K.; Hooper, R. y Campanella, R. (1965). "Permeability of compacted clay". *Journal of Soil Mechanics and Foundation Division*, Vol. 91 (4), p. 41-65.
- Mitchell, J.K. y Madsen, F.T. (1987). "Chemical effects on clay hydraulic conductivity". Woods R.D (Ed.). *Geotechnical Practice for Waste Disposal '87*, ASCE, p. 87–116.
- Mitchell, J.K. y Santamarina, J.C. (2005). "Biological considerations in geotechnical engineering". *J. Geotech. Geoenviron. Eng.*, Vol. 131 (10), p. 1222–1233.
- Mitchell, J.K. y Soga, K. (2005). *Fundamentals of Soil Behavior*. 3rd Ed. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey.
- Mohamedzein, Y.E.-A.; Al-Rawas, A.A.; Al-Aghbari, M.Y.; Qatan, A. y Al-Rawas, A.-H. (2005). "Assessment of crushed shales for use as compacted landfill liners". *Engineering Geology*, Vol. 80 (3–4), p. 271–281.

- Moll, L.; Rocca, R. y Terzariol, R. (1988). "Loess soils: Engineering Practice in Argentina". *International Conference of Special Problems on Regional Soils*. Beijing, Intl. Academic Publ., p. 283 – 289.
- Moll, L.L. y Rocca, R.J. (1991). "Properties of Loess in the Center of Argentina". *XI Pan American Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering*. Viña del Mar, Chile. Vol. I., p. 1–14.
- Moriarty, F. (1990). *Ecotoxicology: A Study of Pollutants in Ecosystems*, 2ª Edición. Academic Press, Londres, UK.
- Morrison, S.J. y Spangler, R.R. (1993). "Chemical Barriers for Controlling Groundwater Contamination". *Environmental Progress*, Vol. 12, p. 175-181.
- Morrow, H. (2001). "Cadmium and Cadmium Alloys". En: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5a Ed., Vol. 4. New York, John Wiley & Sons. p. 471–507. [online edition]
- Mulligan, C.N.; Yong, R.N. y Gibbs, B.F. (2001). "Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation". *Engineering Geology*, Vol. 60 (1–4), p.193–207.
- Naftz, D.L.; Morrison, S.J.; Fuller, C.C. y Davis, J.A. (2003). *Handbook of Groundwater Remediation using Permeable Reactive Barriers: Applications to Radionuclides, Trace Metals, and Nutrients*. Academic Press. 568 pp. ISBN: 978-0-12-513563-4
- NATO (North Atlantic Treaty Organization) (1998). Special Session. "NATO/CCMS Pilot Study: Evaluation of Demonstrated and Emerging Technologies for the Treatment of Contaminated Land and Groundwater (Phase III): Treatment Walls and Permeable Reactive Barriers." Number 229. EPA 542-R-98-003.
- NAVFAC (Naval Facilities Engineering Command) (2000). *Advances in Permeable Reactive Barrier Technologies*. Tech Data Sheet.
- Ng, K.T.W. y Lo, I.M.C. (2010). "Fines migration from soil daily covers in Hong Kong landfills". *Waste Management*, Vol. 30, p. 2047–2057.
- Nieva, P.M. y Francisca, F.M. (2007). "On the permeability of compacted and stabilized loessical silts in relation to liner system regulations". *International Congress on Development, Environment and Natural Resources: Multi-level and Multi-scale Sustainability*. Cochabamba, Bolivia.
- Norrish, K. (1954). "The swelling of montmorillonite". *Discuss. Faraday Soc.*, Vol. 18, p. 120-134.

- Oberdorfer, J.A. y Peterson, F.L. (1985). "Waste-water injection: Geochemical and biogeochemical clogging processes". *Ground Water*, Vol. 23 (6), p. 753-761.
- Odong, J. (2007). "Evaluation of empirical formulae for determination of hydraulic conductivity based on grain-size analysis". *Journal of American Science*, Vol. 3 (3), p. 54–60.
- Ogata A. (1970). "Theory of dispersion in a granular medium". *US Geological Survey Professional Papers* 411–I, 34 p.
- Ogata, A. y Banks, R.B. (1961). "A Solution of the Differential Equation of Longitudinal Dispersion in Porous Media". *US Geological Survey Professional Papers* 411–A, 7 p.
- Olsen, H.W. (1969). "Simultaneous fluxes of liquid and charge in saturated kaolinite". *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, Vol. 33, p. 338–344.
- OMS (Organización Mundial de la Salud) (2010). *Estadísticas sanitarias mundiales 2010*. Francia, 177 pp.
- Orphan, V.J.; House, C.H.; Hinrichs, K.U.; McKeegan, K.D. y DeLong, E.F. (2001). "Methane-Consuming Archaea Revealed by Directly Coupled Isotopic and Phylogenetic Analysis". *Science*, Vol. 293 (5529), p. 484-487.
- Ott, C. (2000). *Permeable Reactive Barriers for Inorganics*. Technology innovation office, USEPA, Washington DC. 63 pp.
- Palomino, A.M. y Santamarina, J.C. (2005). "Fabric map for kaolinite: Effects of pH and ionic concentration on behavior". *Clays Clay Minerals*, Vol. 53, p. 211–223.
- Pathak, A.; Dastidar, M.G. y Sreekrishnan, T.R. (2009). "Bioleaching of heavy metals from sewage sludge: A review". *Journal of Environmental Management*, Vol. 90 (8), p. 2343–2353.
- Petrov, R. y Rowe, R. (1997). "Geosynthetic Clay Liner (GCL)-chemical compatibility by hydraulic conductivity testing and factors impacting its performance". *Canadian Geotechnical Journal*, Vol. 34, p. 863-885.
- Pierre, A.C. (1998). *Introduction to Sol-Gel Processing*, Kluwer, Norwell, MA.
- Porta Casanellas, J.; López-Acevedo Reguerín, M. y Roquero de Laburu, C. (2003). *Edafología para la agricultura y el medio ambiente*. 3ª Edición. Ed. Mundi-Prensa. Madrid. 929 pp.
- Powell, R.M.; Puls, R.W. y Paul, C.J. (1994). "Chromate reduction and remediation utilizing the thermodynamic instability of zero-valence state iron". *Proceedings*

Water Environment Federation, Innovative Solutions for Contaminated Site Management. Water Environment Federation. Miami, Florida

- Powell, R.M.; Puls, R.W.; Hightower, S.K. y Clark, D.A. (1995). "Corrosive and geochemical mechanisms influencing in situ chromate reduction by metallic iron". *209th ACS National Meeting*, American Chemical Society, Anaheim, California.
- Qi, B. (2005). "Biofiltration For Treatment Of Gas-Phase Voc Mixtures". *PhD Thesis*. Louisiana State University and Agriculture and Mechanical College. 229 pp.
- Quintana Crespo, E. (2005). "Relación entre las Propiedades Geotécnicas y los Componentes Puzolánicos de los Sedimentos Pampeanos". *Tesis Doctoral*. Universidad Nacional de Córdoba.
- Rajfur, M.; Klos, A. y Waclawek, M. (2012). "Sorption of copper(II) ions in the biomass of alga *Spirogyra sp.*". *Bioelectrochemistry*, Vol. 87, p. 65–70.
- Razakamanantsoa, A.R.; Barast, G. y Djeran-maigre, I. (2012). "Hydraulic performance of activated calcium bentonite treated by polyionic charged polymer". *Applied Clay Science*. Vol. 59–60, p. 103–114.
- Rebata-Landa, V. y Santamarina, J.C. (2006). "Mechanical limits to microbial activity in deep sediments". *Geochemistry Geophysics Geosystems*, Vol. 7, Q11006.
- Reddy Yadanaparthi, S.K.; Graybill, D. y von Wandruszka, R. (2009). "Adsorbents for the removal of arsenic, cadmium, and lead from contaminated waters". *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 171 (1–3), p. 1–15.
- Reginatto, A. (1971). "Standard Penetration Test in Collapsible Soils". *IV Pan American Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering*. Puerto Rico. Vol. II, p. 77–84.
- Reginatto, A. y Ferrero, J.C. (1973). "Collapse potencial of Soils and Soil – Water Chemistry". *VIII International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering*. Moscow, Vol. 2, p. 177–183.
- Rinaldi, V.A.; Rocca, R.J. y Zeballos, M.E. (2007). "Geotechnical Characterization and Behaviour of Argentinean Collapsible Loess". *Characterization and Engineering Properties of Natural Soils* – Tan, Phoon. Hight & Leroueil (eds). Taylor and Francis Group. pp. 2259 -2286.
- Ritter, L.; Solomon, K.R.; Forget, J.; Stemeroff, M. y O'Leary C. (1996). *Persistent Organic Pollutants*. International Program on Chemical Safety.

- Rivas, F.J.; Beltrán, F.; Carvalho, F.; Gimeno, O. y Frades, J. (2005). "Study of Different Integrated Physical-Chemical + Adsorption Processes for Landfill Leachate Remediation". *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 44, p. 2871-2878.
- Robertson, W.D. y Cherry, J.A. (1995). "In situ denitrification of septic-system nitrate using reactive porous media barriers: Field trials". *Ground Water*, Vol. 33 (1), p. 99-111.
- Rocca, R.J. (1985). "Review of Engineering Properties of Loess". Rep. No. CE 299. University of California, Berkley.
- Rocca, R.J.; Redolfi, E.R. y Terzariol, R.E. (2006). "Características Geotécnicas de los Loess de Argentina". *Revista Internacional de Desastres Naturales, Accidentes e Infraestructura Civil*, Vol. 6 (2), p. 149-166.
- Rockhold, M.L.; Yarwood, R.R.; Niemet, M.R.; Bottomley, P.J. y Selker J.S. (2002). "Considerations for modeling bacterial-induced changes in hydraulic properties of variably saturated porous media". *Advances in Water Resources*, Vol. 25 (5), p.477-495.
- Roehl, K.E.; Meggyes, T.; Simon, F.-G. y Stewart, D.I. (2005). *Trace Metals and other Contaminants in the Environment, Volume 7: Long-term Performance of Permeable Reactive Barriers*, ISBN: 978-0-444-51536-0. 326 pp.
- Rosin-Paumier, S. y Touze-Foltz, N. (2012). "Hydraulic and chemical evolution of GCLs during filter press and oedopermeametric tests performed with real leachate". *Geotextiles and Geomembranes*, Vol. 33, p. 15–24.
- Rouquerol, F.; Rouquerol, J. y Sing, K. (1999). *Adsorption by Powders and Porous Solids*. Academic Press, London.
- Rowe, R.K.; Armstrong, M.D. y Cullimore, D.R. (2000). "Particle Size And Clogging Of Granular Media Permeated With Leachate". *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, Vol. 126 (9), p. 775–786.
- Rowe, R.K.; Quigley, R.M.; Brachman, R.W.I. y Booker, J.R. (2004). *Barrier Systems for Waste Disposal Facilities*. Taylor & Francis Books Ltd, London, 587 p.
- Roy, S (1999). Surfactant-Modified Zeolite: A Versatile, Inexpensive Sorbent for Removing Contaminants from Water. Versión digital disponible en (<http://www.ees.nmt.edu/Hydro/faculty/Bowman/Research/zeopage/smz.html>).
- Ruiz, A.I.; Fernández, R.; Sánchez Jiménez, N.; Rodríguez Rastroero, M.; Regadío, M.; de Soto, I.S. y Cuevas, J. (2012). "Improvement of attenuation functions of a

- clayey sandstone for landfill leachate containment by bentonite addition". *Science of The Total Environment*, Vol. 419, p. 81–89.
- Sahimi, M. (1993). "Flow phenomena in rocks: from continuum models to fractals, percolation, cellular automata, and simulated annealing". *Rev. of Modern Physics*, Vol. 65 (4), p. 1393-1537.
- Salarashayeri, A.F. y Siosemarde, M. (2012). "Prediction of soil hydraulic conductivity from particle-size distribution". *World Acad. Sci. Eng. Tech.*, Vol. 61, p. 454-458.
- Santamarina, J.C.; Klein, K.A. y Fam, M.A. (2001). *Soils and waves*. John Wiley & Sons, England.
- Santamarina, J.C.; Klein, K.A.; Palomino, A. y Guimaraes, M.S. (2002a). "Micro-Scale Aspects of Chemical-Mechanical Coupling: Interparticle Forces and Fabric." *Chemo-Mechanical Coupling in Clays: From Nano-Scale to Engineering Applications*. Maio, C.D.; Hueckel T. y Loret B. (eds.). Lisse, Maratea, Italy, 47-64.
- Santamarina, J. C.; Klein, K. A.; Wang, Y. H. y Prencke, E. (2002b). "Specific Surface: Determination and Relevance". *Canadian Geotechnical Journal*, Vol. 39, p. 233–241.
- Scalia, J. IV; Benson, C.H.; Bohnhoff, G.L.; Edil T.B. y Shackelford, C.D. (2014). "Long-Term Hydraulic Conductivity of a Bentonite-Polymer Composite Permeated with Aggressive Inorganic Solutions." *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, Vol. 140 (3), 04013025.
- Schmitz, R.M. (2006). "Can the Diffuse Double Layer Theory Describe Changes in Hydraulic Conductivity of Compacted Clay?". *Geotechnical and Geological Engineering*, Vol. 24, p. 1835 – 1844.
- Scoullou, M.J. (2001). *Mercury, Cadmium, Lead: Handbook for Sustainable Heavy Metals Policy and Regulation*. Springer. ISBN 978-1-4020-0224-3. 529 pp.
- Seagren, E.A. y Aydilek, A.H. (2010). "Biomediated Geomechanical Processes". En: *Environmental Microbiology*, 2a Edición. Mitchell, R. y Gu, J.D. (Eds.). John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. p. 319-349.
- Seed H.B. y Chan C.K. (1959). "Structure and strength characteristics of compacted clays". *Journal of the Soil Mechanics and Foundation Division*, Vol. 85 (SM5), p. 87–128.

- Seifert, D. y Engesgaard, P. (2012). "Sand box experiments with bioclogging of porous media: Hydraulic conductivity reductions" *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 136–137, p. 1–9.
- Seki, K.; Miyasaki, T. y Nakano, M. (1998). "Effects on microorganisms on hydraulic conductivity decrease in infiltration". *European Journal of Soil Science*, Vol. 49, p. 231–236.
- Seki, K. y Miyazaki, T. (2001). "A mathematical model for biological clogging of uniform porous media". *Water Resources Research*, Vol. 37 (12), p. 2995–2999.
- Shan, H.-Y. y Yao, J.-T. (2000). "Measurement of air permeability of geosynthetic clay liners". *Geotext. Geomembranes*, Vol. 18, p. 251-261.
- Sharma, H.D y Reddy, K.R. (2004), *Geoenvironmental Engineering: Site Remediation, Waste Containment, and Emergent Waste Management Technologies*, John Wiley & Sons (Eds.), New Jersey.
- Shiklomanov, I. (1993). "World fresh water resources" en *Water in Crisis: A Guide to World's Fresh Water Resources* (Gleck, P.H. Ed.). ISBN: 0-19-507628-1. 473 pp.
- Shroff, A.V. y Shah, D.L. (2003). *Soil mechanics and geotechnical engineering*.
- Simon, F.G. y Meggyes, T. (2000). "Removal of organic and inorganic pollutants from groundwater using permeable reactive barriers. Part 1. Treatment processes for pollutants". *Land Contamination & Reclamation*, Vol. 8 (2), p. 103-116.
- Sparks, D.L. (1995). *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press, New York.
- Sposito, G. (1989). *The Environmental Chemistry of Aluminum*. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Sposito, G. (2008). *The Chemistry of Soils*. 2a Ed. Oxford University Press. London.
- Starr, R.C. y Cherry, J.C. (1993). *Ground Water Currents: Funnel and Gate System Directs Plumes to In Situ Treatment*. EPA 542-N-93-006.
- Stern, O. (1924). "Theory of the electrical double layer (en alemán)". *Electrochemistry*, Vol. 30, p. 508 – 516.
- Stewart, D.I.; Studds, P.G. y Cousens, T.W. (2003). "The factors controlling the engineering properties of bentonite-enhanced sand". *Applied Clay Science*, Vol. 23, p. 97-110.

- Stuyt, L.C.P.M.; Dierickx, W. (2006). "Design and performance of materials for subsurface drainage systems in agriculture". *Agricultural Water Management*, Vol. 86, p. 50-59.
- Stuyt, L.C.P.M.; Dierickx, W. y Martínez Beltrán, J. (2005). "Materials for sub-surface land drainage systems". *Irrig. Drain. Pap.*, Vol. 60. FAO, Rome.
- Sulaymon, A.H.; Abid, B.A. y Al-Najar, J.A. (2009). "Removal of lead copper chromium and cobalt ions onto granular activated carbon in batch and fixed-bed adsorbers". *Chemical Engineering Journal*, Vol. 155 (3), p. 647–653.
- Suthersan, S.S. (1996). *Remediation Engineering: Design Concepts*, CRC Press LLC, Florida.
- Takeo, N. (2005). *Atlas of Eh-pH diagrams*. Geological Survey of Japan – Open File Report No. 419, 287 pp.
- Tay, Y.Y.; Stewart, D.I. y Cousens T.W. (2001). "Shrinkage and desiccation cracking in bentonite-sand landfill liners". *Engineering Geology*, Vol. 60, p. 263-274.
- Tchobanoglous G. y Burton, F.L. (1991). *Wastewater engineering*, 3a Ed.. Metcalf & Eddy, Inc. McGraw-Hill, Inc.: New York, NY. 1334 pp., ISBN 0-07-041690-7.
- Teruggi, M.E. (1957). "The Nature and Origin of Argentinean Loess". *Journal of Sedimentology and Petrolog.*, Vol. 27 (3), p. 323 – 332.
- Thiruvengkatachari, R.; Vigneswaran, S. y Naidu, R. (2008). "Permeable reactive barrier for groundwater remediation". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 14, p. 145–156.
- Thullner, M. (2010). "Comparison of bioclogging effects in saturated porous media within one- and two-dimensional flow systems". *Ecological Engineering*, Vol. 36 (2), p. 176–196.
- Thullner, M.; Zeyer, J.; Kinzelbach, W. (2002). "Influence of microbial growth on hydraulic properties of pore networks". *Transport in Porous Media*, Vol. 49, p. 99–122.
- Till, B.A.; Weathers, L.J. y Alvarez, P.J.J. (1998). "Fe(0)-Supported Autotrophic Denitrification". *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 32, p. 634-639.
- Tobler, D.J.; Cuthbert, M.O.; Greswell, R.B.; Riley, M.S.; Renshaw, J.C.; Handley-Sidhu, S. y Phoenix, V.R. (2011). "Comparison of rates of ureolysis between *Sporosarcina pasteurii* and an indigenous groundwater community under

- conditions required to precipitate large volumes of calcite". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 75 (11), p. 3290–3301.
- Tombácz, E. y Szekeres, M. (2004). "Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes". *Applied Clay Science*, Vol. 27 (1–2), p. 75–94.
- Tsanis, I.K. (2006). "Modeling Leachate Contamination and Remediation of Groundwater at a Landfill Site". *Water Resources Management*, Vol. 20 (1), p. 109-132.
- Turan, G.M. y Ergun, O.N. (2009). "Removal of Cu(II) from leachate using natural zeolite as a landfill liner material". *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 167 (1–3), p. 696–700.
- USDOA (U.S. Department of Agriculture) (2001). *Manual N° 1110-1-4012 - Engineering and Design: Precipitation/Coagulation/Flocculation*. Washington, DC. 101 pp.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1986). "EPA Guidelines for Carcinogen Risk Assessment". *Risk Assessment Forum*, Washington, DC, 38 pp.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1996). *Test Methods for Evaluating Solid Waste (SW-846)*. Material disponible en línea en <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/>. Consultado 17/07/2014.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1997). *Engineering Bulletin: Technology: Alternatives for the Remediation of Soils Contaminated with As, Cd, Cr, Hg, and Pb*. EPA/540/S-97/500. Washington DC. 20 pp.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1998). "Remedial technology fact sheet: Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation. EPA 600-R-98-125.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1999). *Field Applications of In Situ Remediation Technologies: Permeable Reactive Barriers*, EPA 542-R-99-002. Washington, DC.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) (2000). *Wastewater Technology Fact Sheet: Chemical Precipitation*. EPA 832-F-00-018. Washington DC. 8 pp.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) (2001). *Cost Analyses for Selected Groundwater Cleanup Projects: Pump and Treat Systems and Permeable Reactive Barriers*, EPA 542-R-00-013.

- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) (2002). *Final Report - Sulfate-Reducing Bacteria Reactive Wall Demonstration*. EPA/600/R-02/053.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) (2006). *Air Quality Criteria for Lead*, Vol. I. EPA/600/R-5/144aF.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) (2012). *2012 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories*. EPA 822-S-12-001. Washington, DC
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency), ITRC (Interstate Technology Regulatory Council) y RTDF (Remediation Technologies Development Forum) (1999). *In Situ Permeable Reactive Barriers: Application and Deployment Training Course*, Boston, Ma.
- USGS (U.S. Geological Survey) (2009). "Copper". *Mineral Industry Surveys*. Edelstein, D.L. (Ed.), 15 pp.
- USGS (U.S. Geological Survey) (2011a). "Cadmium". *2010 Minerals Yearbook*. Tolcin, A.C. (Ed.), 8 pp.
- USGS (U.S. Geological Survey) (2011b). "Copper". *2009 Minerals Yearbook*. Edelstein, D.L. (Ed.), 30 pp.
- USGS (U.S. Geological Survey) (2012). "Lead". *2010 Minerals Yearbook*. Guberman, D.E. (Ed.), 19 pp.
- USGS (U.S. Geological Survey) (2013). "Slag-Iron and Steel". *2011 Minerals Yearbook*. van Oss, H.G. (Ed.), 10 pp.
- van Gulck, J.F.; Rowe, R.K.; Rittmann, B.E. y Cooke, A.J. (2003). "Predicting biogeochemical calcium precipitation in landfill leachate collection systems". *Biodegradation*, Vol. 14 (5), p. 331–346.
- van Olphen, H. (1964). "Internal mutual flocculation in clay suspensions". *Journal of Colloid Science*, Vol. 19 (4), p. 313–322.
- Vandevivere, P. (1995). "Bacterial clogging of porous media: a new modelling approach". *Biofouling*, Vol. 8 (4), p. 281-291.
- Violante, A.; Cozzolino, V.; Perelomov, L.; Caporale, A.G. y Pigna, M. (2010). "Mobility and Bioavailability of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments". *J. Soil. Sci. Plant Nutr*, Vol. 10 (3), p. 268–292.
- Vogan, J.L. (1993). *The Use of Emplaced Denitrifying Layers to Promote Nitrate Removal from Septic Effluent*. University of Waterloo. Waterloo, Ontario, Canada.

- Wang, J.C.; Shen, S.-B.; Kang, J.-H.; Li H.-X. y G. Z.-C. (2010). "Effect of ore solid concentration on the bioleaching of phosphorus from high-phosphorus iron ores using indigenous sulfur-oxidizing bacteria from municipal wastewater". *Process Biochemistry*, Vol. 45 (10), p. 1624–1631.
- Wang, Q.; Cui, Y.J.; Tang, A.M.; Barnichon, J.D.; Saba, S. y Ye, W.M. (2013). "Hydraulic conductivity and microstructure changes of compacted bentonite/sand mixture during hydration". *Engineering Geology*, Vol. 164, p. 67–76.
- Wang, X.S. y Qin Y. (2005). "Equilibrium sorption isotherms for of Cu²⁺ on rice bran". *Process Biochemistry*, Vol. 40 (2), p. 677–680.
- Watling, H.R. (2006). "The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides – A review". *Hydrometallurgy*, Vol. 84, p. 81-108.
- WHO (World Health Organization) (1989). "DDT and its derivatives. Environmental aspects". *Environmental Health Criteria*. Geneva, Switzerland, Vol. 83.
- WHO (World Health Organization) (2000). Air Quality Guidelines for Europe, 2a Ed. Copenhagen, WHO Regional Office for Europe.
- WHO (World Health Organization) (2011). Guidelines for Drinking Water Quality, 4a Ed. WHO Press, Ginebra, Suiza. 564 pp.
- Wilkin, R.; Puls R.W. y Sewell, G.W. (2003). "Long-Term Performance of Permeable Reactive Barriers Using Zero-Valent Iron: Geochemical and Microbiological Effects". *Groundwater*, Vol. 41 (4), p. 493–503.
- World Bank (2004). *WHAT A WASTE: A Global Review of Solid Waste Management*. Hoornweg D. y Bhada-Tata P. (Eds.). Washington, DC, 116 pp.
- Xiao, M. y Reddi, L.N. (2008). "Particle clogging in drainage layers." *Proceedings of the Tenth Pan American Congress of Applied Mechanics (PACAM X)*, Cancun, Mexico.
- Xu, R.; Gao, Z.; Chen, J. y Yan, W. (2007). "From Zeolites to Porous MOF Materials". *Proceeding of the 40th Anniversary of International Zeolite Conference*. Elsevier.
- Yeung, A.T. y Mitchell, J.K. (1993). "Coupled fluid, electrical and chemical flows in soil". *Geotechnique*, Vol. 43 (1), p. 121–134.
- Yi, H.; Xu, G.; Cheng, H.; Wang, J.; Wan, Y. y Che H. (2012). "An overview of utilization of steel slag". *Procedia Environmental Sciences*, Vol. 16, p. 791 – 801.
- Yildirim, I.Z. y Prezzi, M. (2011). "Chemical, Mineralogical, and Morphological Properties of Steel Slag". *Advances in Civil Engineering*, Vol. 2011, 13 pp.

- Yusof, A.M. y Nizam Nik Malek, N.A. (2009). "Removal of Cr(VI) and As(V) from aqueous solutions by HDTMA-modified zeolite". *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 162 (2–3), p. 1019–1024.
- Zarate, M.A. (2003). "Loess of southern South America". *Quaternary Science Reviews*, Vol. 22 (18-19), p. 1987–2006.
- Zeikus, J.G. (1977). "The biology of methanogenic bacteria". *Bacteriol. Rev.*, Vol. 41 (2), p. 514-541.
- Zhao, G.; Zhang, H.; Fan, Q.; Ren, X.; Li, J.; Chen, Y. y Wang, X. (2010). "Sorption of copper(II) onto super-adsorbent of bentonite–polyacrylamide composites". *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 173, p. 661–668.
- Zhou, D.; Abdel-Fattah, A.I. y Keller, A.A. (2012). "Clay Particles Destabilize Engineered Nanoparticles in Aqueous Environments". *Environ Sci Technol*. Vol. 46 (14), p. 7520-7526.
- Zopfi, J.; Böttcher, M. y Jørgensen, B.B. (2008). "Biogeochemistry of sulfur and iron in Thioploca-colonized surface sediments in the upwelling area off central Chile". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 72, p. 827–843.