



Universidad Nacional del Comahue

Facultad de Ingeniería

Departamento de Química

Ingeniería Química

**Adsorción en columna de Cd(II) y Cu(II) en mezclas
bentonita-arena compactadas para ser usadas como barreras
aislantes de residuos sólidos urbanos.**

Autor

Bontempo, Bárbara Victoria

Legajo: ING-635

Directora

Dra. Telma Belén Musso - Universidad Nacional del Comahue.

Co-Director

Dr. Israel Funes - Universidad Nacional del Comahue.

Neuquén – Argentina

Año 2024

Dedicatorias

A mis padres por todos los valores que me inculcaron y por darme la posibilidad de lograr este objetivo. A mis hermanos por estar siempre apoyándome y alentándome. A Gastón, porque su amor y apoyo ha sido la base para que lograra concluir esta etapa. A mi hijo, espero que cuando crezca, este trabajo le muestre que siempre hay una manera de superar las adversidades.

Agradecimientos

Quiero agradecerles a mi mamá, papá y hermanos que siempre me acompañaron y sobre todo me incentivaron a continuar en todo momento.

En segundo lugar, pero no menos importante a mi compañero de vida, Gastón, gracias amor por tu apoyo incondicional, por acompañarme y alentarme en este último pero largo trayecto, gracias por estar siempre a mi lado.

Al resto de mi familia, especialmente mis cuñadas y cuñados, por siempre alentarme a seguir, ayudándome con Facu o simplemente alegrándose de mis logros.

A Noe que fue un gran apoyo en la carrera, gracias por tantas risas y por no dejarme bajar los brazos en los momentos más difíciles. Sin lugar a dudas, esta amistad es lo más valioso que me llevo de todo este trayecto.

Agradezco a mis directores de tesis, Dra. Telma Musso y Dr. Israel Funes por guiarme a lo largo de este trabajo y resolver cada tipo de inquietud que se me presentaba. Especialmente a Telma, con quien compartí mucho tiempo de este proceso, por estar siempre presente más allá de su rol docente, aconsejándome y ayudándome en la etapa final de mi carrera.

A todo el equipo de trabajo de CIMAR, por permitirme realizar los ensayos en su laboratorio.

Finalmente, mi agradecimiento a la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional del Comahue, por permitir mi desarrollo académico, por brindarme todos los recursos para mi desarrollo como estudiante, como futuro profesional y especialmente por enseñarme el valor de la educación pública.

Resumen

Uno de los principales problemas de los centros urbanos, a nivel mundial, es el confinamiento y manejo de sus residuos sólidos. En este sentido, la disposición final en rellenos sanitarios es una de las prácticas más seguras. Debido a su naturaleza hidrofílica y su comportamiento coloidal en medios acuosos, el uso de arcillas como revestimiento para aislar y retener sustancias contaminantes en los rellenos sanitarios constituye una conveniente alternativa para prevenir el ingreso de tales sustancias al ambiente. El objetivo del presente estudio fue evaluar la capacidad de retención de metales pesados frecuentemente encontrados en lixiviados de residuos sólidos urbanos (RSU), por parte de una bentonita regional cuyas propiedades hidráulicas son adecuadas para su utilización como barreras aislantes de RSU. La máxima capacidad de inmovilización de metales pesados como Cu(II) y Cd(II) que posee esta arcilla fue evaluada a partir de ensayos de adsorción en *batch*. Por otro lado, mediante ensayos de adsorción dinámicos en columna se evaluó el efecto de soluciones metálicas sobre la conductividad hidráulica, y las características de la adsorción de mezclas arcilla-arena compactadas en condiciones similares al real funcionamiento de una barrera aislante de RSU. Los resultados de adsorción en *batch* indican una alta capacidad de adsorción de Cu(II) y una capacidad de remoción de Cd(II) intermedia por parte de la bentonita estudiada en comparación con bentonitas de otras partes del mundo. El comportamiento hidráulico de las mezclas bentonita CATAE (9%)-arena no se vio afectado por las soluciones con las que se permearon y presentaron un valor final que cumple con los requisitos estipulados por la legislación internacional. En el período analizado, se obtuvo un número muy bajo de volúmenes de poros en todas las columnas, debido a la baja velocidad del flujo. Por este motivo, se desarmaron las columnas y se analizó la presencia de metales a distintas profundidades, dando como resultado que el Cu(II) no logró atravesar el relleno y el Cd(II) logró atravesarlo en muy poca cantidad, por lo tanto, estas columnas, podrían contribuir exitosamente al retardo de la distribución de Cu(II) y Cd(II) en el ambiente mediante el uso de barreras aislantes construidas con estas arcillas. A partir de los resultados obtenidos se observó que los materiales estudiados presentan propiedades mineralógicas y fisicoquímicas que le confieren una satisfactoria capacidad de adsorción para la retención de metales pesados presentes en lixiviados de RSU.

Palabras Claves: Adsorción, Metales Pesados, Minerales Arcillosos, Barreras Aislantes.

Abstract

One of the main problems of urban centers, worldwide, is the confinement and management of their solid waste. In this sense, final disposal in landfills is one of the safest practices. Due to its hydrophilic nature and colloidal behavior in aqueous media, the use of clays to isolate contaminating substances in landfills constitutes a convenient alternative to prevent the entry of pollutants into the environment. The objective of the present study was to evaluate the retention capacity of heavy metals frequently found in leachates of urban solid waste (USW) by a regional bentonite whose hydraulic properties are suitable for to be used as USW isolating barriers. Bentonite Cu(II) and Cd(II) maximum adsorption capacity was evaluated from batch and column adsorption tests. Dynamic column adsorption tests allowed evaluating the effect of metallic solutions on the hydraulic conductivity and the characteristics of the adsorption of compacted clay-sand mixtures under similar conditions to the real operation of an USW isolating barrier. The batch adsorption results indicate a high Cu(II) adsorption capacity and an intermediate Cd(II) removal capacity by the bentonite studied in comparison with bentonites from other parts of the world. The hydraulic behavior of the CATAE bentonite (9%)-sand mixtures was not affected by the permeating solutions and presented a final value that meets the requirements stipulated by international legislation. In the analyzed period, a very low number of pore volumes was obtained in all columns, due to the low flow velocity. For this reason, the columns were disassembled and the presence of metals at different depths was analyzed. A very small amount of Cu(II) was found only in the upper region of the columns, meanwhile Cd(II) was found in different depths of the column but also in a very small quantity. These results indicate that the columns could successfully contribute to the delay of the distribution of Cu(II) and Cd(II) in the environment through the use of isolating barriers built with this bentonite

Keywords: Adsorption, Heavy Metals, Clay Minerals, Insulating Barriers.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 – INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1 OBJETIVO GENERAL	3
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
CAPÍTULO 2 - MARCO TEÓRICO	5
2.1 CONTAMINACIÓN POR RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS.....	5
2.1.1 Problemática a nivel mundial	5
2.1.2 Problemática a nivel nacional.....	5
2.1.3 Disposición final de los RSU.....	6
Basural a cielo abierto.....	6
Reciclaje.....	7
Combustión	7
Rellenos Sanitarios	7
2.2 LIXIVIADOS.....	8
2.2.1 Características de los lixiviados	9
2.3 METALES PESADOS	11
2.3.1 Contaminación por metales pesados.....	12
Cadmio.....	12
Cobre.....	13
2.4 MINERALES ARCILLOSOS.....	13
2.4.1 Estructura de los minerales arcillosos	14
2.4.2 Clasificación de los minerales arcillosos.....	16
Esmectita	16
2.4.3 Propiedades fisicoquímicas	17
Hinchamiento	17
Área Superficial.....	18
Capacidad de intercambio catiónico.....	19
Plasticidad	19
2.4.4 Bentonita.....	20
2.5 TRANSPORTE QUÍMICO EN SUELOS	21
2.6 ENSAYOS DE ADSORCIÓN EN COLUMNA	23
2.7 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	24
2.7.1 Ecuación de Langmuir.....	27
2.7.2 Ecuación de Freundlich	27
CAPÍTULO 3 – MATERIALES Y METODOLOGÍA.....	29
3.1 REACTIVOS Y MATERIALES	29
3.2 EQUIPOS.....	30
3.3 PANEL PRESURIZADO	33
3.4 MATERIALES GEOLÓGICOS.....	36

3.5	FLUIDOS DE PERMEACIÓN	37
3.6	CONSIDERACIONES EN EL ARMADO DE LAS COLUMNAS.....	38
3.7	METODOLOGÍA	39
3.7.1	Ensayos de adsorción en <i>batch</i>	39
3.7.2	Ensayos de conductividad hidráulica	39
3.7.3	Determinación del perfil de adsorción en la barrera hidráulica.....	42
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS Y DISCUSIÓN		44
4.1	ENSAYOS DE ADSORCIÓN EN <i>BATCH</i>	44
4.2	CONSTRUCCIÓN DEL PANEL PRESURIZADO Y PREPARACIÓN DE BARRERAS HIDRÁULICAS	48
4.3	ENSAYOS DE CONDUCTIVIDAD HIDRÁULICA.....	54
4.4	ENSAYOS DE ADSORCIÓN EN COLUMNA	58
4.5	BALANCE DE MASAS	63
4.5.1	Balance de masas para Cd(II).....	65
4.5.2	Balance de masa para Cu(II)	66
CAPÍTULO 5 – CONCLUSIONES		68
CAPÍTULO 6 – REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		70
CAPÍTULO 7 – ANEXOS		80

Capítulo 1 – Introducción y objetivos

En el mundo, el problema de la basura se torna cada vez más crítico debido al aumento sostenido de la población que implica una generación de cantidades adicionales de residuos sólidos urbanos (RSU), industriales y peligrosos que ingresan cada día a las corrientes de residuos. Se ha estimado que, a nivel global, los residuos aumentarán un 44% del 2005 al 2025 (Mavropoulos, 2015). La falta de soluciones eficientes para el tratamiento y la disposición final de residuos, así como el manejo inadecuado de los mismos, potencian el incremento de los riesgos y la posible contaminación relacionada con ellos (Melo-Henríquez, 2019). Una de las prácticas más comunes para la disposición final de RSU son los basurales a cielo abierto. Estos generan problemas en la población debido a los focos infecciosos de diversas enfermedades que se pueden contraer, producto de contagios a través del contacto con animales infectados, la ingesta de alimentos en mal estado, o la quema no medida de productos tóxicos allí depositados (Landeiro, 2019). Otras consecuencias ambientales y sanitarias de los basurales son causadas por las emisiones emanadas por la descomposición de los residuos, llamadas lixiviado y biogás. Los lixiviados son líquidos contaminantes que se producen durante la descomposición y fermentación de la materia orgánica, debido a la propia humedad del residuo y al agua de lluvia que se filtra entre ellos y que arrastra materiales biológicos y compuestos químicos (Espinosa-Lloréns *et al.*, 2007). Estos líquidos contienen concentraciones elevadas de contaminantes orgánicos e inorgánicos, incluyendo ácidos húmicos, sustancias orgánicas, nutrientes y metales pesados, así como sales inorgánicas que elevan la conductividad eléctrica y agentes infecciosos (Wiszniewski *et al.*, 2006). Los metales pesados pueden ingresar a las redes tróficas y ocasionar, en primera instancia, bioacumulación y una posterior biomagnificación a través de los niveles tróficos superiores (González *et al.*, 2009). Por su elevada toxicidad, el impacto causado en salud por exposición prolongada de metales pesados resulta alarmante. Dependiendo del tipo de metal o metaloide, se producen afecciones que van desde daños en órganos vitales hasta desarrollos cancerígenos (Combariza, 2009; Nava Ruíz *et al.*, 2011).

En este trabajo se utilizaron soluciones artificiales de dos metales pesados comúnmente encontrados en lixiviados de RSU: Cd (II) y Cu (II), los cuales ocasionan graves problemas

a nivel ambiental y sanitario. El transporte de estos contaminantes en los suelos depende principalmente de tres procesos: transporte por advección, por difusión y adsorción química (Chalermyanont *et al.*, 2009).

Una forma efectiva de reducir este riesgo es usar barreras aislantes de residuos (por ejemplo, suelos arcillosos naturales) para adsorber y controlar la migración de metales pesados. Las arcillas y los minerales arcillosos juegan un papel muy importante como constituyentes de barreras geológicas de rellenos sanitarios. Estos materiales actúan como barreras hidráulicas y geoquímicas al flujo de contaminantes. El material arcilloso más ampliamente utilizado para este fin es la Bentonita (material principalmente constituido por minerales arcillosos del grupo de la esmectita). Durante años, la comunidad científica ha reconocido el hecho de que las arcillas esmectíticas exhiben las mejores propiedades hidromecánicas y geoquímicas para este fin, debido a su estructura laminar con carga negativa permanente, elevada superficie específica y alta capacidad de intercambio catiónico (CIC) (Churchman *et al.*, 2006). Existen en la bibliografía numerosos antecedentes respecto de la capacidad adsorbente de las bentonitas (Mohellebi y Lakel, 2016; Atkovska *et al.*, 2016; Carbonel Ramos, 2018). Según lo establecido por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (US EPA, 1992) y las Directivas del Consejo Europeo (Comisión Europea, 1999) referentes a la disposición de residuos urbanos y peligrosos, la conductividad hidráulica de las barreras geológicas debe ser del orden de 1×10^{-9} m/s o menor. Cuando se utiliza un suelo muy plástico (Índice de plasticidad > 30-40%), se debe tener especial cuidado ya que forma agregados muy duros cuando está seco y es muy pegajoso cuando está húmedo, siendo difícil de trabajar en el campo (Daniel, 1993). Los materiales que pueden cumplir con los requerimientos de conductividad hidráulica sin sufrir fracturas por contracción son las mezclas de bentonita-arena, conocidas como arena enriquecida con bentonita, o simplemente arena mejorada (Mollins, *et al.*, 1996; Tay *et al.*, 2001). La arena es un material permeable y su conductividad hidráulica varía entre 1×10^{-7} m/s. La conductividad hidráulica de arenas mezcladas y compactadas con tan sólo 3% de bentonita sódica es menor a 1×10^{-9} m/s. La conductividad hidráulica de mezclas bentonita-arena compactadas para ser usadas como barreras aislantes de lixiviados ha sido estudiada por muchos investigadores (Abichou *et al.*, 2000; Gleason *et al.*, 1997; Kenney *et al.*, 1992; Mollins *et al.*, 1996; Musso *et al.*, 2010, entre otros).

La mayoría de los estudios sobre la capacidad de adsorción de metales pesados por parte de minerales arcillosos han sido abordados mediante ensayos de adsorción estáticos del tipo *batch*. Sin embargo, los ensayos de adsorción en columna constituyen un método dinámico que tiene una aproximación más cercana a las condiciones de campo, pero que son estudiados en menor medida debido a que tienen como mayor dificultad el tiempo asociado a la obtención de los resultados, pudiendo demorar meses e incluso años. Esto se debe a que para conductividades hidráulicas muy bajas y suelos con altos factores de retardo (o alta capacidad de intercambio catiónico, como es el caso de las arcillas esmectíticas), la obtención de suficientes volúmenes de poro para graficar el comportamiento de la barrera y el período en el que se puede encontrar metal pesado en el efluente puede ser muy largo. Chalermyanont *et al.* (2009) reportaron una duración del ensayo de entre 438 y 388 días para una arcilla marina. Muchos autores han evaluado la capacidad de retención de metales pesados por parte de arcillas mediante experimentos en columna. (Thornton *et al.* (2001); Chotpantararat *et al.* (2011), Ramírez-Pérez *et al.* (2013); Dantas de Freitas *et al.* (2017) y Refaey *et al.* (2017)).

De acuerdo a la necesidad ambiental de construir instalaciones que puedan retener de manera eficiente los lixiviados que contienen metales pesados, la posibilidad de obtener bentonita fácilmente debido a su disponibilidad en la región y la oportunidad de evaluar el desempeño de este material en instalaciones que simulen barreras sanitarias, se trabajó con ensayos dinámicos de adsorción en columna para estimar la capacidad de adsorción, la conductividad hidráulica y el tiempo de vida útil de mezclas bentonita-arena en condiciones cercanas al real funcionamiento de una barrera sanitaria.

1.1 Objetivo general

Evaluar la capacidad de retención de metales pesados, mediante ensayos en columna, que posee una mezcla de bentonita-arena, elaborada con arcilla y arena regional, que cumple con los requisitos hidráulicos para ser usada como barrera aislante de RSU en rellenos sanitarios. Esta capacidad se estudiará por medio de determinaciones analíticas de metales en el efluente y en el relleno, y por medio de parámetros de transporte cuando la barrera es permeada con soluciones metálicas.

1.2 Objetivos específicos

- Construir un dispositivo que permita simular una barrera sanitaria, el cual consta de columnas rellenas de mezcla bentonita-arena, que serán sometidas a presiones elevadas para forzar la elución de soluciones de metales pesados (panel presurizado).
- Realizar ensayos de adsorción en columna a carga constante, utilizando permeámetros de pared rígida.
- Determinar el perfil de concentración de los metales en la barrera con el fin de estudiar el avance de los mismos en la dirección del flujo y evaluar el transporte químico en la barrera.
- Determinar parámetros de transporte: conductividad hidráulica, coeficientes de difusión y factores de retardo, de Cu(II) y Cd(II) en mezclas arcilla-arena a través de ensayos en columna.
- Comparar la capacidad de adsorción que posee la arcilla estudiada, mediante experimentos en columna, con el desempeño observado en ensayos de adsorción en *batch*, con el fin de estimar la variación en la capacidad de adsorción de metales pesados en condiciones físico-químicas diferentes.

Capítulo 2 - Marco Teórico

2.1 Contaminación por residuos sólidos urbanos

Residuo es todo objeto o sustancia que como consecuencia de los procesos de consumo y desarrollo de actividades humanas son desechados. El manejo inadecuado de residuos sólidos (RS) provoca serios problemas ambientales como la contaminación del suelo, del agua y la proliferación de fauna nociva transmisora de enfermedades, entre otros. Los residuos sólidos urbanos (RSU) son los residuos denominados domiciliarios y pueden ser de origen residencial, urbano, comercial e institucional. Dentro de los RSU también se pueden encontrar los residuos de origen sanitario e industrial, siempre que no tengan características tóxicas ni peligrosas, en cuyo caso constituyen residuos de otro tipo, que deben ser manejadas según lo establecen las normativas específicas.

2.1.1 Problemática a nivel mundial

El nivel de desechos que producimos a nivel mundial se ha acelerado en las últimas décadas. Los principales problemas que se destacan están relacionados con la generación y disposición final de los residuos, ya que diariamente se arrojan millones de toneladas a las superficies terrestre y acuática, sin ningún tipo de tratamiento.

Según Hoornweg y Bhada-Tata (2012), para el año 2025 se espera que la generación de RSU tienda a duplicarse, es decir que aumentará de 1.300 millones Tn/año a 2.200 millones Tn/año para dicho año; es así como la producción per cápita pasará de 1,2 a 1,42 Kg/habitante. Entre las causas de este incremento, se mencionan el alto crecimiento poblacional, los hábitos de consumo en países industrializados, así como los cambios en las costumbres de los consumidores que habitan los países en vía de desarrollo.

2.1.2 Problemática a nivel nacional

En Argentina, el manejo de los RSU está regulado por la Ley de Presupuestos Mínimos (Ley 25916) que establece los presupuestos mínimos para un manejo adecuado de los residuos domiciliarios, que implica una gestión integral de los mismos, propiciar su valorización y promover su minimización en la generación y disposición final.

Según la Dirección Nacional de Gestión Integral de Residuos (DNGIR), dependiente del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (MAyDS), en 2018 la Argentina se ubicaba entre los países de rango medio en generación per cápita diaria de RSU. El promedio diario de desechos por habitante era de 1,03 kilos, equivalente a casi 45.000 toneladas diarias para el total de la población (una tonelada cada dos segundos) y alrededor de 16,5 millones por año.

La falta de articulación entre los distintos niveles jurisdiccionales –nación, provincias y municipios– solo profundiza la problemática, ya que aún no pueden constituir la base de un sistema de gestión integral de RSU que responda a este grave problema (Schejtman *et al.*, 2012).

2.1.3 Disposición final de los RSU

En la mayoría de los países, los problemas existentes relacionados con los residuos derivan de la forma en que se almacenan y disponen en los hogares, del sistema de recolección y transporte y, finalmente, de la forma de eliminación, tratamiento o disposición final. Esta última hace referencia al conjunto de operaciones que proponen lograr el confinamiento permanente de los RSU en sitios e instalaciones especialmente destinados para tal fin (Schejtman *et al.*, 2012). Más allá de los avances tecnológicos, existe un porcentaje importante de los residuos generados por cada comunidad que debe ser siempre dispuesto de manera permanente, independientemente de los posibles tratamientos que se pudieran realizar para aprovechar los materiales reutilizables, reciclables o la energía contenida en ellos a través de tratamientos térmicos, como la incineración.

Las técnicas empleadas comúnmente para la eliminación de los residuos incluyen:

Basural a cielo abierto

Se trata de sitios donde se disponen residuos sólidos de forma indiscriminada, sin control de operación y con escasas medidas de protección ambiental. Es la forma más primitiva y, supuestamente, la más económica. Al no tener control, generan contaminación del agua, del aire y del suelo y un gran riesgo sanitario. Es un lugar donde pueden encontrarse toda clase de residuos, inclusive peligrosos y patogénicos, que son arrojados sin ningún control ni

tratamiento previo, con las consecuencias y riesgos que ello representa para la salud de la población, el cuidado del ambiente y la conservación del paisaje urbano (Tassano, 2016).

Entre sus consecuencias pueden enumerarse: la contaminación de suelos, aire y agua (subterránea y superficial), la presencia de animales transmisores de enfermedades (roedores, insectos, microorganismos, etc.) a lo que se suman los efectos adversos derivados de la quema incontrolada, deliberada o espontánea de la basura (Schnipp, 2018).

Reciclaje

Es la actividad que permite reaprovechar un desecho sólido, mediante un proceso de transformación. Con el reciclaje se contribuye a la reducción del uso de espacios en los rellenos sanitarios y basurales. Esta actividad reduce los volúmenes de desechos sólidos que permite el ahorro de energía y recursos naturales. Los materiales reciclables son muchos, e incluyen papel, cartón, vidrio, metales ferrosos y no ferrosos, algunos plásticos, telas y textiles, maderas y componentes electrónicos. En otros casos no es posible llevar a cabo un reciclaje debido a la dificultad técnica o alto coste del proceso, de modo que suele reutilizarse el material o los productos para producir otros materiales y se destinan a otras finalidades, como el aprovechamiento energético (Toruño *et al.*, 2017).

Combustión

La combustión incontrolada de los residuos acentúa la contaminación del aire ya que potencia el efecto invernadero y, en las megaciudades, la formación del smog fotoquímico. Es evidente que se producen enormes cantidades de humo y abundante monóxido de carbono (CO). También se libera dióxido de carbono (CO₂) y de azufre (SO₂), además de una serie de productos tóxicos provenientes de los plásticos, entre ellos dioxinas (Fratoni *et al.*, 2019).

Rellenos Sanitarios

Este método es el más adecuado en la actualidad para la disposición final de RSU, ya que aplica principios para disminuir los riesgos para la salud y el ambiente debido a que los residuos quedan enterrados en su mayor parte (Schejtman *et al.*, 2012). Representa un

avance respecto de otras técnicas de eliminación y es un sistema más seguro para disponer los desechos.

Un relleno sanitario es una obra de ingeniería que requiere llevar a cabo varios pasos que comienzan con la planificación y diseño del proyecto. El proceso consiste en elegir el área donde se trabajará, impermeabilizar pisos y paredes con barreras geológicas, depositar la basura compactada por medio de maquinaria especial; por último, cubrir los residuos con tierra. La compactación se realiza para reducir su volumen, mientras que la capa de tierra, con un espesor adecuado, confina los olores, permitiendo mantener alejados a los roedores y animales en general. Al llenarse dicho depósito, se coloca plástico o arcilla compactada en su parte superior y, por último, se coloca tierra de muy buena calidad (Fratoni *et al.*, 2019).

En el diseño de los sistemas de impermeabilización de los diferentes rellenos sanitarios del mundo está involucrado el uso de barreras arcillosas como componentes esenciales del sistema de sellado. Estas consisten en una o más capas de suelo cohesivo (suelos arcillosos o arena mejorada con bentonita) que ha sido compactado para alcanzar una permeabilidad baja. Estos sitios de disposición de residuos controlan la migración de lixiviados desde el repositorio hacia el entorno, previniendo la contaminación del suelo y agua subterránea (Fig. 2.1.1).

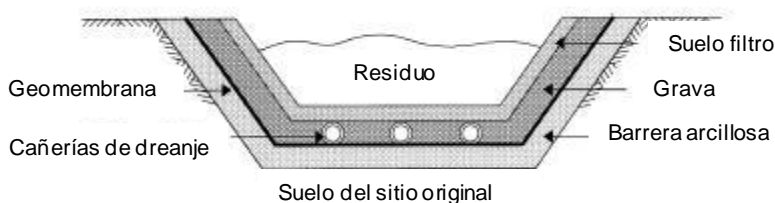


Figura 2.1.1: Sistema de impermeabilización de un relleno sanitario.

2.2 Lixiviados

La principal fuente de contaminación en un repositorio la constituyen los lixiviados que se generan en el mismo. El líquido que puede convertirse en un lixiviado proviene principalmente de la infiltración directa del agua de lluvia que cae adentro del residuo. Los lixiviados son clasificados como líquidos acuosos o soluciones que contienen contaminantes miscibles en agua, líquidos no acuosos con compuestos orgánicos

inmiscibles en agua, o una mezcla de ambos lo cual resulta en la formación de dos fases líquidas separadas. En un repositorio construido adecuadamente, estos lixiviados son drenados hacia sistemas de recolección y tratamiento de los mismos (Bouazza y Van Impe, 1998) (Fig. 2.1.1).

La generación de estos líquidos en los rellenos sanitarios depende de muchos factores, entre los que se encuentran el grado de compactación de los desechos, el grado de humedad inicial de la basura, el tipo de material de cubierta, la precipitación pluvial, humedad atmosférica, temperatura, evaporación, evapotranspiración, escurrimiento, infiltración y la capacidad de campo del relleno. La composición de los lixiviados depende del tipo de desecho confinado, del nivel de degradación de los residuos y del volumen producido. Existen numerosas caracterizaciones de los lixiviados en donde se hace énfasis en su alto poder contaminante. Se concluye usualmente que los lixiviados contienen alto contenido de materia orgánica, alto contenido de nitrógeno y fósforo, presencia abundante de patógenos y sustancias tóxicas como metales pesados y constituyentes orgánicos (Méndez Novelo *et al.*, 2002).

2.2.1 Características de los lixiviados

Las características de los lixiviados en un relleno sanitario varían con el tiempo, al igual que con el tipo de relleno sanitario que se tenga. En particular vale la pena mencionar las diferencias que se tienen en las características de los lixiviados entre países desarrollados y países en vía de desarrollo. De manera resumida se puede decir que los lixiviados de los rellenos sanitarios de países en desarrollo presentan concentraciones mucho mayores de demanda biológica de oxígeno (DBO), amoníaco, metales y sustancias precipitables que aquellos de países desarrollados. Las diferencias se originan principalmente en los altos contenidos de materia orgánica fácilmente biodegradable (MOFBD) que se tiene en los residuos sólidos en los países en desarrollo. La MOFBD tiene un contenido de humedad alto, y como su nombre lo indica se degrada rápidamente en el relleno sanitario, produciendo a su vez altas concentraciones de ácidos grasos volátiles y de amoníaco, en general mucho más altas que las que se reportan típicamente para lixiviados de países desarrollados. A su vez, estos ácidos se diluyen fácilmente en el lixiviado del relleno

sanitario, le bajan el pH y contribuyen a la solubilización de los metales presentes en los residuos dispuestos en el relleno (Giraldo, 2001).

De acuerdo con diversos autores, los lixiviados se pueden clasificar en tres grupos, de acuerdo con el tiempo de operación del relleno sanitario y, particularmente, de la celda del relleno de la cual provengan (jóvenes < 5 años; intermedios 5-10 años y viejos > 10 años de operación) (Kang *et al.* 2002; Kulikowska *et al.*, 2008; Renou *et al.* 2008; Shouliang *et al.* 2008).

En la Tabla 2.2.1 se resume las principales características de los lixiviados jóvenes y viejos en un relleno sanitario.

Tabla 2.2.1: Comparación de características de los lixiviados de Rellenos Sanitarios (Renou, et al. 2008).

Característica	Lixiviado Joven	Lixiviado Viejo
DBO (mg/l)	>2000	<150
DQO (demanda química de oxígeno, mg/l)	>10000	<4000
Compuestos orgánicos	80% Ácido graso volátil	Ácidos húmicos y fúlvicos
pH	6,5	>7,5
Metales Pesados	Medio	Bajo
Biodegradabilidad	Importante	Baja

Como se puede prever, el tipo de tratamiento que se requiere con un lixiviado joven y uno viejo es muy diferente. Las concentraciones de todos los parámetros son mucho mayores en un lixiviado joven que en un lixiviado viejo. Por ejemplo, las concentraciones de metales pesados son mayores en un lixiviado joven, generando problemas de toxicidad en el caso de que se quieran utilizar procesos biológicos para la remoción de la DBO. De igual manera, la remoción de DBO se ve afectada por la toxicidad que generan los metales, pero a su vez, la remoción de metales, incluyendo aquellos incrustantes como el hierro, se ve interferida por la presencia de la DBO que sirve como agente acomplejante que mantienen los metales en solución dificultando y limitando severamente su remoción. Estamos entonces en una encrucijada, los metales afectan la remoción de la DBO, y la presencia de DBO la remoción de los metales, sin dejar en claro por dónde empezar a tratar (Giraldo, 2001).

A modo de conclusión se puede decir que, los lixiviados presentan numerosos problemas que se deben tener en cuenta al momento de seleccionar la tecnología de tratamiento debido principalmente a la composición heterogénea de los mismos.

2.3 Metales pesados

Se definen como elementos de elevado peso atómico, potencialmente tóxicos, que se emplean en procesos industriales, tales como el cadmio (Cd), el cobre (Cu), el plomo (Pb), el mercurio (Hg) y el níquel (Ni) que, incluso en bajas concentraciones, pueden ser nocivos para las plantas y los animales. Si se emplea el criterio de densidad, se toman en cuenta bajo esta denominación a los metales que tienen una densidad mayor que $4,5 \text{ g/cm}^3$, pero los valores en la bibliografía pueden oscilar desde 4 g/cm^3 hasta 7 g/cm^3 (Rodríguez Heredia, 2017).

No existe una definición concreta para describir a los metales pesados, pero se refiere a ellos como un conjunto de elementos, incluyendo también algunos de sus compuestos que suelen ser de carácter metálico, aunque también comprenden cierto número de elementos semimetálicos, incluso no metálicos, y tienen un alto grado de contaminación, toxicidad o ecotoxicidad. (Ruiz, 2010).

En general se considera que los metales son perjudiciales, pero muchos resultan esenciales en nuestra dieta y, en algunos casos, su deficiencia o exceso puede conducir a problemas de salud, por ejemplo, el organismo requiere de hierro, cobalto, cobre, manganeso, molibdeno, vanadio, estroncio y zinc. Se encuentran de manera natural en el ambiente en concentraciones, que, por lo general, no perjudican las diferentes formas de vida (Londoño *et al.*, 2016).

Los metales pesados no pueden ser degradados o destruidos, pueden ser disueltos por agentes físicos y químicos y ser lixiviados. Algunos forman complejos solubles y son transportados y distribuidos a los ecosistemas hasta incorporarse en la cadena trófica (suelo, agua, plantas, semillas y forrajes), primordialmente aquellos procedentes de áreas contaminadas (Londoño *et al.*, 2016).

2.3.1 Contaminación por metales pesados

Los metales pesados, a diferencia de los contaminantes orgánicos, son persistentes en la naturaleza, por lo tanto, tienden a acumularse en distintos lugares de los ecosistemas, es decir, son bioacumulados a medida que se avanza en los diferentes niveles de la red trófica. Estas sustancias son de reconocido impacto en el ambiente (agua, aire y suelo) (Madera Parra *et al.*, 2014).

De todos los elementos encontrados en suelos, hay 17 que se consideran como muy tóxicos y a la vez fácilmente disponibles en muchos suelos en concentraciones que sobrepasan los niveles de toxicidad. Éstos son: Ag, As, Bi, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, Pd, Pt, Sb, Se, Sn, Te, Tl y Zn. De ellos, diez son fácilmente movilizados por la actividad humana en proporciones que exceden en gran medida la de los procesos geológicos. Éste es el caso de: Ag, As, Cd, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Sn y Tl (Galán Huertos *et al.*, 2008).

Por su elevada toxicidad, el impacto causado en salud por exposición prolongada o por bioacumulación de metales pesados resulta alarmante. Dependiendo del tipo de metal, se producen afecciones que van desde daños en órganos vitales hasta desarrollos cancerígenos (Combariza, 2009; Nava Ruíz *et.al.*, 2011)

La Organización Mundial de la Salud (OMS) y algunas autoridades ambientales, han establecido niveles de riesgo en función de la concentración de metales en aguas de consumo humano y alimentos.

Cadmio

El cadmio es un metal pesado considerado como uno de los elementos más tóxicos, junto con el mercurio y el plomo. Se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza asociado a distintos minerales.

La problemática del cadmio radica en su elevada toxicidad, su larga vida media y en la capacidad para ser acumulado por los seres vivos (Capó, 2007). Los compuestos que contienen Cd (II) se clasifican como carcinógenos y pueden inducir muchos tipos de cáncer (11th Report Carcinogens, 2008). La exposición aguda a altas dosis puede causar una

severa irritación respiratoria. Este metal también daña una estructura específica de la unidad funcional del riñón (Satarug *et al.*, 2000).

Al igual que ocurre con otros contaminantes, es importante el cumplimiento de las normas que regulen el cadmio en cuanto a sus emisiones, niveles en el medio y niveles en alimentos y agua. El límite permitido por la OMS y la US EPA para Cd (II) en el agua potable es de 0,005 mg/L.

Cobre

El Cobre es una sustancia muy común que ocurre naturalmente y se extiende a través del ambiente a través de fenómenos naturales, puede ser encontrado en muchas clases de comidas, en el agua potable y en el aire. La absorción del cobre es necesaria, porque es un elemento que es esencial para la salud de los humanos, pero el exceso de cobre también hace daño. La exposición profesional al cobre también suele ocurrir. En el ambiente de trabajo el contacto con cobre puede provocar la gripe conocida como la fiebre del metal. Exposiciones de largo periodo al cobre pueden irritar la nariz, la boca y los ojos y causar dolor de cabeza, de estómago, mareos, vómitos y diarreas. Una toma grande de cobre puede causar daño al hígado y los riñones e incluso la muerte. No ha sido determinado aún si el cobre es cancerígeno. (Rodríguez Heredia, 2017). La OMS ha establecido que el nivel máximo de Cu (II) en agua potable es de 2 mg/L. Según la US EPA el límite permitido es 1,3 mg/L.

2.4 Minerales Arcillosos

Según los comités AIPEA (Asociation Internationale Pour L'Etude des Argiles) y CMS (Clay Minerals Society), el termino arcilla tiene la siguiente acepción: "Material natural constituido por minerales de grano fino, que se comporta plásticamente con contenidos de agua apropiados y que endurece al ser secado o tratado térmicamente a alta temperatura". El término mineral arcilloso se refiere a los minerales de la clase filosilicatos que imparten plasticidad a la arcilla y que se endurecen al secarse (Guggenheim *et al.*, 1995).

2.4.1 Estructura de los minerales arcillosos

Los minerales arcillosos poseen estructura laminar, y es por esta razón que son incluidos dentro de los denominados “filosilicatos”. Estructuralmente las arcillas se encuentran formadas por dos unidades básicas u hojas; una de ellas constituida por grupos tetraédricos de Si^{+4} (Figura 2.4.1) cuyos iones pueden ser reemplazados por Al^{+3} , y otra formada por grupos octaédricos, principalmente de Al^{+3} (Figura 2.4.2), con un cierto grado de sustitución isomórfica por iones Mg^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Cr^{+3} , Mn^{+2} , Zn^{+2} , (Brindley *et al.*, 1980).

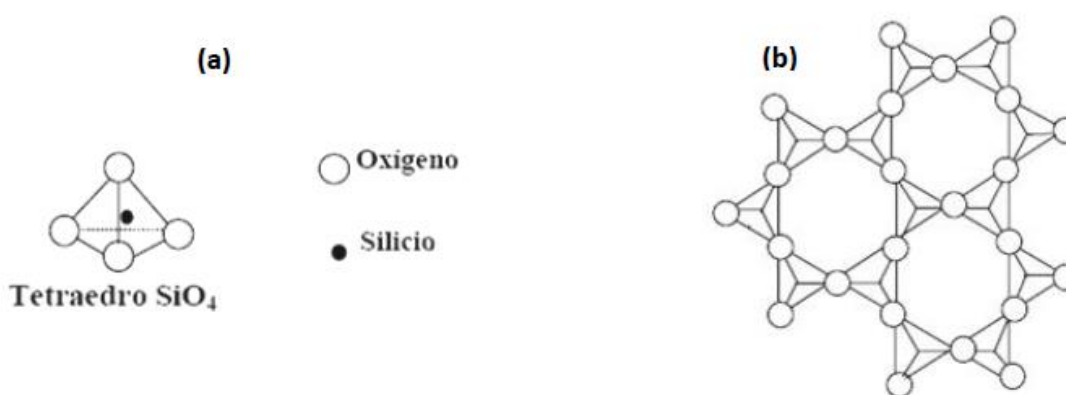


Figura 2.4.1: Estructura de la hoja tetraédrica (T), (a) tetraedros de silicio – (b) hoja tetraédrica.

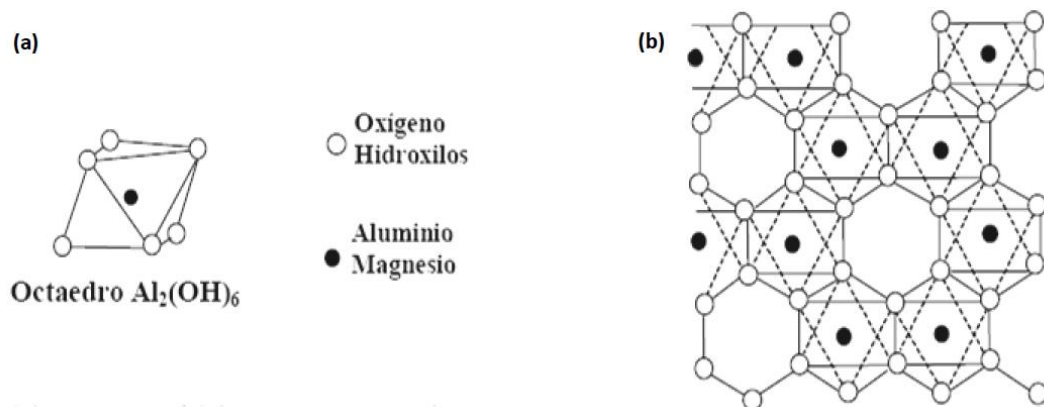


Figura 2.4.2: Estructura de la hoja octaédrica (O), (a) octaedros de aluminio – (b) capa octaédrica.

La unión de una hoja tetraédrica (T) con una octaédrica (O) forma una lámina T-O también llamada 1:1, donde el plano de aniones no compartidos de la hoja octaédrica está formado

CAPÍTULO 2

completamente por oxhidrilos, (Figura 2.4.3). Mientras que, una hoja octaédrica situada entre dos tetraédricas constituye una lámina T-O-T denominada también 2:1 (Figura 2.4.4).

La variedad de los minerales de arcilla depende de la distribución de apilamiento de estas capas.

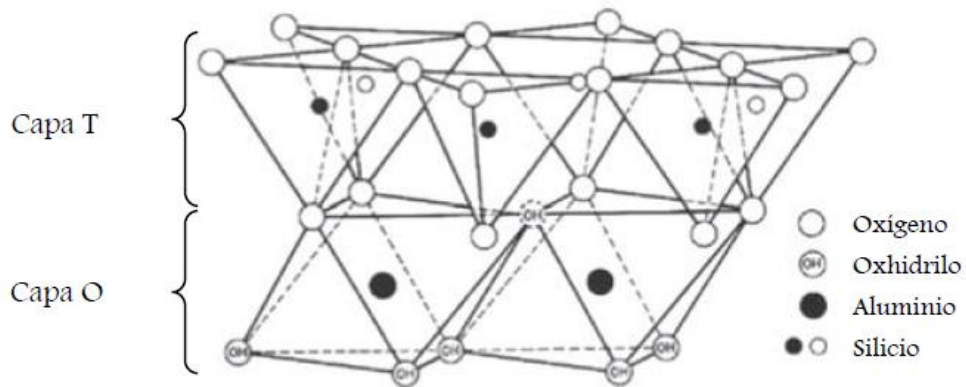


Figura 2.4.3: Lámina tipo T-O.

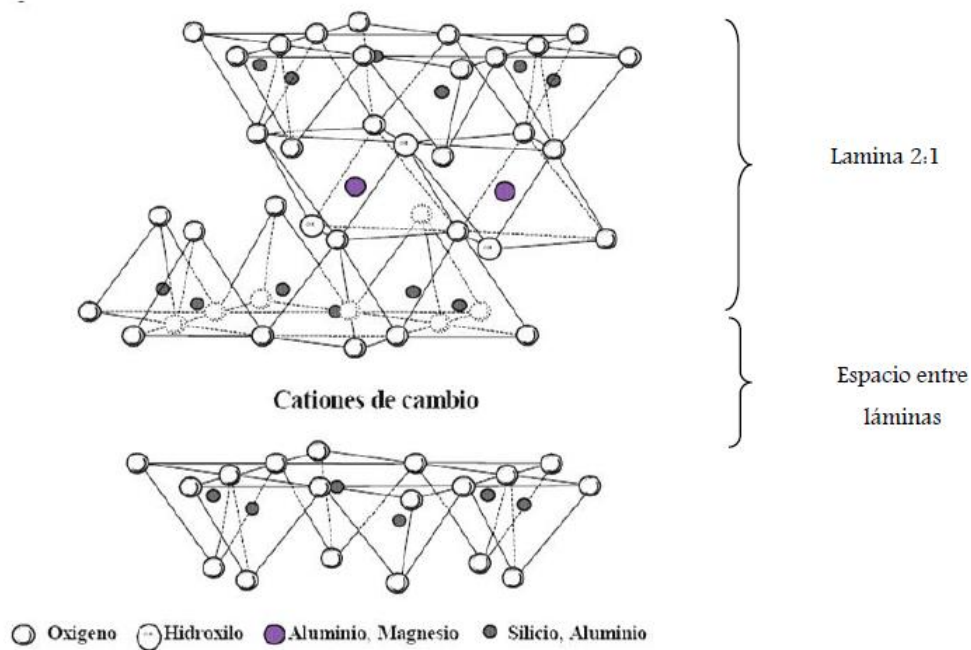


Figura 2.4.4: Lámina T-O-T.

2.4.2 Clasificación de los minerales arcillosos

La gran variedad de minerales arcillosos se encuentra relacionado a la disposición de las estructuras y a los cationes presentes entre las láminas. Su clasificación se basa según sean bicapa o tricapa y de acuerdo a la naturaleza de la hoja octaédrica (dioctaédrica o trioctaédrica). En la Tabla 2.4.1 se presentan los distintos tipos de minerales arcillosos.

Tabla 2.4.2: Clasificación de minerales arcillosos (Bergaya et. at., 2006).

Tipo de lámina	Material interlaminar	Grupo	Carácter octaédrico	Especies
1:1	Ninguno o solamente agua (X~0)	Serpentina - Caolín	Trioctaédrico	Lizardita, bertierina, amesita, cronstedtita, nepoulita, kellyita, fraipontita, brindleyta.
			Dioctaédrico	Caolinita, dickita, nacrita, halloysita (planar).
			Di-trioctaédrico	Odinita.
2:1	Ninguno (X~0)	Talco-pirofilita	Trioctaédrico	Talco, willemseita, kerolita, pimelita
			Dioctaédrico	Pirofilita, ferripirofilita
	Cationes intercambiables hidratados (X~0,2-0,6)	Esmectita	Trioctaédrico	Saponita, hectorita, saunonita, estevensita, eswinefordita
			Dioctaédrico	Montmorillonita, beidelita, nontronita, volkonskoita
	Cationes intercambiables hidratados (X~0,6-0,9)	Vermiculita	Trioctaédrico	Vermiculita trioctaédrica
			Dioctaédrico	Vermiculita dioctaédrica
	Cationes monovalentes no hidratados (X~0,6-1,0)	Mica genuina (flexible)	Trioctaédrico	Biotita, plogopita, lepidolita.
			Dioctaédrico	Moscovita, illita, glauconita, celadonita, paragonita.
	Cationes divalentes (X~1,8-2,0)	Mica frágil	Trioctaédrico	Clintonita, kinoshitalita, bityita, anandita
			Dioctaédrico	Margarita
	Hoja de hidróxidos (X ~ variables)	Clorita	Trioctaédrico	Clinocloro, chamosita, penantita, nimita, baileyclorita
			Dioctaédrico	Donbasita
Di-trioctaédrico			Cookeita, sudoita	
2:1	Regularmente interestratificado (X= variable)	Variable	Trioctaédrico	Corrensita, alietita, hidrobiotita, kulkeita
			Dioctaédrico	Rectorita, tosudita

X:carga de capa neta por fórmula unidad

Esmectita

Los minerales de este grupo presentan una estructura del tipo 2:1, es decir, dos hojas tetraédricas y una hoja octaédrica central normalmente de gibbsita o en algunos casos brucita ($\text{Mg}_3(\text{OH})_4^{+2}$). La capacidad que poseen las esmectitas de absorber moléculas de agua, hace que su volumen aumente considerablemente. Este mineral arcilloso es el constituyente principal de las bentonitas. Hay dos clases de esmectita diferenciadas por la ocupación iónica de la capa octaédrica. Si todos los octaedros están ocupados la capa se denomina trioctaédrica y si solo dos tercios de los octaedros están ocupados, entonces, la capa recibe el nombre de dioctaédrica. La montmorillonita, la beidelita y la nontronita integran el subgrupo de esmectitas dioctaédricas mientras que, la saponita, hectorita y sauconita pertenecen al subgrupo de esmectitas trioctaédricas (Bergaya *et.al.*, 2006).

2.4.3 Propiedades fisicoquímicas

Las propiedades fisicoquímicas de los minerales arcillosos hacen que estos materiales sean especiales y sumamente importantes. Estas propiedades provienen de su reducido tamaño de partícula (menor a 2 μm), morfología laminar y la capacidad de poseer exceso de cargas negativas en sus láminas producidas principalmente por sustituciones isomórficas (reemplazo de Si^{4+} y Al^{3+} en las capas tetraédricas y octaédricas respectivamente, por metales de menor estado de oxidación), esto último especialmente cierto para el caso de minerales arcillosos del tipo 2:1. El tamaño reducido da lugar a un valor elevado de área superficial y la sustitución isomórfica da origen a numerosos sitios activos, los que provocan que este material posea una gran capacidad de intercambio catiónico, como resultado de tender a compensar el déficit de cargas generadas en el espaciado interlaminar con cationes débilmente ligados, con variado estado de hidratación (por ej, Na^+ y K^+). Por ello pueden interactuar con diversas sustancias, en especial compuestos polares, por lo que tienen comportamiento plástico en mezclas con agua con elevada proporción sólido/líquido y alta capacidad de hinchamiento en algunos casos (Bergaya *et.al.*, 2006).

Hinchamiento

El hinchamiento o hidratación de las arcillas, particularmente aquellas pertenecientes al grupo de las esmectitas, se debe a la incorporación de moléculas de agua en el espacio

interlaminar donde se encuentran los cationes de intercambio hidratados. La absorción de agua tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar al hinchamiento. Este proceso depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión. A medida que se intercalan capas de agua, la separación entre las láminas aumenta, las fuerzas que predominan son de repulsión electrostática entre láminas, lo que contribuye a que el proceso de hinchamiento pueda llegar a disociar completamente unas láminas de otras (Rueda, 2015). Cuando el catión interlaminar es el sodio, la esmectita tiene una gran capacidad de hinchamiento pudiendo producirse la completa disociación de las láminas, teniendo como resultado un alto grado de dispersión y un máximo desarrollo de propiedades coloidales. Contrariamente, si tienen calcio o magnesio como cationes de cambio, su capacidad de hinchamiento será mucho más reducida (Marques *et.al.* 2002).

Área Superficial

El área superficial total de una arcilla se expresa en unidad de $m^2.g^{-1}$, siendo esta área la correspondiente a la suma de la superficie interior y exterior del material. En el caso de los suelos, la superficie de las partículas presenta una alta reactividad fisicoquímica con el medio, lo que implica la existencia de fenómenos como la adsorción de cationes y moléculas de agua o variación de carga eléctrica y de las fuerzas de atracción-repulsión entre partículas en función del pH, salinidad y temperatura del medio. La fuerte dependencia que presentan estos fenómenos en función de la superficie específica hace que este parámetro tenga una importancia decisiva en el comportamiento físico-químico y mecánico del material geológico. La superficie específica aumenta al disminuir el tamaño de partícula (Cadena, 2013).

En la Tabla 2.4.2, se muestran algunos ejemplos de superficies específicas totales de minerales arcillosos determinada por el método de adsorción de Ethylene Glycol Monoethyl Ether (EGME):

Tabla 2.4.2: Comparación de área superficial de distintos minerales arcillosos (Valle *et.al.*, 2015).

Minerales Arcillosos	Área Superficial total ($m^2.g^{-1}$)
Grupo Caolín (Caolinita, dicita, Nacrita, hallosita)	5-20
Grupo Mica (Illita, Vermiculita)	100-200
Grupo Esmectita (Montmorillonita, beidelita, Nontronita)	300-500 700-800

Capacidad de intercambio catiónico

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) es una propiedad fundamental que poseen las esmectitas. Hace referencia a la posibilidad de intercambiar los cationes presentes en los espacios interlaminares y, en mucha menor medida, en la superficie externa de las láminas, por cationes presentes en una solución acuosa en contacto con el mineral.

Las cargas negativas de las esmectitas se generan por reemplazos isomórficos en la estructura cristalina, enlaces no saturados en los bordes y superficies externas o por disociación de grupos hidroxilos. Las cargas que se producen por sustituciones isomórficas, denominadas cargas permanentes, son independientes del pH a diferencia de aquellas generadas en los bordes (Harland, 1994).

Las sustituciones isomórficas que ocurren en las hojas octaédricas y tetraédricas generan una descompensación de cargas, déficit que se contrarresta mediante cationes alcalinos y alcalinotérreos, llamados cationes de intercambio, siendo los más frecuentes sodio, potasio y calcio ubicados en las posiciones interlaminares, los que tienen la particularidad de intercambiarse fácilmente (Picasso, 2008; Sun Kou, 2004). El intercambio dependerá de la valencia de los cationes y su grado de hidratación (cantidad de moléculas de agua asociadas al catión) como así también de las características del sólido, entre ellas tamaño de partícula y estructura.

En la Tabla 2.4.3, se muestran la CIC de algunos minerales arcillosos.

Tabla 2.4.3: Comparación de CIC de distintos minerales arcillosos (Bergaya et.al., 2006).

Mineral Arcilloso	CIC (meq.100g ⁻¹)
Caolinita	3-5
Haloisita	10-40
Illita	10-50
Clorita	10-50
Vermiculita	100-200
Montmorillonita	80-200

Plasticidad

La elevada plasticidad de las arcillas es consecuencia, nuevamente, de su morfología laminar, tamaño de partícula extremadamente pequeño (elevada área superficial) y alta capacidad de hinchamiento (García *et al.*, s.f.). El agua al revestir las láminas crea un efecto

lubricante posibilitando el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas, haciendo que se deforme el material sin producir rotura. La plasticidad disminuye a medida que se reduce la proporción de agua, contrariamente si la cantidad de agua se incrementa el distanciamiento entre partículas aumenta y el material pierde cohesión comportándose como un líquido viscoso (Martínez, 2017).

2.4.4 Bentonita

La bentonita es una arcilla compuesta esencialmente por minerales del grupo de las esmectitas. Las esmectitas son las que le confieren las propiedades características a este material, y suelen estar acompañadas por otros minerales como componentes minoritarios: cuarzo, feldespato, mica, illita y caolín. Una de las clasificaciones posibles de las bentonitas naturales es entre bentonitas altamente hinchables y poco hinchables, también llamadas sódicas y cálcicas, respectivamente. Las bentonitas sódicas contienen principalmente sodio como catión interlamilar, mientras que las bentonitas cálcicas contienen principalmente calcio y magnesio (aunque este último generalmente es menos abundante que el primero) como cationes interlaminares. Esta diferencia es la causante de la variación en sus propiedades macroscópicas: mientras que las bentonitas sódicas pueden absorber grandes cantidades de agua, dando lugar a una dispersión de elevada viscosidad, las bentonitas cálcicas tienen un grado de hinchamiento bajo (Moreira, 2016).

Debido a su gran área superficial y su elevada capacidad de intercambio catiónico, son materiales muy empleados como adsorbentes de contaminantes. Estos materiales han sido estudiados como adsorbentes de varios compuestos orgánicos, inorgánicos y gases.

Existen numerosos estudios sobre la capacidad de retención de metales pesados por medio de bentonitas determinada mediante ensayos de adsorción en *batch* (Abollino et al. 2003, Ayari et al. 2005, Musso *et.al.* 2014, 2017, 2019, Tahervand *et al.* 2017, Tahir *et.al.* 2004, entre otros). En la mayoría de los casos se observa que las bentonitas poseen una alta capacidad de adsorción de Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II) y Fe(II), y que la misma depende de la fuerza iónica, pH, relación sólido/líquido, y otras condiciones de la solución de contacto. Los principales mecanismos descritos por estos autores son el intercambio iónico a $\text{pH} < 6,5$, mientras que la precipitación es el mecanismo que prevalece a $\text{pH} > 6,5$.

2.5 Transporte químico en suelos

El transporte químico en los suelos depende principalmente de tres procesos: transporte por advección, por difusión y por adsorción química. El transporte de una sustancia química que tiene una concentración inicial de entrada C_0 , se puede representar como un perfil de concentración (Figura 2.5.1.a). El transporte de un metal pesado que tiene un perfil de concentración, se puede ilustrar de la forma que se muestra en la Figura 2.5.1.b. La concentración de la solución afluyente (C_0) se mantiene constante y los iones de metales pesados en la solución son adsorbidos por la fracción de arcilla en el suelo o permanecen en la solución.

Para el transporte transitorio, el de adsorción tiene lugar, conceptualmente, hasta que la capacidad de adsorción de la muestra es alcanzada. Al mismo tiempo, la concentración del metal pesado en el agua de los poros sería igual a C_0 . Debido a esto, el nuevo frente de metales pesados transportados se adsorbe cada vez más en las partes más profundas de la muestra de suelo. Este proceso continúa hasta que todas las partes de la muestra de suelo han alcanzado su capacidad de adsorción, momento en el que se puede observar el metal pesado en el efluente. Al final, cuando la concentración del metal pesado en el efluente es igual a C_0 , la concentración del agua de los poros en toda la muestra también sería igual a C_0 . (Chalermyanont et al., 2009).

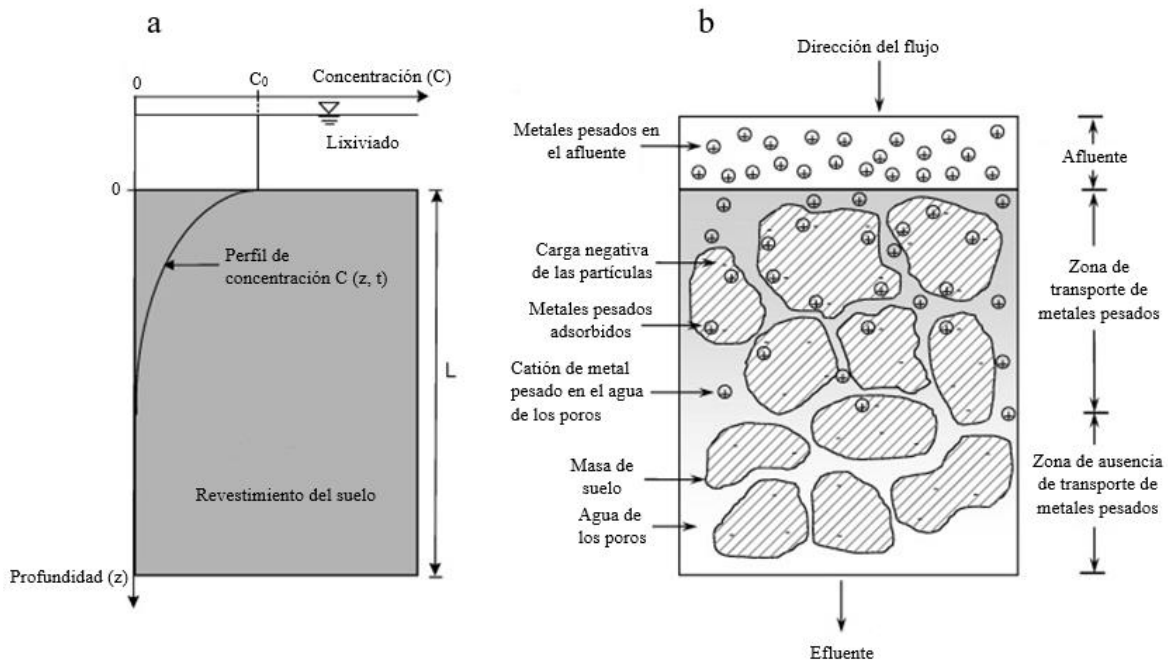


Figura 2.5.1: Transporte transitorio unidimensional de un metal pesado en un suelo arcilloso (a) perfil de concentración y (b) diagrama mostrando los cationes de metales pesados adsorbidos por las partículas del suelo y los que permanecen en solución en el agua de los poros (Chalermyanont et al., 2009).

El perfil de concentración se rige por una ecuación de transporte de advección-difusión unidimensional que tiene en cuenta la adsorción química y que se puede expresar como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{R} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{v_s}{R} \frac{\partial C}{\partial z} \quad \text{Ecuación 2.5.1}$$

Donde C es la concentración del químico, v_s es la velocidad de filtración ($v_s = \frac{Ki}{n}$), K la conductividad hidráulica del suelo, i el gradiente hidráulico, n la porosidad del suelo, R el factor de retardo, t el tiempo de transporte, z la dirección del transporte y D representa el coeficiente de difusión. Para un transporte por advección bajo, la dispersión es despreciable y D representa el coeficiente de difusión.

La solución de esta ecuación de transporte fue sugerida por Ogata y Banks (1961) y fue reorganizada por Shackleford (1990) para su aplicación en revestimiento de rellenos sanitarios. La solución se expresa en términos de una concentración relativa, que se define

por una relación de concentración en función de la profundidad y el tiempo con respecto a la concentración inicial de la solución, como se expresa en la ecuación 2.5.2.

Las condiciones iniciales y de límite utilizadas para obtener la ecuación 2.5.2. son:

$$\begin{aligned}
 C(z = 0, t) &= C_0 \\
 C(z, t = 0) &= 0 \\
 \frac{\partial C(z = \infty, t)}{\partial z} &= 0
 \end{aligned}$$

$$\frac{C(z, t)}{C_0} = \frac{1}{2} \left\{ \operatorname{erfc} \left[\frac{1 - T_R}{2 \sqrt{\frac{T_R}{P_L}}} \right] + \exp(P_L) \operatorname{erfc} \left[\frac{1 + T_R}{2 \sqrt{\frac{T_R}{P_L}}} \right] \right\} \quad \text{Ecuación 2.5.2}$$

Donde:

$$T_R(\text{factor tiempo}) = \frac{v_s t}{Rz}$$

$$P_L(\text{numero de Peclet}) = \frac{v_s z}{D}$$

2.6 Ensayos de adsorción en columna

Los ensayos de adsorción en columna constituyen un método efectivo para evaluar parámetros de transporte de contaminantes en las barreras arcillosas, como las mezclas arcilla-arena. Estos experimentos consisten en permear un medio poroso con un contaminante y monitorear las concentraciones finales, los tiempos de extracción y los volúmenes poros (VP) de fluido extraídos. A partir de estos datos, se realizan gráficos de conductividad hidráulica vs tiempo y de concentración final/concentración inicial (C/C_0) vs. VP, denominado curvas de quiebre de concentración (Figura 2.6.1). El objetivo de estos ensayos fue observar el efecto de soluciones metálicas en la conductividad hidráulica de las mezclas y determinar el tiempo en el cual se produce el punto de quiebre de la curva de concentración. Muchos autores definen este punto como el volumen de descarga donde la concentración del efluente es igual a la mitad de la concentración inicial ($C/C_0 = 0,5$) (Li y Li, 2001). Este dato permite determinar el coeficiente de retardo (R) y el de adsorción (Kd)

de la columna como filtro reactivo de adsorción (Sharma y Reddy, 2004) y, de esta manera, estimar la vida útil de la misma.

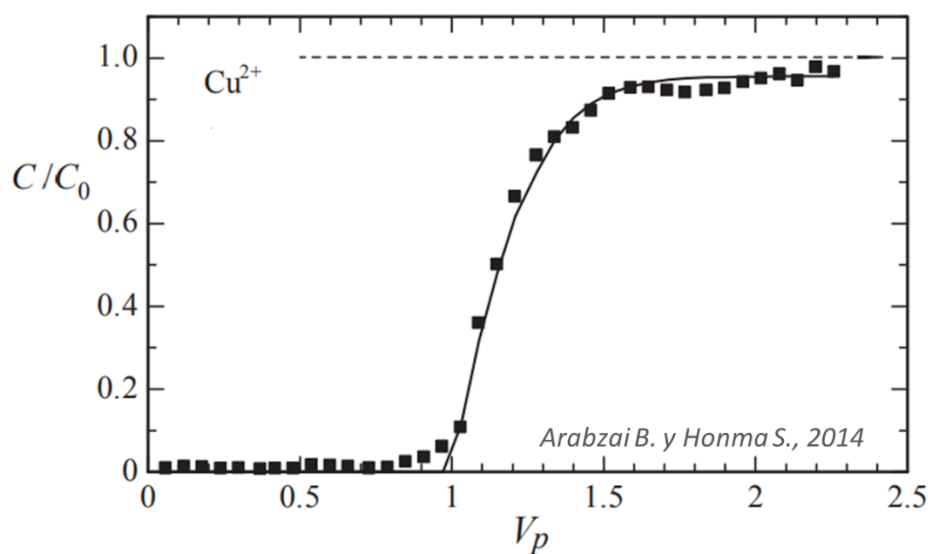


Figura 2.6.1: Curva de quiebre de concentración de una solución de Cu(II) con una concentración inicial de 1010 mg/L sobre una bentonita (Arabzai B. y Honma S., 2014).

2.7 Isotermas de adsorción

Normalmente en los equilibrios de adsorción, ajustar el comportamiento a una determinada expresión matemática, constituye un papel importante en el análisis de modelos, el diseño operacional y la práctica aplicable de los sistemas de adsorción. En general, suelen representarse expresando gráficamente la fase sólida contra su concentración residual (Inglezakis y Zorpas, 2012). Los parámetros fisicoquímicos asociados, junto con los supuestos termodinámicos subyacentes, proporcionan una visión del mecanismo de adsorción, las propiedades superficiales y el grado de afinidad de los adsorbentes. A través de los años se han desarrollado una variedad de modelos de isotermas (Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmett-Teller, Redlich-Peterson, Dubidin-Radushkevich, Temkin, Toth, Koble-Corrigan, Sips, Khan, Hill, Flory-Huggins y Radke-Prausnitz) cada uno de los cuales tiene su sustento físico en función de tres enfoques fundamentales: cinético, termodinámico y de potencial (Foo y Hameed, 2010).

Giles *et al.*, 1974, propusieron una clasificación de isothermas para sistemas de interfase sólido-líquido. Esta clasificación en función de la curvatura observada y de su pendiente inicial se divide en cuatro tipos de isothermas (Figura 2.7.1). (Spaltro, 2017).

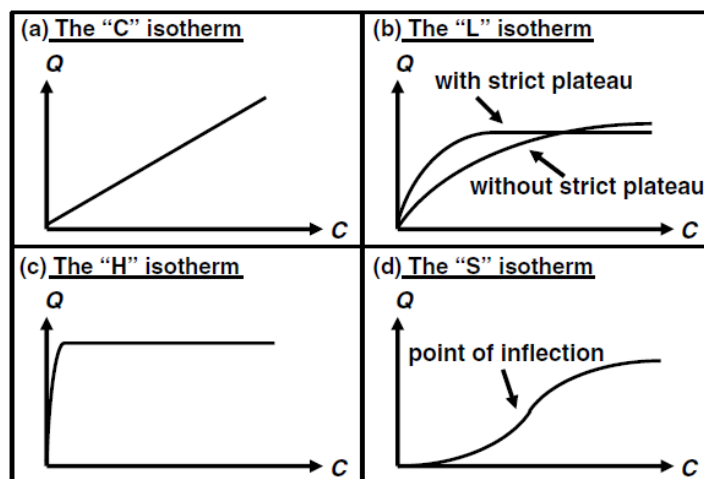


Figura 2.7.1 Clasificación general de los tipos de isothermas según Giles *et al.*, 1974 (Fuente: Limousin *et al.*, 2007)

Los cuatro tipos fueron denominados:

- **Tipo C** (Constant partition): Tiene una expresión lineal que comienza en el origen de coordenadas. La característica común de estos sistemas, es un sustrato microporoso y un soluto que en general se espera presente mayor afinidad por el sustrato que por el solvente (Giles *et al.*, 1974). Esto será consistente con condiciones en las cuales el número de sitios permanece constante a lo largo de todo un rango de concentraciones de soluto, hasta la saturación del sustrato. Suele utilizarse como una primera aproximación cuando se trabaja con rangos de concentraciones muy bajos (por ejemplo, en elementos traza) sin embargo, no debe utilizarse sin verificación ya que puede conllevar a interpretaciones erróneas (Limousin *et al.*, 2007). La expresión de Langmuir, es apropiada para describir este comportamiento (Hinz, 2001).
- **Tipo L** (Langmuir): Curva de tipo cóncava. Al aumentar la concentración de la fase líquida, la cantidad adsorbida aumenta lentamente, disminuyendo la cantidad de sitios activos del adsorbente, con lo cual el adsorbato se ve limitado para encontrar sitios activos vacantes y deja de orientarse verticalmente, como lo haría en el caso

de una isoterma tipo S. Esto último genera que no exista una fuerte competencia con el solvente. Suelen visualizarse dos subgrupos (Figura 2.7.1-b) (Limousin *et al.*, 2007): a) una meseta asintótica estricta (el sólido tiene capacidad de adsorción limitada), b) no se alcanza una zona asintótica (el sólido no muestra un límite de la capacidad de adsorción bien definido). Además de la expresión de Langmuir, las ecuaciones de Redlich- Peterson y Toth describen a estas isotermas.

- **Tipo H** (High affinity): Representa un caso particular de la isoterma L en el cual la pendiente inicial es muy alta. Aquí la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato es muy elevada, por lo que, en el caso de soluciones diluidas, la adsorción puede llegar a ser total (Spaltro, 2007). Las isotermas tipo H solo suelen utilizarse con fines descriptivos (Hinz, 2001). Pueden modelarse matemáticamente con las expresiones de Freundlich, Langmuir-Freundlich generalizada y Freundlich generalizada.
- **Tipo S** (Sigmoidal): Caracterizadas por poseer un punto de inflexión. Este tipo de curvas pueden tener su origen en dos causas, por un lado la interacción entre fuerzas atractivas soluto-soluto en la superficie que origina adsorción cooperativa (por ejemplo en compuesto no polares en los cuales inicialmente no hay gran afinidad con las arcillas pero cuando la superficie de las mismas son cubiertas por estos componentes, la adsorción del resto de las moléculas se activa y ocurre más fácilmente) y por otro, la adsorción de un soluto puede estar inhibida por una reacción competitiva dentro de la solución (por ejemplo, la complejación de un ligando). Estas isotermas pueden ser descriptas por las ecuaciones de Langmuir y de Freundlich modificada (Hinz, 2001).

Varios autores han estudiado las distintas ecuaciones para ajustar matemáticamente las situaciones de estudio de múltiples sistemas de adsorción (Ruthven, 1984; Hinz, 2001; Foo y Hameed, 2010; Ayawei *et al.*, 2017). Para el desarrollo y análisis de las adsorciones en las cuales el adsorbente es un mineral arcilloso, suele recurrirse a las isotermas de Langmuir y de Freundlich (Djebbar *et al.*, 2012; Boujelben *et al.*, 2015; Veli y Alyüz, 2007).

2.7.1 Ecuación de Langmuir

Al presentar Langmuir en 1918 su modelo, se plantearon las siguientes hipótesis: en primer lugar, el sólido debía poseer una capacidad máxima de adsorción (C_S) y además suponía que todos los sitios de adsorción debían ser idénticos, energética y estéricamente independientes de la cantidad adsorbida y además cada sitio debía retener una molécula del compuesto dado. Se propuso que los coeficientes de actividad superficiales tuvieran valores unitarios, de modo de calcular las actividades (del equilibrio dinámico de adsorción-desorción) con constantes de actividad condicional (Limousin *et al.*, 2007). La expresión de Langmuir se expresa del siguiente modo:

$$q_e = C_S \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Ecuación 2.7.1}$$

Donde C_e es la concentración de equilibrio de ion metálico en fase líquida (mg/L), q_e es la concentración de equilibrio de ion metálico en fase sólida (mg/g), C_S es la capacidad máxima de adsorción (mg/g), K_L es el coeficiente de adsorción del modelo de Langmuir (L/mg).

La cual suele linealizarse:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{C_S K_L C_e} + \frac{1}{C_S} \quad \text{Ecuación 2.7.2}$$

2.7.2 Ecuación de Freundlich

Esta isoterma abarca dos modelos particulares (Freundlich simple y Freundlich para adsorción competitiva). El primero de ellos, es de naturaleza empírica y está basado en la relación entre la cantidad adsorbida Q y la concentración de soluto remanente C a través de la ecuación:

$$q_e = K_f C_e^{n_f} \quad \text{Ecuación 2.7.3}$$

Donde C_e es la concentración de equilibrio de ion metálico en fase líquida (mg/L), q_e es la concentración de equilibrio de ion metálico en fase sólida (mg/g), K_F es la constante de

capacidad de adsorción del modelo de Freundlich ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$), y n_f es la constante de intensidad de adsorción de la ecuación de Freundlich.

Esta ecuación puede linealizarse fácilmente:

$$\log q_e = \log K_f + n_f \log C_e \quad \text{Ecuación 2.7.4}$$

Las isotermas de Langmuir y Freundlich se utilizan comúnmente para estudiar los fenómenos de adsorción de metales pesados sobre partículas de arcilla (Sánchez-Jiménez *et al.*, 2012). Con la isoterma de Langmuir es posible calcular la capacidad máxima de adsorción de cada metal en la fase sólida y cuantificar la afinidad arcilla-metal (Aboul *et al.*, 2001). El modelo de Langmuir describe la cobertura de monocapa y asume una superficie de adsorción homogénea con sitios de unión que tienen energías iguales (Arfaoui *et al.*, 2008). La ecuación de Freundlich es un modelo de isoterma que representa la superficie del adsorbente como heterogénea (Chen y Wang, 2007).

Capítulo 3 – Materiales y metodología

En este Capítulo se presentan los reactivos, materiales y equipos necesarios para la realización del trabajo experimental, los materiales utilizados para la construcción del panel presurizado y las principales características de los sustratos y fluidos de permeación. Aquí también se describirán las metodologías y procedimientos experimentales.

3.1 Reactivos y materiales

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ p.a., $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ p.a. (Figura 3.1.1) , HCl 36,5% – 38%, NaCl p.a., HNO_3 3%, filtros de acetato de jeringa de $0,45 \mu\text{m}$ (Scharlab), tubos falcon de 50 mL, tubos de centrífuga de 250 mL, embudos, filtro de papel, pipetas Pasteur, cuchara metálica, pipetas de 1, 5, 15 y 25 mL, recipientes de plástico con tapa (50 mL), vaselina, geotextil (Figura 3.1.2), desecador, termómetro, martillo compactador/pistón (proctor modificado denominado Mini Proctor) (Figura 3.1.3).



Figura 3.1.1: a) Sal de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. b) Sal de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$.



Figura 3.1.2: Geotextil.



Figura 3.1.3 : Mini Proctor.

3.2 Equipos

Balanza marca Radwag, modelo WTC 400, de 400 g capacidad máxima y precisión 0,01 g, agitador plano orbital Bioamerican Science modelo BS 875, bomba de vacío DOSIVAC modelo DV 95E (Figura 3.2.1), compresor GAMMA de 2 HP y 50L de capacidad (Figura 3.2.2), centrífuga SORVALL modelo RC 5C Plus, peachímetro Altronix EZDO-PC (Figura 3.2.3), espectrofotómetro de absorción atómica (EAA) 200 PerkinElmer con software de procesamiento y control, modelo AA WINLAB y lámparas de Cd(II) (228.85 nm) y Cu(II) (324.75 nm). (Figura 3.2.4).



Figura 3.2.1: Bomba de vacío.



Figura 3.2.2: a) Compresor. b) Características del compresor.

CAPÍTULO 3

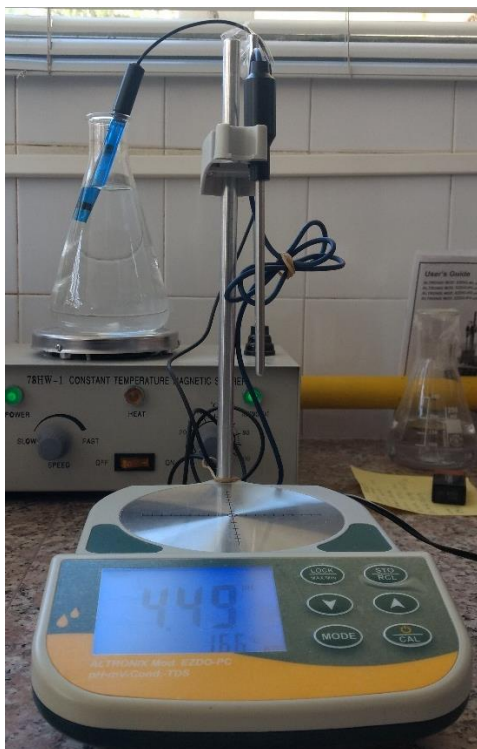


Figura 3.2.3: Peachímetro.



Figura 3.2.4: Espectrofotómetro de Absorción Atómica.

3.3 Panel presurizado

Se construyó un panel presurizado para realizar las determinaciones de conductividad hidráulica y ensayos de adsorción en columna a carga constante, utilizando permeámetros de pared rígida. Para la construcción del mismo se utilizaron:

- 6 tubos de acrílico para tanques de almacenamiento de diámetro interno 4 cm y longitud 41,5 cm. (Figura 3.3.1).
- 6 tubos de acrílico para celdas de diámetro interno 4,96 cm y longitud de 10 cm. (Figura 3.3.2).
- 24 tapas roscadas de teflón para celdas y tanques de almacenamiento.
- Manguera de PVC de ¼"
- 28 conectores rectos de ¼". (Figura 3.3.4-a).
- 6 conectores tipo T de ¼" (Figura 3.3.4-c).
- 6 conectores tipo L de ¼". (Figura 3.3.4-b).
- 12 válvulas de ¼". (Figura 3.3.4-d).
- 20 abrazaderas tipo omega. (Figura 3.3.5-a).
- 8 abrazaderas tipo uña. (Figura 3.3.5-b).
- 1 escuadra ángulo. (Figura 3.3.5-c).
- 1 válvula esférica de 2 cuerpos de acero inoxidable de ¼". (Figura 3.3.3-c).
- 1 regulador de presión. (Figura 3.3.3-a).
- 1 manómetro Marca: BEYCA, presión máxima: 2 bar y conexión 1/8". (Figura 3.3.3-b).
- Soporte de madera para celdas
- 6 recolectores de plástico con tapa. (Figura 3.3.6).

CAPÍTULO 3



Figura 3.3.1: Tanques de almacenamiento



Figura:3.3.2: Celdas y conectores.



Figura 3.3.3: a) Regulador de presión. b) Manómetro. c) Válvula esférica.



Figura 3.3.4: a) Conector recto. b) Conector tipo L. c) Conector tipo T. d) Válvula.

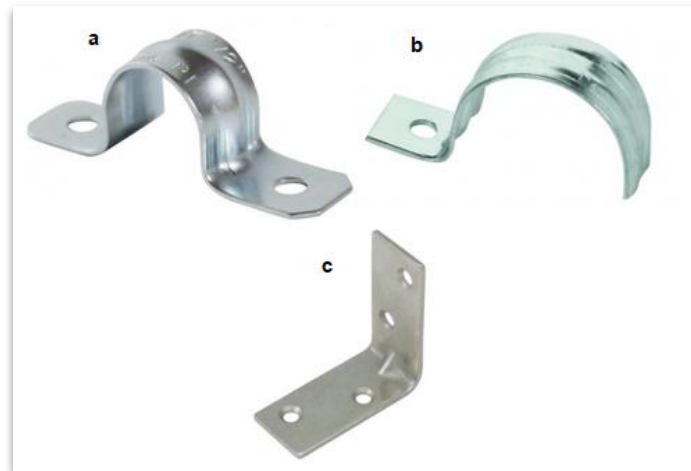


Figura 3.3.5: a) Abrazadera tipo omega. b) Abrazadera tipo uña. c) Escuadra ángulo.

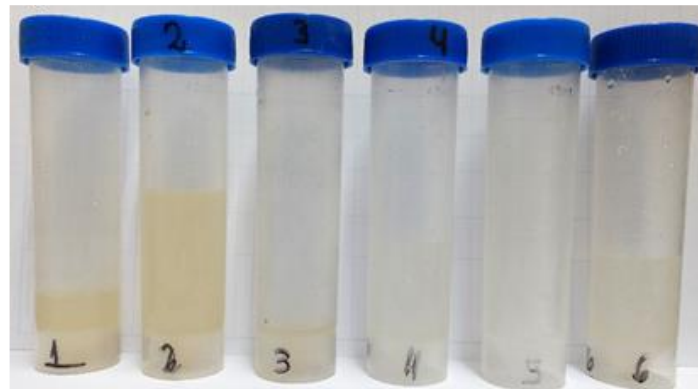


Figura 3.3.6: Recolectores.

3.4 Materiales geológicos

Para los ensayos de adsorción se utilizó una bentonita sódica natural, proveniente de yacimientos de la zona del Lago Pellegrini, denominada comercialmente CATAE, previamente caracterizada por Musso *et al* (2010). Para los ensayos de adsorción en columna se utilizó una arena media, bien seleccionada y cuarzosa (SP, SUCS) que cumple la función de material soporte del relleno de las columnas. En las Figuras 3.4.1 y 3.4.2, se muestran las curvas granulométricas de la arena y bentonita utilizadas. En la Tabla 3.4.1 se muestran las propiedades de las bentonitas CATAE.

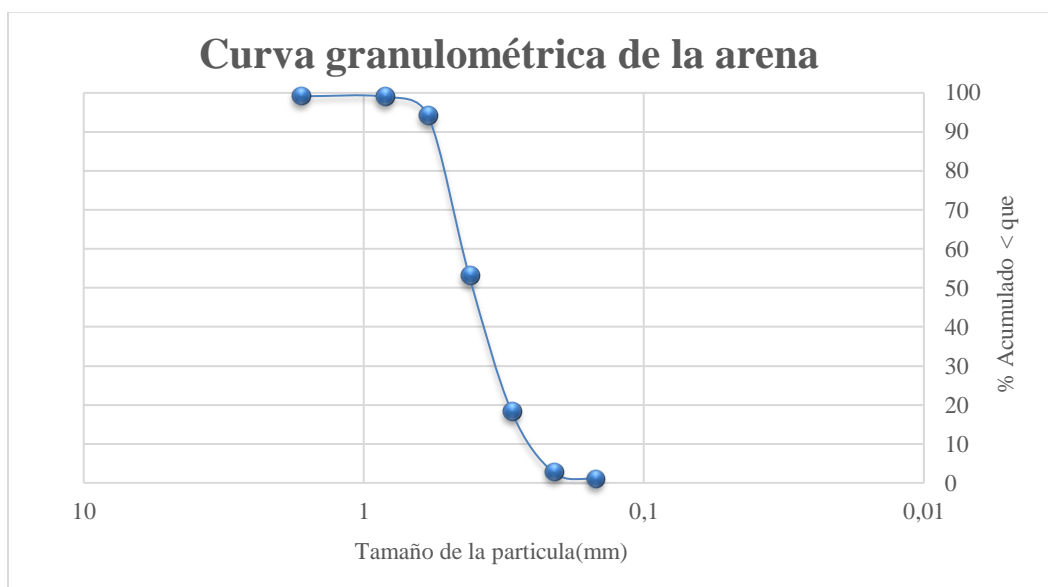


Figura 3.4.1: Distribución del tamaño de partículas de la arena utilizada.

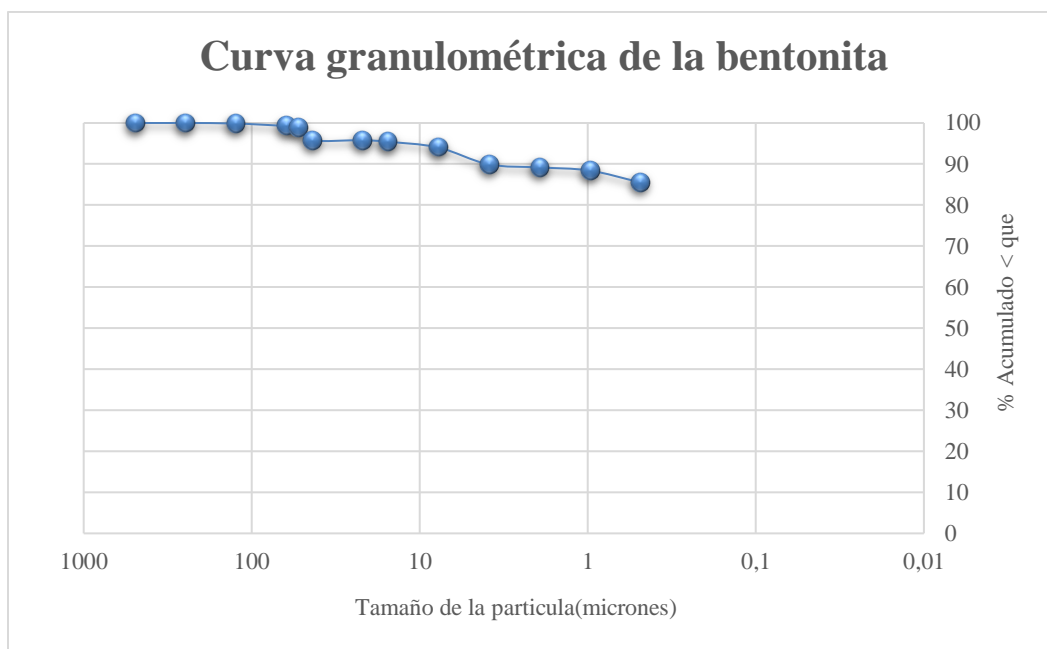


Figura 3.4.2: Distribución del tamaño de partículas de la bentonita utilizada.

Tabla 3.4.1. Propiedades mineralógicas, químicas y fisicoquímicas de la bentonita CATAE (Musso et al., 2010).

% Esmeclita	90%
Fórmula estructural (media celda unidad)	$(Ca_{0,19}, Na_{0,0045}, K_{0,013})(Si_{3,853}, Al_{0,147})(Al_{1,426}, Fe^{3+}_{0,264}, Mg_{0,282}, Ti_{0,024})O_{10}(OH)_2$
CIC (meq.100g⁻¹)	104,6
Cationes de intercambio (%)	
Na ⁺	76,4
Ca ²⁺	12,4
Mg ²⁺	10,9
K ⁺	0,3
Superficie específica total (<math>< 2\mu m</math>) (m².g⁻¹)	754,5
Hinchamiento (mL.2g⁻¹)	36

3.5 Fluidos de permeación

Los fluidos utilizados para el ensayo de adsorción en columna consistieron en: soluciones de Cu (II) y Cd (II) de concentración 63,5 mg/L y 112,4 mg/L respectivamente, agua destilada y agua de grifo desaireada.

La solución de Cu (II) se preparó a partir de 0,241 gr de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ disuelto en 1 litro de agua destilada (pH 5,3). Por su parte, la solución de Cd (II) se preparó a partir de 0,308 gr de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ disuelto en 1 litro de agua destilada, (pH 4,5). Las soluciones metálicas se prepararon utilizando NaCl (0,5%) como electrolito.

El agua desaireada se utilizó para evitar el entrapamiento de burbujas de aire en el sistema y el flujo preferencial en el inicio de los ensayos de adsorción en columna.

Para quitarle el aire al agua se utilizó una bomba de vacío, un desecador y una manguera para conectarlos.

Para realizar las curvas de calibración del EAA del cadmio y del cobre se utilizaron soluciones patrón de 1000 mg/ L de ambos metales y HNO_3 al 3%.

3.6 Consideraciones en el armado de las columnas

- Se utilizó vaselina para recubrir las paredes de las celdas antes de compactar la muestra, y así poder evitar el flujo preferencial por las paredes.
- Se utilizó geotextil en la base de las celdas para evitar pérdida de material de la muestra al ser compactada y durante el ensayo.
- Se construyó un martillo compactador/pistón (Mini Proctor) que corresponde a una adaptación del método de compactación Proctor Estándar. En la Tabla 3.6.1 se muestran los parámetros utilizados para la construcción de dicho compactador.

Tabla 3.6.1: Características del Proctor Estándar y Mini Proctor.

	Proctor Estándar	Proctor modificado
Peso del pisón (N)	24,525	7,848
Caída (m)	0,3	0,3
Superficie (m²)	0,0019635	0,00125664
Golpes por capa (unidad)	25	7
Capas (unidad)	3	3
Altura de la muestra (m)	0,1165	0,05
Diámetro de la muestra (m)	0,1015	0,047
Volumen del cilindro (m³)	$9,42647 \times 10^{-4}$	$8,67474 \times 10^{-5}$
Energía/unidad de Volumen (J/m³)	585386,40	569958,10

3.7 Metodología

3.7.1 Ensayos de adsorción en *batch*

Inicialmente, la interacción entre las arcillas y los metales pesados se estudió mediante experimentos estáticos del tipo *batch*. Las pruebas se realizaron mezclando 0,0312 g de muestra de arcilla con 25 mL de soluciones de nitrato metálico que contenían varias concentraciones de los metales estudiados (10-220 mg/L para Cu(II) y 1-50 mg/L para Cd(II)). Las concentraciones más bajas de estas soluciones son similares a las concentraciones medias de Cu(II) y Cd(II) determinadas en lixiviados de residuos urbanos (Francisca *et. al.*,2010). Las soluciones se prepararon a pH 5,5 y fuerza iónica constante, controlada por una solución de NaCl (0,08 M). Las mezclas se agitaron en un agitador rotativo durante 24 hs a 25 °C. Luego, las muestras se centrifugaron a 3600 rpm durante 20 min y el sobrenadante se filtró a través de filtros de acetato de jeringa y se almacenó en tubos de polipropileno para su posterior lectura en el EAA. Todas las pruebas se realizaron por duplicado para analizar la reproducibilidad de los resultados.

Para la curva de calibración del cadmio se preparó una solución stock de 100 mg/L, tomando 5 ml de la solución patrón de 1000 mg/L y diluyendo a 50 ml finales con HNO₃. De la solución stock se tomaron 0,5 – 0,75 – 1 – 1,5 y 2 ml y se diluyeron a 50 ml finales con HNO₃ para obtener soluciones con 1 – 1,5 – 2 – 2,5 – 3 y 5 mg/L, respectivamente.

Para la curva de calibración del cobre el procedimiento fue similar. Se preparó una solución stock de 10 mg/L tomando 0,5 ml de la solución patrón de 1000 mg/L y se diluyó a 50 ml finales con HNO₃. De la solución stock se tomaron los siguientes volúmenes: 4 – 5 – 7,5 – 10 – 20 y 30 ml y se diluyeron a 50 ml con HNO₃ para obtener soluciones con 0,8 – 1 – 1,5 – 2 – 4 y 6 mg/L, respectivamente.

3.7.2 Ensayos de conductividad hidráulica

El relleno de las columnas consistió en una mezcla de bentonita-arena. El porcentaje de bentonita (9%) fue seleccionado teniendo en cuenta estudios anteriores, realizados con mezclas que contenían esta proporción, y que mostraron valores de conductividad hidráulica un orden de magnitud por debajo del límite estipulado por la legislación internacional ($1,02 \times 10^{-10}$ m/s) (Musso et al., 2016).

CAPÍTULO 3

Inicialmente se realizaron los ensayos de conductividad hidráulica utilizando la metodología de carga constante (ASTM D5856-95 2007) con flujo descendente y con gradientes hidráulicos aproximadamente de 60 (25 Kpa). Las muestras fueron permeadas con agua del grifo desaireada y una vez alcanzado el equilibrio del flujo, el fluido se reemplazó por una solución monometálica. Los datos que se registraron para el cálculo de la conductividad hidráulica fueron: fecha, hora, temperatura, presión, volumen de efluente y altura del agua en los tanques de almacenamiento (Ver Anexo).

El procedimiento que se utilizó para estos ensayos fue el siguiente:

- 1) Se prepararon 6 muestras con un 9% de bentonita, pesando 182 gr de arena y 18 gr de bentonita para cada columna.
- 2) Para el armado de las columnas, se adoptó un valor de densidad seca máxima de $1,8 \text{ g/cm}^3$ y una humedad de compactación de 12,5%, obtenidos previamente mediante ensayos de compactación Próctor estándar por Musso *et al*, 2016. Para ello, se calculó de manera empírica la cantidad de muestra húmeda ($P_{\text{húmedo}}$) a utilizar para lograr una altura de la muestra compactada de 5 cm.

$$P_{\text{húmedo}} = P_{\text{seco}} \cdot 1,125$$

$$P_{\text{seco}} = V \cdot \delta_{\text{aparente}}$$

$$V = A \cdot h$$

En la tabla 3.7.1 se muestra la cantidad de muestra húmeda que fue necesaria para cada columna.

Tabla 3.7.1: Cantidad de muestra para cada celda

Celda	Cantidad de muestra (gr)
1	195,82
2	196,32
3	196,93
4	195,41
5	195,51
6	195,00

- 3) En el interior de la celda se colocó geotextil en la base para evitar la pérdida de material y vaselina sobre la pared para evitar el flujo preferencial.

- 4) El relleno se compactó en 3 capas de acuerdo con la adaptación del método de compactación Proctor estándar (Figura 3.7.1).

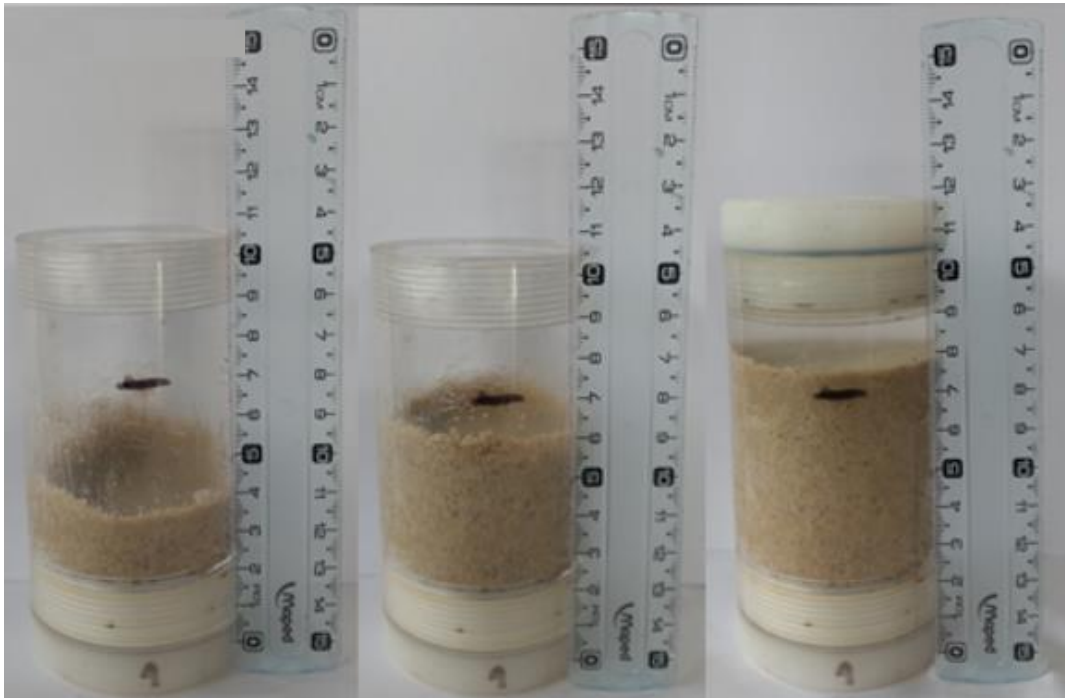


Figura 3.7.1: Compactación de la muestra.

- 5) Una vez compactadas las muestras, se llenó cada celda con agua de grifo desaireada y se las dejó en reposo durante aproximadamente 6 días.
- 6) Una vez transcurrido ese tiempo, se llenaron los tanques de almacenamiento con agua desaireada, se conectó cada celda a ellas y se las dejó conectadas sin presión externa.
- 7) Se procedió a la determinación de la conductividad hidráulica a carga constante siguiendo la norma ASTM D5856. La conductividad hidráulica se calculó utilizando la fórmula:

$$K \left(\frac{cm}{s} \right) = \frac{Q L}{A t h} \quad \text{Ecuación 3.7.1}$$

Donde

Q = cantidad de flujo (cm^3)

L = longitud de la muestra (cm).

A = área transversal de la muestra (cm^2).

t = tiempo transcurrido entre las lecturas (s).

h = carga hidráulica (cm de agua).

- 8) Cuando no hubo variación significativa entre más de dos mediciones consecutivas de conductividad hidráulica se cambió la solución permeante a las soluciones metálicas (cuatro columnas con solución de Cu (II) y dos con Cd (II)).
- 9) Al inicio, las soluciones metálicas se dejaron con un gradiente hidráulico de aproximadamente 10,9 sin presión externa hasta que el flujo se estabilizó, y luego se decidió implementar el sistema presurizado. El aumento de presión se realizó paulatinamente, primero se comenzó con 12,5 KPa y luego se aumentó a 25 KPa. Esta última fue la presión máxima alcanzada ya que a presiones mayores se observaron problemas en el seno de las muestras (flujo preferencial, huecos y grietas) y en la resistencia del material usado en el panel de presión (fisuras en celdas o tanques de almacenamiento y pérdidas de líquido por las roscas de las celdas).

3.7.3 Determinación del perfil de adsorción en la barrera hidráulica

Con el fin de determinar la concentración de Cu(II) y Cd(II) adsorbidos en cada una de las columnas utilizadas como barreras hidráulicas, y la variación de la concentración metálica a lo largo de cada lecho, se preparó una solución 0,01M de HCl, a partir de una solución de HCl al 36,5%-38%, para usar como solvente de extracción, por medio de un proceso de intercambio iónico. El procedimiento realizado fue el siguiente:

- 1) Se dividió el material sólido (mezcla arcilla-arena) de cada columna en 4 porciones semejantes, medidas a lo largo de la altura de la columna. (Figura 3.7.2-a)
- 2) Se tomaron alícuotas de 50 ml de solución de HCl 0,01M y se contactaron con cada una de las porciones de mezcla bentonita-arena (Figura 3.7.2-b), agitando 24 horas 100 rpm, Figura 3.7.2-c.
- 3) Luego cada mezcla fue centrifugada durante 30 minutos a 10000 rpm para recuperar el sobrenadante.
- 4) Finalmente, las muestras se filtraron (varias veces para eliminar las partículas de menor tamaño) (Figura 3.7.3) y se guardaron en recipientes de plástico para su posterior lectura en el Espectrofotómetro de absorción atómica (EAA).

CAPÍTULO 3

Con estos datos, se construyeron perfiles de concentración del metal (concentración adsorbida relativa vs profundidad).

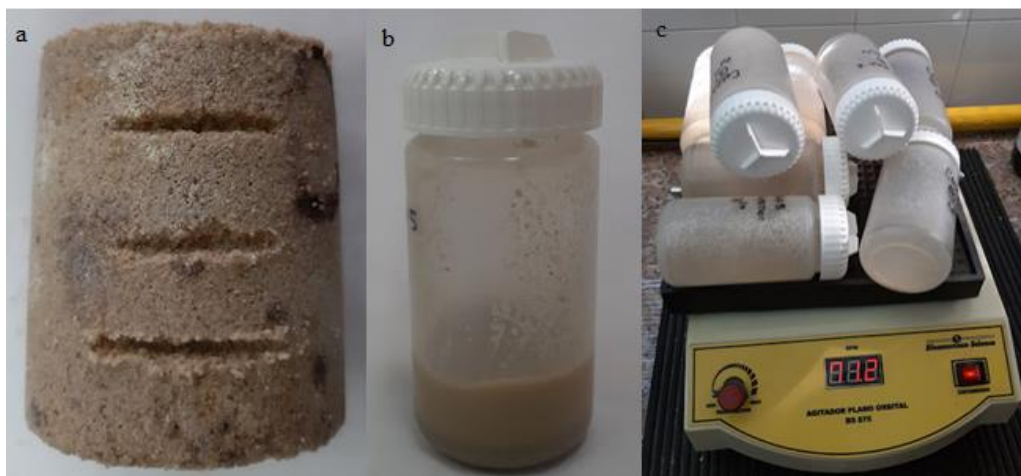


Figura 3.7.2: a) División de la muestra. b) Muestra en solución de HCl. c) Agitación de muestras.

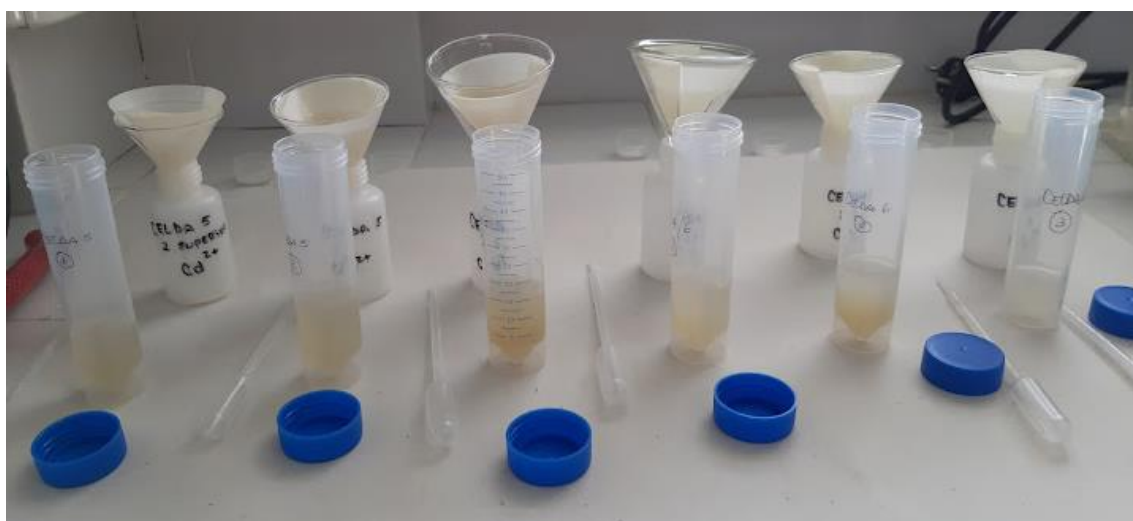


Figura 3.7.3: Filtrado de muestras.

Capítulo 4 – Resultados y discusión

4.1 Ensayos de adsorción en *batch*

En primer lugar, se realizaron las curvas de calibración para Cd(II) (Figura 4.1.1) y para Cu(II) (Figura 4.1.2), para el cálculo de todas las concentraciones que se midieron con EAA.

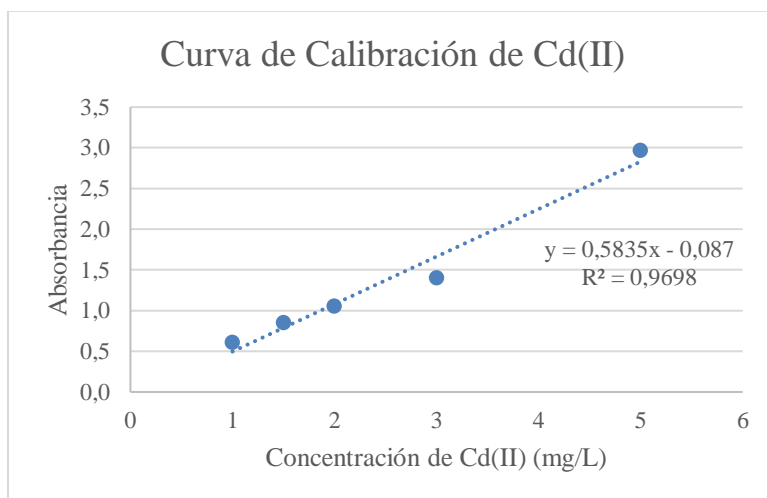


Figura 4.1.1: Curva de calibración para Cd(II)

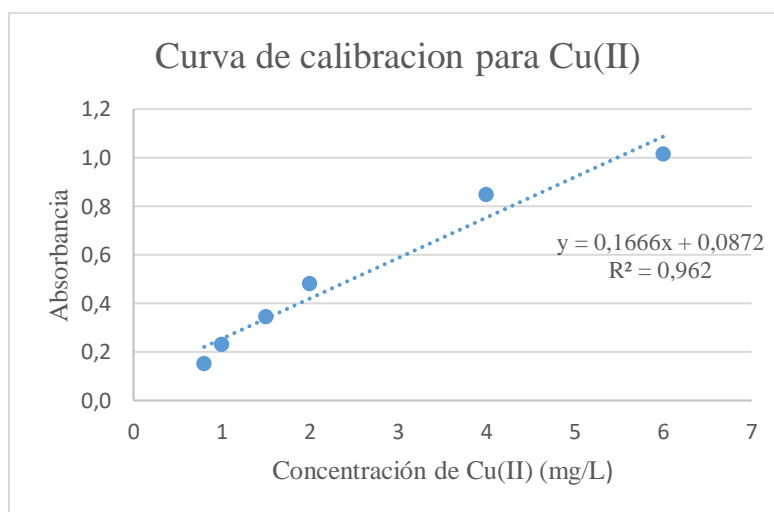


Figura 4.1.2: Curva de calibración para Cu(II)

Los resultados experimentales se analizaron utilizando los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich (ecuaciones 2.7.2 y 2.7.4) y se expresan como la Concentración adsorbida (mg/g de mineral) vs. Concentración de equilibrio de la solución monometálica

(mg/L). Ambos modelos de isothermas se ajustaron a los datos experimentales por medio de una técnica de ajuste de mínimos cuadrados usando regresión no lineal y el paquete del software Origin® (v.8.0) Los ensayos de adsorción en *batch* con Cu (II) sobre esta bentonita se realizaron en estudios previos (Musso et al., 2014). La Figura 4.1.3 presenta los resultados experimentales de las isothermas de Cu(II) y Cd(II) usando bentonita CATAE como adsorbente, y las Figuras 4.1.4 y 4.1.5 muestran los ajustes a los modelos de Langmuir y Freundlich.

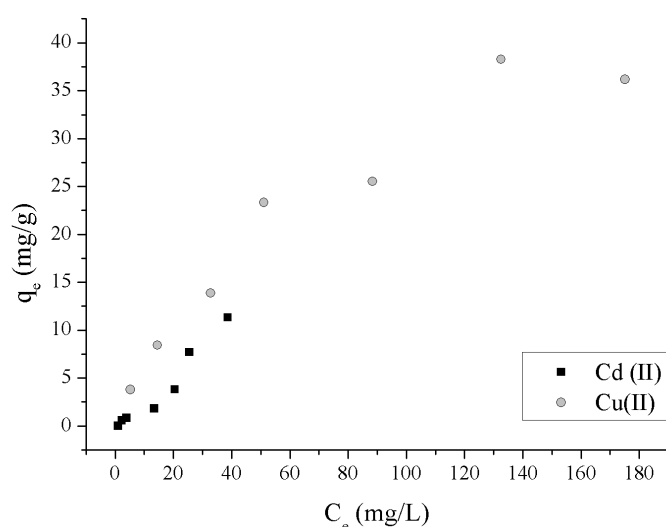


Figura 4.1.3: Isothermas de adsorción a partir de soluciones monometálicas de Cu(II) y Cd(II) sobre CATAE, en NaCl (0,08 M) a pH 5,5

En la Figura 4.1.3 vemos que el aumento de la concentración de metal dio lugar a un aumento de la cantidad adsorbida en la arcilla. Otros investigadores observaron el mismo efecto de la concentración de metal (Marshall y Champagne, 1995; Bhattacharya y Venkobachar, 1984). En la isoterma de Cu(II) se puede observar que posee una forma cóncava, disminuyendo la pendiente a altas concentraciones. Esto es debido a que el aumento de la concentración de los metales en solución genera una mayor superficie cubierta por los iones metálicos y aumenta la energía de interacción con la superficie, dificultando la unión de los iones metálicos a la superficie (Du et al., 1997). En la isoterma de Cd(II) no se observa una forma cóncava, sino que la capacidad de adsorción aumenta casi linealmente a medida que la concentración aumenta (para las concentraciones

analizadas), sin alcanzar una meseta, lo que indicaría que aún no se ha llegado a la saturación de los sitios de adsorción (Figura 4.1.3).

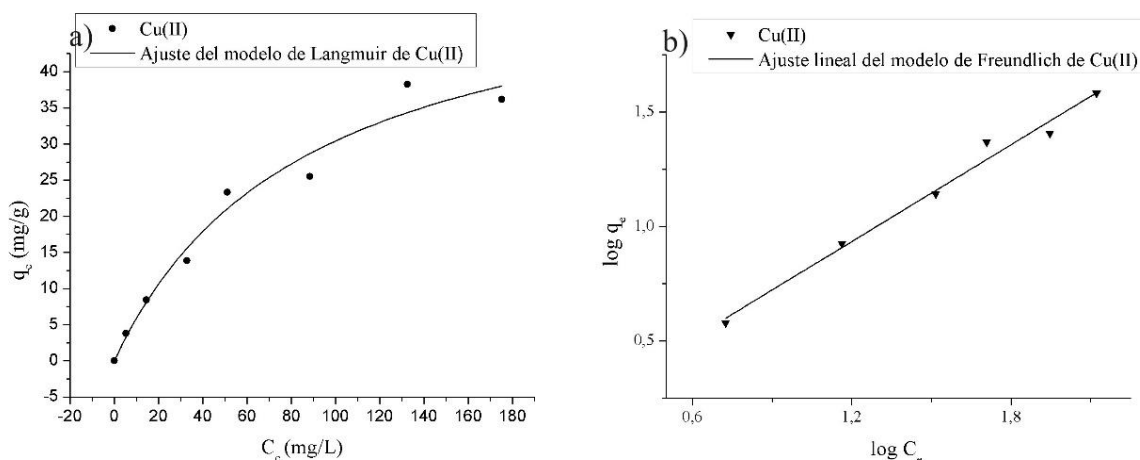


Figura 4.1.4: Ajustes de las isothermas de adsorción de Cu(II) frente a la bentonita CATAE. a) Ajuste al modelo de Langmuir. b) Ajuste lineal al modelo de Freundlich.

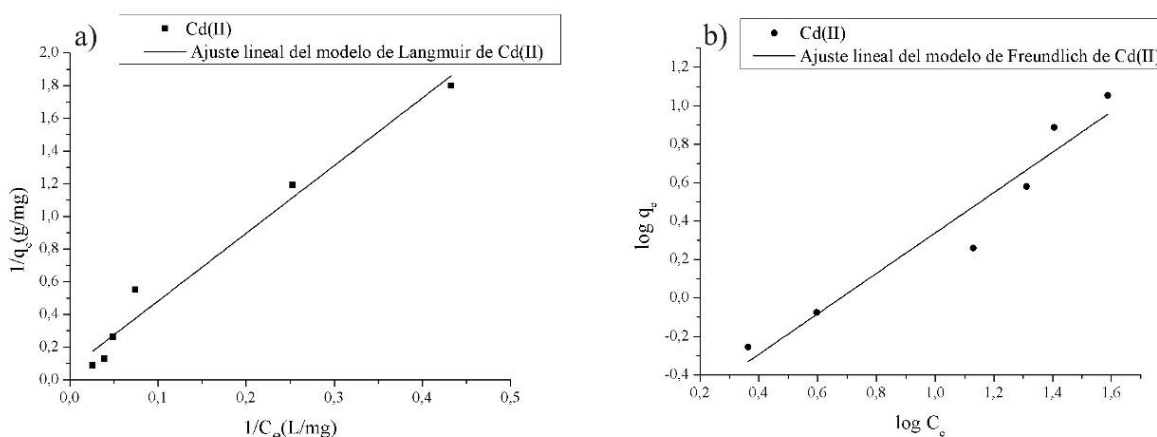


Figura 4.1.5: Ajustes de las isothermas de adsorción de Cd (II) frente a la bentonita CATAE. a) Ajuste lineal al modelo de Langmuir. b) Ajuste lineal al modelo de Freundlich.

Se puede observar en las Figuras 4.1.4 que los datos experimentales de Cu(II) ajustan al modelo de isoterma de adsorción de Langmuir. La isoterma presenta una concavidad hacia las abscisas. Según la clasificación de Giles et al. (1974) la isoterma de adsorción de Cu(II) corresponde al tipo L-2, que presenta una pendiente inicial alta a medida que aumenta la concentración de equilibrio del metal, hasta alcanzar un valor constante que indica que todos los sitios de adsorción están ocupados.

Por otra parte, según se muestra en la Figura 4.1.3, la isoterma de adsorción de Cd(II) es aproximadamente lineal y el mejor ajuste de los datos se obtuvo con el modelo lineal de Langmuir (Figura 4.1.5). Se interpreta que en el rango de concentraciones analizadas no se han logrado saturar los sitios de adsorción del mineral y los resultados corresponderían a la zona de adsorción inicial de la isoterma, es importante aclarar que los datos obtenidos en este ajuste de la isoterma, son estimaciones, ya que lo ideal sería realizar la isoterma a mayores concentraciones y así lograr alcanzar la saturación de los sitios de adsorción de la bentonita.

En la Tabla 4.1.1 se presentan los coeficientes de los ajustes de las isotermas al modelo de Langmuir y Freundlich. Ambas isotermas presentaron un muy buen ajuste a los dos modelos, aunque el modelo de Langmuir presenta mejor $R^2 > 0,96$.

Tabla 4.1.1: Coeficientes de los ajustes de las isotermas según Langmuir y Freundlich

Metal	Langmuir			Freundlich		
	C _s (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	$\frac{K_F}{g}$ $(\frac{mg^{1-1/n} \cdot L^{1/n}}{g})$	n _f	R ²
Cd(II)	14,80	0,016	0,97	0,19	1,05	0,92
Cu(II)	56,89	0,01	0,96	1,19	0,70	0,98

En la Tabla 4.1.2, se muestran resultados experimentales de adsorción de Cu(II) y Cd(II) sobre arcillas montmorilloníticas obtenidos en diferentes investigaciones.

Tabla 4.1.2: Comparación con otros estudios de los coeficientes de los ajustes de las isotermas de los metales pesados analizados según Langmuir y Freundlich.

Referencias	Metal	Adsorbente	Langmuir			Freundlich		
			C _s (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	$\frac{K_f}{g}$ $(\frac{mg^{1-1/n} \cdot L^{1/n}}{g})$	n _f	R ²
Resultados obtenidos	Cd(II)	CATAE	14,80	0,016	0,97	0,19	1,05	0,92
Karapinar and Donat, 2009	Cd(II)	Bentonita	7,64	0,007	0,99	46,56	0,39	0,95
Chalermyanont, et al., 2008	Cd(II)	Mezcla bentonita-arena	39,37	0,011	0,93	-	-	-
Bourliva et. al., 2015.	Cd(II)	Bentonita	31,25	0,299	0,98	5,64	0,49	0,96
Olu-Owolabi et	Cd(II)	Bentonita	7,73	0,486	0,94	0,82	0,46	0,95

<i>al., 2010</i>								
Resultados obtenidos	Cu(II)	CATAE	56,89	0,01	0,96	1,19	0,70	0,98
Li et al., 2009	Cu(II)	Bentonita	6,18	0,334	0,99	36,66	0,240	0,95
Karapinar and Donat, 2009	Cu(II)	Bentonita	7,94	0,002	0,99	19,54	0,490	0,98
Ijagbemi et al., 2009	Cu(II)	Montmorillonita	7,62	0,10	0,98	1,66	0,965	0,94
Aljlil and Alsewailem, 2014	Cu(II)	Bentonita	13,04	0,0345	0,85	2,2562	0,29	0,85
Bourliva et. al., 2015.	Cu(II)	Bentonita	32,26	0,148	0,99	7,33	0,34	0,97

Se puede observar que la capacidad máxima de adsorción que se obtuvo en este estudio para el Cu(II) con bentonita CATAE, resultó ser mayor que los valores recopilados de otros autores, sin embargo, las diferencias en los resultados mostrados pueden estar influenciadas por las condiciones de trabajo, como el pH y la fuerza iónica de las soluciones monometálicas. Aunque las variables experimentales pueden producir modificaciones en los resultados experimentales, se interpreta que las propiedades del adsorbente (el tamaño de partícula, el área superficial específica y la CIC) son las características principales que permiten obtener una mayor capacidad de adsorción para el Cu(II). Para el Cd(II) la capacidad máxima de adsorción resultó ser menor a la del Cu(II), sin embargo, este valor resultó ser intermedio entre los valores obtenidos por otros autores que utilizaron otras bentonitas. Abollino *et al.* (2013) encontraron un orden similar de adsorción de metales pesados sobre una montmorillonita-Na siendo: $Cd^{2+} < Cu^{2+}$. Ellos explican que el Cd(II) se adsorbe menos sobre esta arcilla, aun teniendo la misma valencia que el Cu(II), debido a que este metal posee un radio iónico mayor lo que dificulta su ingreso a los sitios de intercapa, y su complejación con los sitios superficiales se ve limitada por obstáculos estéricos y menor atracción electrostática (Yong, 1992).

4.2 Construcción del panel presurizado y preparación de barreras hidráulicas

En primera instancia se realizó el diseño de un panel presurizado que permita trabajar con una única línea de presión interconectada a 6 columnas en paralelo, de manera tal que cada columna permita recolectar muestras independientes (Figura 4.2.1).

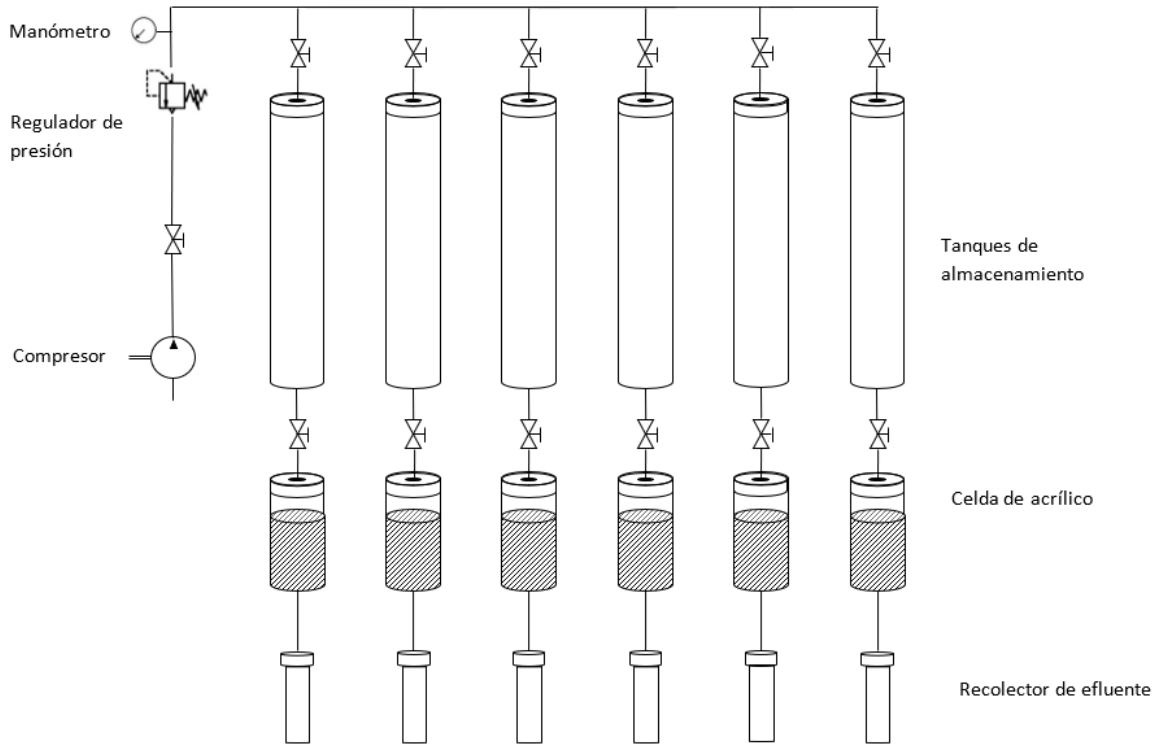


Figura 4.2.1: Esquema del panel presurizado.

Cada línea de permeación consta en la parte superior de un recipiente contenedor del fluido de permeación (tanque de almacenamiento), en su zona media una celda (celda de acrílico) rellena de material compactado (mezcla de arcilla-arena que actúa como barrera hidráulica) y al final de esta un recipiente colector de efluente.

Cada celda se construyó con los extremos roscados (con rosca hembra) para permitir la apertura y cierre de la misma. En los extremos se construyeron tapas roscadas de teflón (rosca macho). Cada tapa posee un o-ring en la base de la rosca, para lograr el sellado hermético, y un conector recto de ¼” para permitir la conexión al sistema mediante mangueras de PVC (Figura 4.2.2).

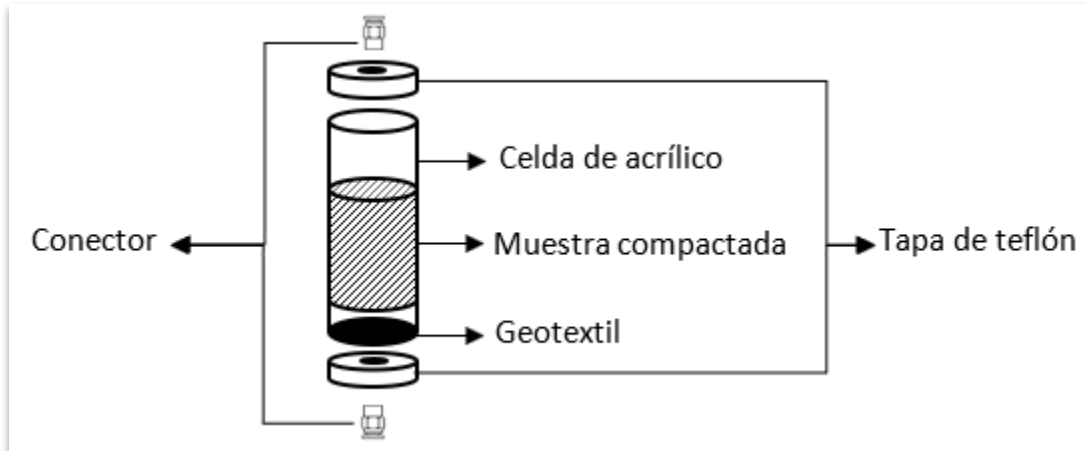


Figura:4.2.2: Esquema de la celda.

Los recipientes de almacenamiento superiores también se construyeron usando el mismo diseño que las celdas que contienen la barrera hidráulica ya que toda la línea está presurizada y deben, por lo tanto, estar sellados herméticamente.

Luego se gestionó la compra de los materiales y se realizó el armado del sistema según se observa en la figura 4.2.3.



Figura 4.2.3: Panel presurizado.

Debido a que el sistema debe permanecer completamente hermético durante el tiempo que duren los experimentos, y a que existen muchas conexiones, nos enfrentamos a contratiempos que obligaron a armar y desarmar en varias ocasiones el sistema. Entre las dificultades encontradas se destacan: pérdidas de presión, pérdida de agua por roscas de conectores y pérdida de agua de los tanques de almacenamientos y celdas a través de las roscas de la tapa y de la base de las mismas. Además, el contacto prolongado del acrílico con agua o el ajuste excesivo de las roscas ocasionó la aparición de fracturas verticales (Figura 4.2.4) que obligaron varias veces a reemplazarlas o repararlas.



Figura 4.2.4: Fractura vertical en la rosca de un tanque de almacenamiento.

Por otra parte, el estudio se sometió a contratiempos debido al comportamiento del material dentro de las columnas: se produjo pérdida de arcilla de las celdas, flujo preferencial en las paredes de las celdas (Figura 4.2.5-a) y grietas en las muestras (Figura 4.2.5-b). Para corregir estos errores se decidió cambiar el método de compactación, de la prensa hidráulica que se utilizó en un principio, a un Mini Proctor; también se impermeabilizaron las paredes de la celda en ciertas ocasiones con vaselina y en otras con bentonita húmeda, obteniendo como resultado que la vaselina otorgaba mejor comportamiento evitando el flujo preferencial por las paredes de la columna. Por otra parte, se realizaron una serie de pruebas variando el tipo de agua empleada en la saturación (sin desairear vs desaireada), el

tiempo de humectación previo a la compactación, el tiempo de saturación, y el valor de la presión inicial. En la Tabla 4.2.1 se presenta un resumen de todas las pruebas realizadas.

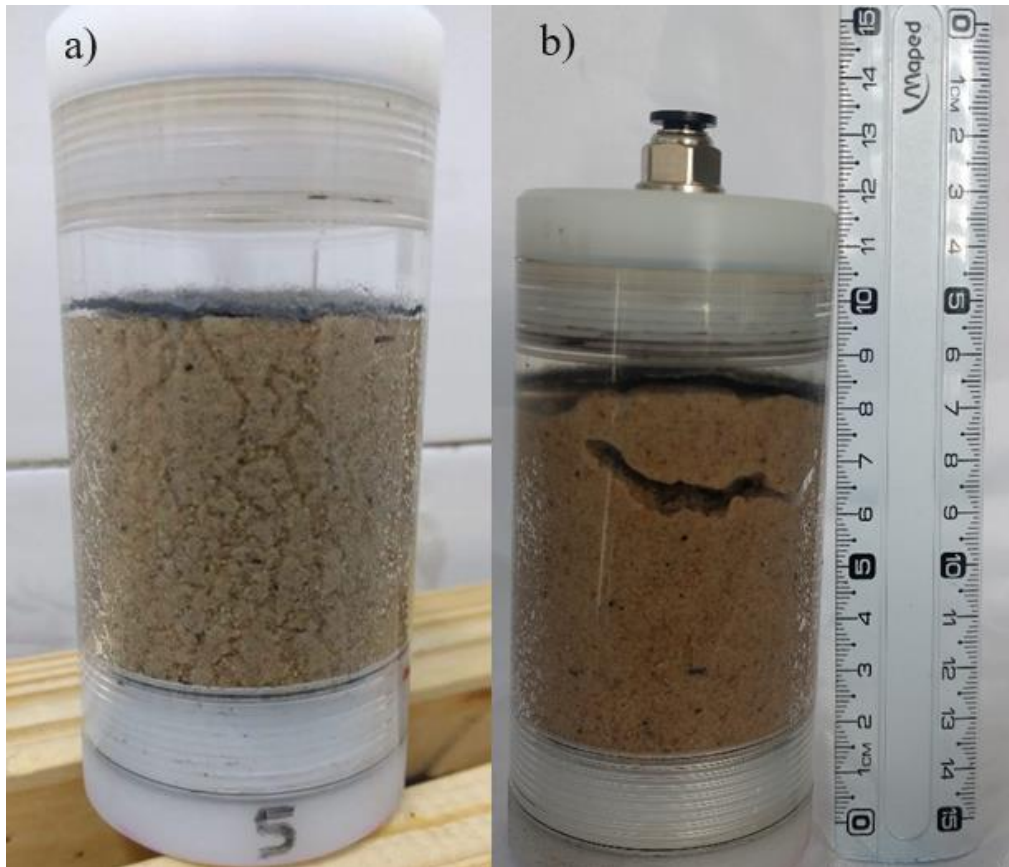


Figura 4.2.5: Problemas con la muestra dentro de la celda: a) Flujo preferencial en las paredes. b) Formación de grietas en la muestra.

Con todos estos ajustes se logró un correcto funcionamiento del panel y de las celdas para realizar las mediciones sin pérdidas de agua y/o arcilla, ni la aparición de canales de flujo preferencial. No obstante, solo fue posible trabajar con una presión igual a 25 KPa debido a que un aumento de la misma ocasionó problemas como flujo preferencial.

CAPÍTULO 4

Tabla 4.2.1: Resumen de pruebas realizadas.

		Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Prueba 4	Prueba 5	Prueba 6	Prueba final
Preparación de la celda	Tipo de arena	Media	Media	Media	Media	Gruesa	Gruesa	Media
	Tiempo de humectación de la muestra	24 hs	12 días	4 días	0 días	24 hs	24 hs	24 hs
	Impermeabilización de la celda	No	Vaselina sólida	Vaselina sólida	Vaselina sólida	Pasta de bentonita	Vaselina sólida	Vaselina sólida
	Geotextil	Arriba y abajo	Solo arriba	Solo arriba	Solo arriba	Solo arriba	Solo arriba	Solo arriba
	Método de compactación	Maquina Farnell/ UnCo	Maquina Farnell/ UnCo (3 partes)	Maquina Farnell/ UnCo (3 partes)	Maquina Farnell/ UnCo (3 partes)	Mini Proctor	Mini Proctor	Mini Proctor
	Tiempo de saturación sin presión (solo agua en la celda)	48 hs	0 hs	0 hs	0 hs	0 hs	0 hs	6 días
Conexión al panel	Tipo de agua en tanques de almacenamiento	Destilada	Desaireada	Desaireada	Desaireada	Desaireada	Desaireada	Desaireada
	Tiempo con solo la presión de los tanques de almacenamiento	20 días	48 hs	7 días	17 días	.	.	108 días
	Valor de la presión externa inicial	10 KPa	10 KPa	25 KPa	-	-	-	25 KPa
	Presión externa continua o discontinua	-	Discontinua desde el día 2 a 25 KPa y continua desde el día 17	Continua desde el día 7 a 25 KPa	-	-	-	Continua a 25 KPa desde el día 108
	Duración total	20 días	27 días	18 días	17 días	24 hs	24 hs	337 días
Problemas observados	Pérdidas de material	Pérdidas de material	Pérdidas de material/lavado de arcillas	Lavado de arcillas	Aumento drástico de la conductividad hidráulica.	Aumento drástico de la conductividad hidráulica.	Aumento drástico de la conductividad hidráulica.	
	Pérdidas de agua	Flujo preferencial	Flujo preferencial	Flujo preferencial				
	Flujo preferencial	Aparición de manchas oscuras	Pérdidas de agua	Pérdidas de agua		Flujo preferencial	Flujo preferencial	

4.3 Ensayos de conductividad hidráulica

La conductividad hidráulica (k) de las mezclas arcillas-arena fue monitoreada y su evolución en el tiempo se muestra en las siguientes figuras donde se pueden observar cada celda, constituidas por:

- Bentonita CATAE 9% permeada con una solución de Cu(II), celdas 1, 2, 3 y 6 (Figuras 4.3.1, 4.3.2, 4.3.3, 4.3.4, respectivamente.)
- Bentonita CATAE 9% permeada con una solución de Cd(II), celdas 4 y 5 (Figuras 4.3.5, 4.3.6, respectivamente).

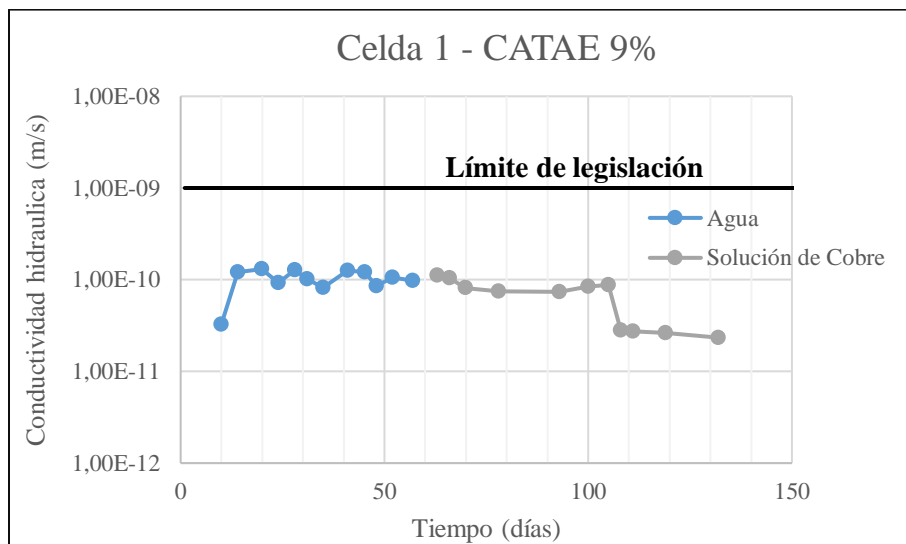


Figura 4.3.1: Conductividad hidráulica vs. Tiempo. Mezcla bentonita CATAE 9%-arena que fue permeada con una solución de cobre en celda 1.

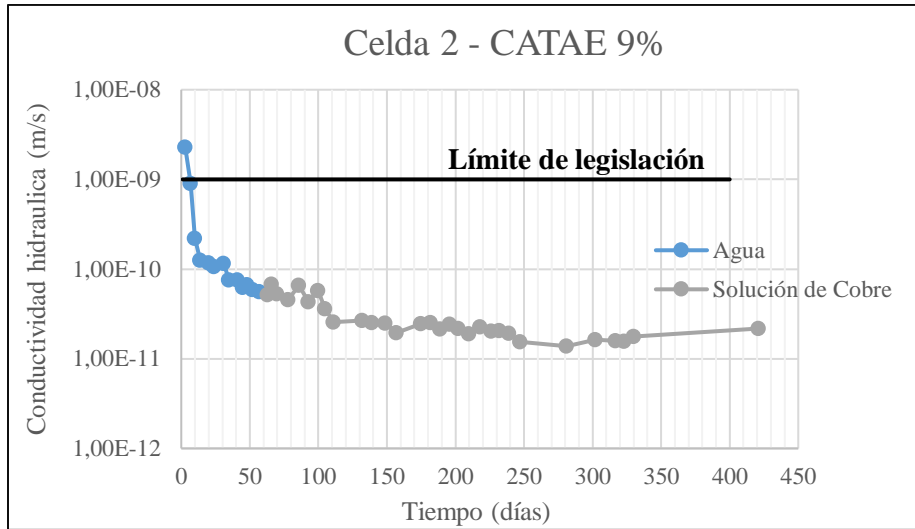


Figura 4.3.2: Conductividad hidráulica vs. Tiempo. Mezcla bentonita CATAE 9%-arena que fue permeada con una solución de cobre en celda 2.

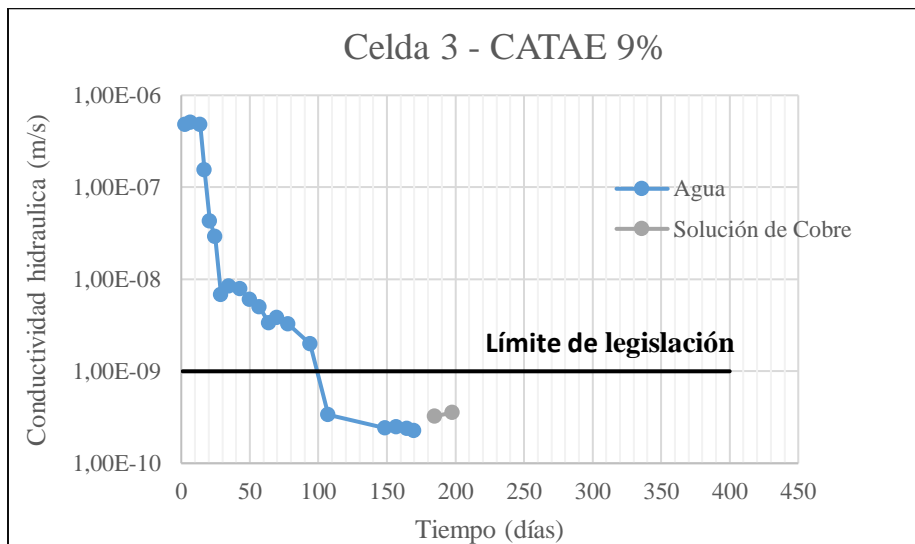


Figura 4.3.3: Conductividad hidráulica vs. Tiempo. Mezcla bentonita CATAE 9%-arena que fue permeada con una solución de cobre en celda 3.

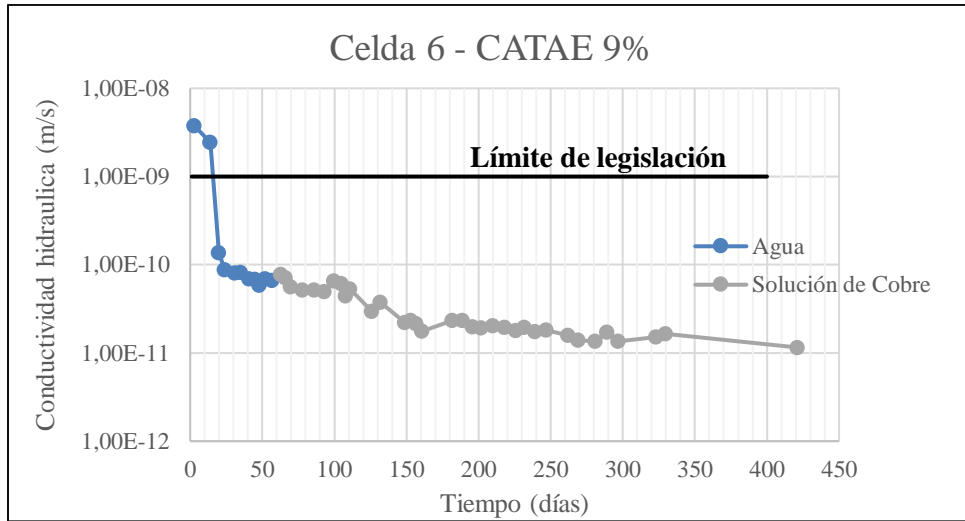


Figura 4.3.4: Conductividad hidráulica vs. Tiempo. Mezcla bentonita CATAE 9%-arena que fue permeada con una solución de cobre en celda 6.

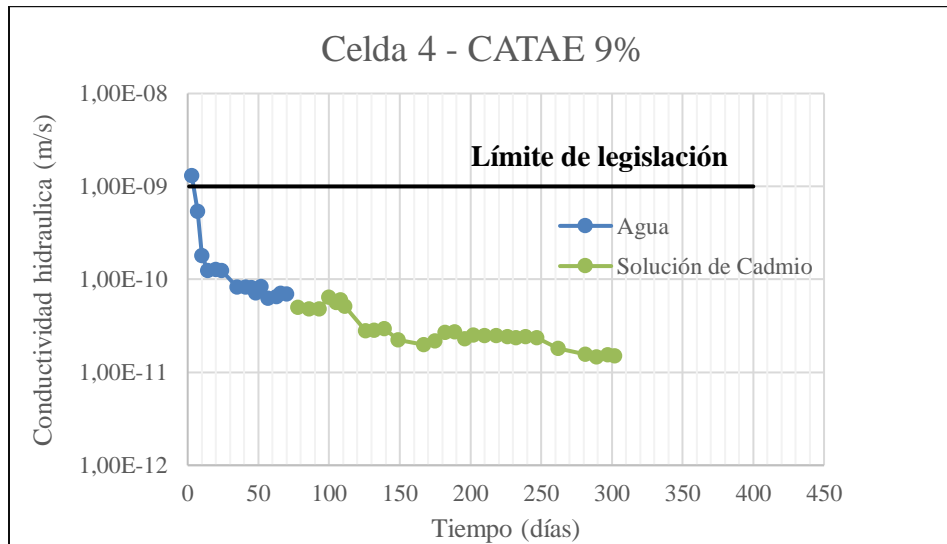


Figura 4.3.5: Conductividad hidráulica vs. Tiempo. Mezcla bentonita CATAE 9%-arena que fue permeada con una solución de cadmio en celda 4.

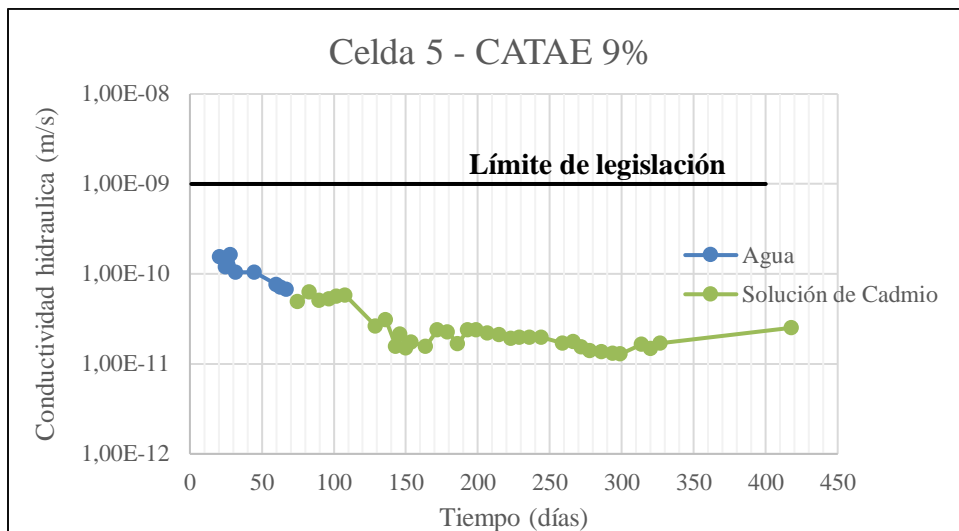


Figura 4.3.6: Conductividad hidráulica vs. Tiempo. Mezcla bentonita CATAE 9%-arena que fue permeada con una solución de cadmio en celda 5.

Las Figuras 4.3.2 y 4.3.4 muestran la óptima reproducibilidad de las celdas 2 y 6 donde se observa que la conductividad hidráulica disminuye en el tiempo hasta alcanzar un valor constante con agua. Al cambiar el fluido permeante a la solución metálica, la conductividad hidráulica mantuvo ese valor ($\approx 5 \times 10^{-11}$ m/s), por un período de 50 días, en ambas celdas. Luego, siguió disminuyendo hasta alcanzar un valor promedio de 2×10^{-11} m/s para la celda 2 y un valor promedio de $1,3 \times 10^{-11}$ m/s para la celda 6, encontrándose las dos celdas dentro del rango estipulado por la legislación ($< 1 \times 10^{-9}$ m/s).

La Figura 4.3.1 muestra que la conductividad hidráulica de la celda 1 mantuvo el valor ($\approx 1 \times 10^{-10}$ m/s) desde el inicio y al cambiar por la solución de Cu(II) no se vio modificada por 50 días, luego comenzó a disminuir, pero el ensayo en esta celda no pudo continuar ya que se generó flujo preferencial y se decidió desconectarla.

En el caso de la celda 3, estuvo menos tiempo conectada debido a una fisura en el tanque de almacenamiento (Figura 4.3.3). Con respecto a la conductividad hidráulica, esta muestra tardó más en llegar a un valor constante de conductividad hidráulica cuando se permeaba con agua ($\approx 2,4 \times 10^{-11}$ m/s en un periodo de 170 días), luego se cambió por solución de Cu(II) donde solo se logró obtener dos datos ya que el ensayo finalizó por el comienzo del aislamiento social preventivo y obligatorio.

Las cuatro celdas permeadas con cobre se mantuvieron dentro del límite de legislación.

Las Figuras 4.3.5 y 4.3.6 muestran una buena reproducibilidad en la celda 4 y 5 permeadas con Cd(II). La conductividad hidráulica disminuye en el tiempo hasta alcanzar un valor constante con agua y al cambiar el fluido permeante a la solución metálica siguió disminuyendo. Las conductividades de estas celdas también se encontraron dentro del límite de legislación.

En general, las seis celdas presentaron una muy baja conductividad hidráulica y es por eso que solo se obtuvo un volumen de poro de las celdas 1, 2, 4, 5 y 6, a los 120, 275, 281, 260 y 281 días, respectivamente.

Musso *et. al.*, 2016, observaron el comportamiento de la conductividad hidráulica de mezclas de arena y bentonita tras la permeación con una solución de CaCl_2 altamente concentrada, donde se obtuvo un comportamiento negativo para el fin de utilizar estas mezclas como barreras de rellenos sanitarios, ya que la conductividad hidráulica aumento en presencia de la solución salina. En cambio, en este estudio no se observó un efecto sobre la conductividad hidráulica debido a la presencia de las soluciones de Cu(II) y de Cd(II). Más aun la conductividad hidráulica disminuyó en todas las columnas luego de ser permeadas con estas soluciones, aunque, como se verá más adelante, debe considerarse que la solución metálica de permealdo se diluye cuando se realiza el cambio de fluido permeante. Este resultado sugiere que la mezcla bentonita-arena al 9% podría ser utilizada como barrera hidráulica para contener lixiviados de RSU que contengan Cu(II) y Cd(II).

4.4 Ensayos de adsorción en columna

Los ensayos en columna se pueden utilizar como una alternativa para investigar la adsorción y el transporte de metales y se considera que reflejan mejor las condiciones de campo que los ensayos en *batch*. La determinación de los parámetros de transporte se logra mediante el uso de curvas de ruptura, que muestran la relación entre la concentración del efluente y el tiempo (Shackelford, 1994). Sin embargo, para suelos con conductividades hidráulicas bajas y factores de retardo altos (o CIC alta), el período de avance puede ser demasiado largo, lo que conlleva a no conseguir estas curvas de ruptura. En este estudio,

como no se logró encontrar dichas curvas, se construyeron perfiles de concentración (Figura 4.4.1) para observar el desempeño de la barrera hidráulica.

En la Tabla 4.4.1 se muestran los resultados obtenidos de la concentración metálica de los volúmenes de poro obtenidos durante este estudio (cabe recordar que para la celda 3 no se obtuvo volumen de poro).

Tabla 4.4.1: Análisis de EAA de volúmenes de poro

Celda	Cantidad de volúmenes de poro	Tiempo en recolectar volúmenes de poros (días)	Absorbancia	Concentración (mg/L)	Eficiencia del lecho
1(Cobre)	1	120	n.d.	-	100%
2 (Cobre)	1	275	n.d.	-	100%
6 (Cobre)	1	281	0,151	0,383	99,3%
4 (Cadmio)	1	281	0,005	0,158	99,86%
5 (Cadmio)	1	260	0,003	0,154	99,86%
Concentración solución de alimentación Cu: 63,5 mg/L					
Concentración solución de alimentación Cd: 112,4 mg/L					

n. d.: no detecta

Se observa que todas las columnas fueron muy eficientes al adsorber metal, dado que no se detectó Cu(II) en los volúmenes de poro obtenidos para las celdas 1 y 2, o bien se detectaron concentraciones muy bajas de cada metal (celdas 4, 5 y 6) respecto de la concentración de alimentación. Aquí es importante destacar que teniendo en cuenta que las concentraciones típicas de estos metales en un lixiviado real de Argentina se encuentran en 6,6 mg/L para Cu(II) y 0,62 mg/L para Cd(II) (Francisca y Glatstein, 2010), se ha podido trabajar con concentraciones muy superiores a estos valores (aun considerando la disolución durante el cambio de fluido permeante) y los resultados han sido satisfactorios.

Hay varios modelos disponibles para explicar las curvas de avance o la cinética de adsorción de la columna cuando se alteran diferentes parámetros operativos. Entre estos modelos podemos identificar el modelo de Adams-Bohart donde su ecuación en forma no lineal, está representada de la siguiente manera:

$$\frac{C_t}{C_0} = \exp \left(k_{AB} C_0 t - k_{AB} N_0 \left(\frac{Z}{U_0} \right) \right) \quad \text{Ecuación 4.4.1}$$

Donde C_t es la concentración en el efluente, C_0 es la concentración inicial, k_{AB} es la constante cinética, U_0 es la velocidad lineal calculada dividiendo el flujo por el área transversal de la columna, Z es la altura del lecho en la columna y N_0 es la capacidad de adsorción. De esta forma, se observa que tanto la altura del lecho como la velocidad del flujo juegan un rol fundamental en la evaluación de la performance de la columna.

Asimismo, Aboussabek *et. al* (2023) mostraron algunos parámetros que afectan la capacidad de adsorción de una columna. Entre ellos se encuentra la concentración inicial del metal en la solución, la velocidad de flujo, que es un factor crítico en los ensayos de adsorción en columna, ya que un aumento en la velocidad del flujo da como resultado una reducción en el tiempo que tarda el metal en salir de la columna; otro parámetro es la longitud del lecho, que un aumento de la misma proporciona un área de contacto más grande para la solución de metales dentro de la columna, lo que resulta en una mayor eficiencia de eliminación y por último el pH , a medida que aumenta este hay un aumento en la cantidad adsorbida. En este estudio todas las columnas se vieron afectadas claramente por la velocidad de flujo que fue extremadamente baja, lo cual en sí mismo es un excelente resultado, dado que se desea usar este lecho como barrera frente al permeado de lixiviados, sin embargo, por este motivo se necesitan tiempos muy prolongados para recolectar muchos volúmenes de poros y poder alcanzar el punto de ruptura del lecho. De acuerdo a esto, no fue posible calcular los coeficientes de retardo y de difusión de las mismas. Otro parámetro para destacar sobre estas columnas fue la longitud, ya que, sumado a una baja velocidad de flujo, las columnas poseen una longitud y área elevada que contribuye a una elevada adsorción en el tiempo analizado.

Por otra parte, con el objetivo de corroborar el proceso de adsorción, se analizó la cantidad de metal retenido en el sólido de cada celda (según el procedimiento indicado en la sección 3.7.3) a fin de contrastar estos resultados con los obtenidos a partir del análisis de volúmenes de poro.

En la Tabla 4.4.2 se muestran las concentraciones metálicas adsorbidas a diferentes profundidades en el sólido, luego de desarmar las columnas.

CAPÍTULO 4

Tabla 4.4.2: Análisis de EAA de las porciones de las muestras.

	Profundidad de la muestra (cm)	Absorbancia	Concentración (mg/L)	Tiempo permeado con solución metálica
Celda 1 (Cobre)	0 a 2,5	0,594	3,041	75 días
	2,5 a 5	n.d.	-	
	5 a 7,5	n.d.	-	
	7,5 a 10	n.d.	-	
Celda 2 (Cobre)	0 a 2,5	n.d.	-	364 días
	2,5 a 5	n.d.	-	
	5 a 7,5	n.d.	-	
	7,5 a 10	n.d.	-	
Celda 3 (Cobre)	0 a 2,5	n.d.	-	104 días
	2,5 a 5	n.d.	-	
	5 a 7,5	n.d.	-	
	7,5 a 10	n.d.	-	
Celda 6 (Cobre)	0 a 2,5	n.d.	-	364 días
	2,5 a 5	n.d.	-	
	5 a 7,5	n.d.	-	
	7,5 a 10	n.d.	-	
Celda 4 (Cadmio)	0 a 2,5	0,644	1,253	232 días
	2,5 a 5	0,062	0,255	
	5 a 7,5	0,004	0,156	
	7,5 a 10	0,004	0,157	
Celda 5 (Cadmio)	0 a 2,5	0,096	0,314	351 días
	2,5 a 5	0,007	0,161	
	5 a 7,5	0,003	0,154	
	7,5 a 10	0,006	0,159	

n. d.: no detecta

- Celda 1 (Cu(II)): En el único volumen de poro obtenido no se detectó Cu(II), lo cual puede deberse a 1) la elevada capacidad de adsorción de Cu(II) por parte de la bentonita; 2) al efecto de dilución que se produce sobre la solución de Cu(II) a causa del agregado inicial de agua para medir la conductividad hidráulica (ver sección 4.5); o 3) a una combinación de ambos factores. Según el análisis realizado sobre la capa superior de la barrera, una gran cantidad de Cu(II) se encuentra retenido en esta zona.
- Celda 2 (Cu(II)): Se recolectó solo un volumen de poro, en el cual no se detectó Cu(II). Sin embargo, en el sólido, tampoco se detectó Cu(II), lo cual puede deberse a un efecto de dilución de la solución metálica y el agua de la celda (ver sección

4.5), quedando el valor por debajo del límite de detección, o bien a una velocidad del flujo muy lenta ($k: 2 \times 10^{-11}$ m/s) que no permitió que, en el tiempo del ensayo, la solución metálica ingresara a la celda y estuviera en contacto con el sólido.

- Celda 3 (Cu(II)): No hubo volúmenes de poro recolectados durante el tiempo que duró el experimento (104 días) y en el sólido no se detectó presencia de Cu(II). Se interpreta que esto puede deberse a la baja conductividad hidráulica de la barrera.
- Celda 6 (Cu(II)): Se detecta Cu(II) en el único volumen de poro recolectado, pero en el sólido no se detecta metal adsorbido. Esto es contradictorio, ya que la experiencia de adsorción en *batch* indica que la bentonita adsorbe Cu(II), por lo tanto, si el metal atravesó la barrera, una fracción de este metal debería haber quedado retenida en el sólido. Esto implica que el comportamiento de esta celda o los resultados obtenidos se interpretan como anómalos.
- Celdas 4 y 5 (permeadas con Cd(II)): El volumen de poro obtenido en cada celda arrojó una concentración similar a la concentración adsorbida en la parte más baja del sólido, y se observó un gradiente en la concentración de Cd(II) en la barrera, disminuyendo desde la parte superior a la base de la celda.

Con el comportamiento mostrado por las celdas 1, 4 y 5 se pudo obtener un perfil de concentración para cada una, graficando la *concentración relativa adsorbida vs profundidad de la celda*. Las concentraciones relativas adsorbidas se calcularon mediante la normalización de las concentraciones adsorbidas en cada profundidad a la concentración adsorbida en la capa superior. En la Figura 4.4.1 se muestran los perfiles de concentración de las celdas.

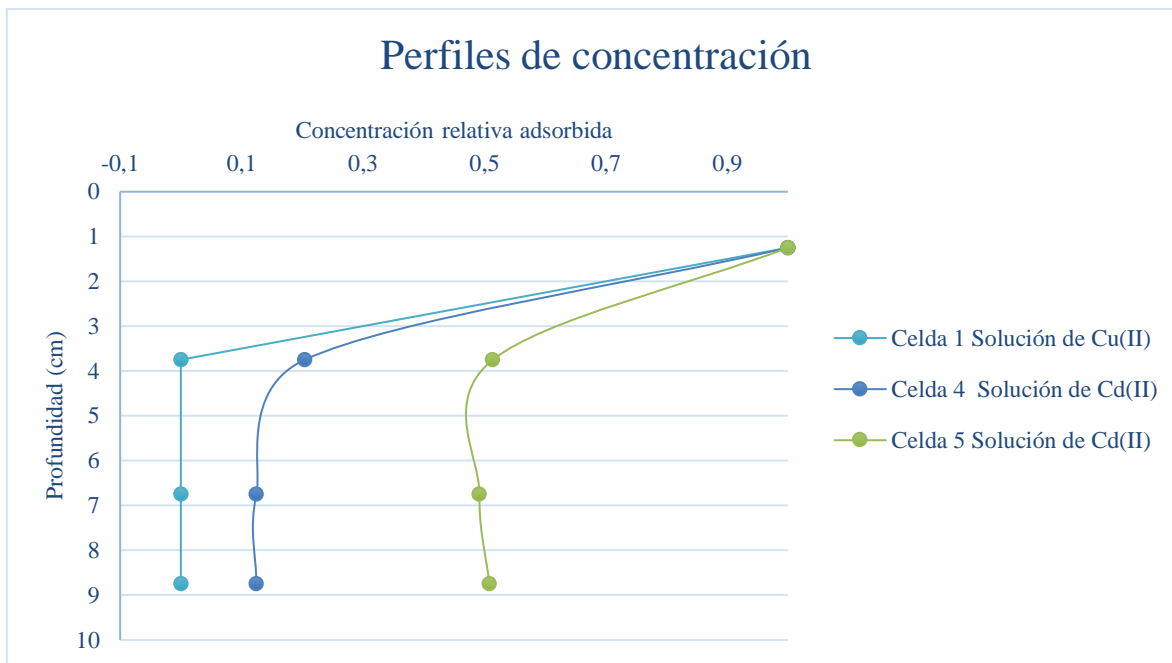


Figura 4.4.1: Perfiles de concentración de las celdas 1,4 y 5.

4.5 Balance de masas

Para el cálculo del balance de masas de la cantidad de metal que atraviesa la barrera hidráulica y que queda retenido en la misma, se necesita tener en cuenta el procedimiento experimental realizado.

En la Figura 4.5.1 se muestra el proceso de cambio de la solución permeante, de agua por solución con metal. Al inicio del experimento la barrera hidráulica se sometió a permeación solo con agua (ver Figura 4.5.1.a). Una vez que el flujo fue constante, es decir, no hubo una variación significativa entre más de dos mediciones consecutivas de conductividad hidráulica, se cambió el fluido permeante (agua por solución metálica - ver Figura 4.5.1.b). En ese momento la celda aún contiene un volumen de agua de aproximadamente 30 ml por encima del sólido y entre los poros del mismo. Finalmente, la presión realizada en el sistema generó la permeación de la solución metálica y se comenzaron a recolectar los volúmenes de poros (ver Figura 4.5.1.c).

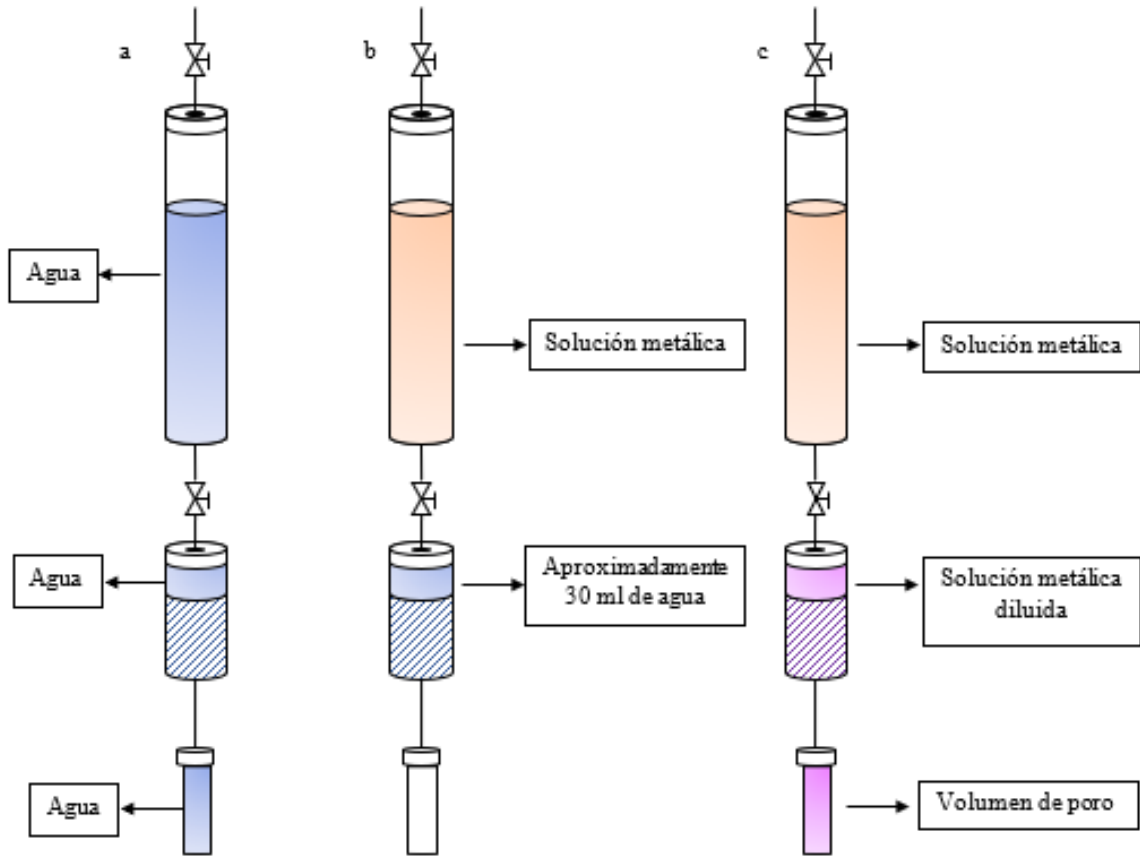


Figura 4.5.1: Esquema de cambio de solución permeante

Considerando este procedimiento se debe contemplar en los cálculos que la solución metálica se diluyó al entrar en contacto con el suelo debido a la presencia de agua dentro de la celda. Para el cálculo de la concentración real de metal que entra en contacto con el relleno de las celdas, se necesita saber el volumen de la solución inicial utilizada (Figura 4.5.2).

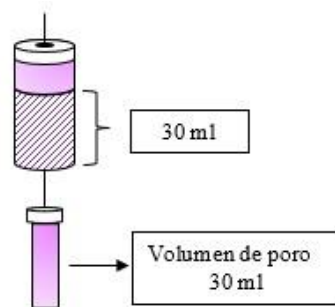


Figura 4.5.2: Esquema de volumen total en contacto con el suelo.

4.5.1 Balance de masas para Cd(II)

Considerando el volumen de poro obtenido en cada celda (30 ml) y el volumen de agua presente en la columna (30 ml), el volumen total que estuvo en contacto con la mezcla arena-bentonita fue de 60 ml. Sin embargo, se utilizó solamente 30 ml de la solución de Cd(II) con concentración 112,4 mg/L. Esto implica que la concentración de la solución metálica se diluyó a la mitad, es decir, 56,2 mg/L.

Entonces la masa inicial de Cd(II) ofrecida en las celdas 4 y 5 fue:

$$\text{masa inicial ofrecida} = \text{concentración} \times \text{volumen} = 56,2 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times 0,06 \text{ L} = 3,372 \text{ mg}$$

Posteriormente se calculó la masa total de Cd retenida dentro de cada estrato de las celdas, a partir de los datos de concentración medidos por EAA (c_{EAA}), de las soluciones de extracción obtenidas a partir del sólido luego del intercambio con HCl ($V_{HCl} = 50 \text{ ml}$) (Tabla 4.5.1). El cálculo es el siguiente:

$$\text{masa} = c_{EAA} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \cdot V_{HCl} (\text{L})$$

Tabla 4.5.1: Cálculo de masa de Cd(II) dentro de las celdas.

	Profundidad de la muestra (cm)	Absorbancia	Concentración (mg/L)	Masa (mg)
Celda 4 (Cadmio)	0 a 2,5	0,644	1,253	0,0626
	2,5 a 5	0,062	0,255	0,0127
	5 a 7,5	0,004	0,156	0,0078
	7,5 a 10	0,004	0,157	0,0078
	mg totales en la celda 4			
Celda 5 (Cadmio)	0 a 2,5	0,096	0,314	0,0157
	2,5 a 5	0,007	0,161	0,0080
	5 a 7,5	0,003	0,154	0,0077
	7,5 a 10	0,006	0,159	0,0079
	mg totales en la celda 5			

Finalmente, se calculó la masa del metal que atravesó la barrera hidráulica, es decir, la masa del metal en el volumen de poro, utilizando los resultados experimentales obtenidos por EAA de los volúmenes de poros. Estos cálculos se muestran en la tabla 4.5.2.

Tabla 4.5.2 Calculo de masa de Cd(II) en el volumen de poro.

Celda	Absorbancia	Concentración (mg/L)	Volumen de poro (L)	Masa (mg)
4 (Cadmio)	0,005	0,158	0,03	0,00474
5 (Cadmio)	0,003	0,154	0,03	0,00462

En síntesis, tenemos:

Tabla 4.5.3: Balance de masa de Celdas 4 y 5.

Celda	Masa ofrecida (mg)	Masa retenida en el suelo (mg)	Masa que efectivamente pasó (mg)	Suma de masa retenida y que salió (mg)
4 (Cadmio)	3,372	0,09105	0,00474	0,09579
5 (Cadmio)	3,372	0,0394	0,00462	0,04402

La tabla 4.5.3 muestra que, en ambas celdas, la masa retenida en el suelo más la masa que efectivamente salió del sistema es mucho menor que la que se ofreció al sistema. Entonces podemos decir que la masa restante de Cd(II) quedó en solución en la parte superior de las celdas por encima del sólido, es decir, no ingreso al relleno de la columna (mezcla bentonita-arena compactada). Esto puede ser debido al movimiento muy lento del fluido dentro de cada celda como lo muestran las conductividades hidráulicas medidas y los pocos volúmenes de poro recolectados. Cabe destacar que, si la barrera contiene agua contaminada con estos iones metálicos en la zona superior, estos quedarían en solución debido a la tendencia natural a permanecer en este medio, y comenzarán a adsorberse en la bentonita a medida que el líquido permee en la barrera.

4.5.2 Balance de masa para Cu(II)

Se realizó el balance de masa de la celda 1 ya que fue la única en la que se encontró cobre dentro del sólido. Las consideraciones que se tuvieron para el cálculo de la masa inicial ofrecida para las celdas permeadas con cadmio, son las mismas para esta celda. Es decir que la concentración metálica que se encontraba en el tanque de alimentación también fue diluida a la mitad.

Entonces la masa inicial de Cu(II) ofrecida en la celda 1 fue:

$$\text{masa inicial ofrecida} = \text{concentración} \times \text{volumen} = 31,75 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times 0,06 \text{ L} = 1,905 \text{ mg}$$

En esta celda se encontró Cu(II) adsorbido solamente en la parte superior de la misma con una concentración de 3,041 mg/L. Con este resultado y el volumen de HCl (50 ml) usado para el intercambio, se calcula la masa dentro de la columna.

$$\text{masa adsorbida} = \text{concentración} \times \text{volumen} = 3,041 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times 0,05\text{L} = 0,152\text{mg}$$

Esta celda solo tuvo un volumen de poro, en el cual no se detectó Cu(II). Por otro lado, la masa de Cu(II) retenida en el suelo es mucho menor que la que se ofreció al sistema (0,152 mg vs 1,905 mg). Por lo tanto, la masa restante de Cu(II), al igual que en el caso de las celdas permeadas con Cd(II), habría quedado en solución por encima del sólido como se explicó en la sección 4.5.

Cabe destacar que en la celda donde el Cu(II) ingresó a la barrera hidráulica (celda 6), la masa total de este metal se retuvo en la capa superior y en las capas profundas del lecho no se detectó este metal. Sin embargo, en las celdas donde ingresó Cd(II) en la barrera hidráulica (celdas 4 y 5), se detectó este metal a diferentes profundidades del lecho incluida la capa final. Estos ensayos en columna sugieren que la bentonita posee mayor capacidad de remover Cu(II) que Cd(II). Este resultado es consistente con lo observado experimentalmente en *batch*, donde se obtuvo una mayor capacidad de adsorción para el Cu(II).

Capítulo 5 – Conclusiones

En el presente estudio se evaluó la capacidad de retención de metales pesados comúnmente encontrados en lixiviados de residuos sólidos urbanos mediante ensayos de adsorción en *batch* y en columna.

La arcilla seleccionada para este proyecto integrador profesional fue analizada previamente y se encontró que cumple con los requisitos hidráulicos, permeadas con agua, para ser usadas como barreras aislantes de residuos sólidos urbanos, por lo que los resultados obtenidos en los ensayos de adsorción en *batch* y en columna completan la caracterización de este material en relación a su potencial utilización como barreras hidráulicas y geoquímicas en contacto con soluciones metálicas:

- Las capacidades de adsorción de Cu(II) y Cd(II), determinados a través de ensayos de adsorción *batch* en condiciones de equilibrio, indican una alta capacidad de remoción de Cu(II) y una capacidad de remoción intermedia para Cd(II) cuando se comparan las capacidades de adsorción máximas con bentonitas de otras partes del mundo.
- Los resultados en *batch* indican que la bentonita CATAE puede adsorber Cu(II) y Cd(II) en sistemas acuosos y sugieren que podría ser utilizada para contener estos metales en lixiviados, por medio de un proceso de adsorción; de esta manera, la capacidad de adsorción de Cu(II) y Cd(II) que posee esta bentonita puede contribuir con el retardo en su transporte a través de una barrera arcillosa. La eficiencia de remoción dependerá del volumen de lixiviado, la concentración de metal y la masa de arcilla usada para construir la barrera.
- El orden de adsorción sobre CATAE fue Cu(II)>Cd(II), debido a que este último metal posee un radio iónico mayor, que dificulta su ingreso en los sitios de intercapa.
- El comportamiento hidráulico de las mezclas bentonita-arena no se vio afectado por las soluciones metálicas con las que se permearon, ya que su conductividad hidráulica siguió disminuyendo al cambiar la solución permeante hasta presentar un

valor final que cumple con los requisitos estipulados por la legislación internacional.

- En el ensayo en adsorción en columna, a pesar de que no se lograron calcular los parámetros de transporte, se puede concluir que el Cu(II) no pudo atravesar el relleno y muy poca cantidad de Cd(II) logró eluir en el volumen de poro recolectado durante el extenso tiempo que duraron los experimentos, por lo tanto, estas columnas, podrían contribuir exitosamente al retardo de la distribución de Cu(II) y Cd(II) en el ambiente mediante el uso de barreras aislantes construidas con estas arcillas.
- Los resultados obtenidos en los ensayos de adsorción en *batch* y en columna, así como la conductividad hidráulica de la bentonita en mezclas con arena, muestran una muy buena aptitud de este material como barreras hidráulicas y geoquímicas aislantes de RSU.
- Estos resultados confirman que la capacidad de adsorción de las arcillas estudiadas las convierte en materiales aptos para ser utilizados como adsorbentes de bajo costo.
- El panel de presión y los elementos accesorios formarán parte del inventario de equipamiento del CIMAR, y podrán ser utilizados posteriormente en trabajos de investigación, docencia y otros Proyectos Integradores Profesionales.

A partir de estos resultados se recomiendan algunas modificaciones al diseño experimental de los ensayos realizados a fin de optimizar los tiempos de análisis y obtener información que complementarían los datos informados en este estudio. En particular, para obtener parámetros de transporte de contaminantes en columnas construidas con estas arcillas, en un lapso de tiempo menor, se recomienda 1) cambiar el material acrílico de las celdas y de los tanques de almacenamiento para poder realizar los ensayos aplicando mayor gradiente hidráulico, 2) disminuir la longitud del lecho y el área de la columna y 3) aumentar la concentración de metal. Estas variables permitirían obtener antes el punto de ruptura del lecho y así disminuir los tiempos de obtención de volúmenes de poros y poder graficar curvas de quiebre de concentración.

Capítulo 6 – Referencias bibliográficas

Abichou, T; Benson, C.H y Edil, T.B. Foundry green sands as hydraulic barriers: laboratory study. (2000). *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering – ASCE*, 126(12):1174–83.

Abollino, O.; Aceto, M.; Malandrino, M.; Sarzanini, C.y Mentasti, E. (2003). Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. *Water Res.* 37, 1619-1627.

Aboussabek, A.; Boukarma, L.; El Qdhy, S.; Ousaa, A.; Zerbet, M y Chiban, M. (2024) Experimental investigation, kinetics and statistical modeling of methylene blue removal onto Clay@Fe₃O₄: Batch, fixed bed column adsorption and photo-Fenton degradation studies, *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering.* 9, 2666-0164,

Aboul, T.A.T.; Kassim, T.A. y Simoneit, B.R.T. (2001). *The Handbook of Environmental Chemistry*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.

Aljlil, S.A. y Alsewailem, F.D. (2014). Adsorption of Cu & Ni on Bentonite Clay from Waste Water. *Athens J. Nat. Form.Sci.* 1, 21–30.

Arabzai A. y Honma S. (2014). Adsorption and Transport of Heavy Metal Ions in Saturated Soils. *Proc. Schl. Eng. Tokai Univ., Ser. E* 39, 27-32 pp.

Arfaoui, S.; Frini Srasra, N. y Srasra, E. (2008). Modelling of the adsorption of the chromium ion by modified clays. *Desalination* 222, 474-481.

Atkovska, K.; Bliznakovska, B.; Ruseska, G.; Bogoevski, S.; Boskovski, B. y Grozdanov, A. (2016). Adsorption of Fe(II) and Zn(II) ions from landfill leachate by natural bentonite. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 51(2): 215-222.

Ayari, F.; Srasra, E. y Trabelsi-Ayadi, M. (2005). Characterization of bentonitic clays and their use as adsorbent. *Desalination* 185, 391-397.

Ayawei N., Ebelegi A.N., Wankasi D., 2017. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry*. Volume 2017, Article ID 3039817.

Bergaya, F.; Lagaly, G.; Theng, B.K.G. y Lagaly, G. (2006). Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science, vol. 1. Elsevier Ltd.

Bhattacharya, A. K., & Venkobachar, C. (1984). Removal of cadmium (II) by low cost adsorbents. *Journal of Environmental Engineering*, 110(1), 110-122.

Bouazza A. y Van Impe W.F. (1998). Liners design for waste disposal sites. *Environmental Geology* 35 (1), 41-54.

Boujelben N., Gharab S., Bouhamed F., Elouear Z., Bouzid J., 2015. Removal of Copper from Aqueous Solution using Tunisian Clay. *American Journal of Environmental Sciences*, 11 (2): 90-98.

Bourliva, A.; Michailidis, K.; Sikalidis, C.; Filippidis, A. y Betsiou, M. (2015) Adsorption of Cd(II), Cu(II) Ni(II) and Pb(II) onto natural bentonite: study in mono-andmulti-metal systems. *Environ. Earth Sci.* 73, 5435–5444.

Brindley, G. W. y Brown, G. (1980). Crystal Structures of Minerals and their X-Ray Identification. Mineralogical Society. Monograph No. 5. Mineralogical Society and The Royal Society.

Cadena Nogales, A.C. (2013). Estudio químico de la presencia de montmorillonita en arcillas de la cuenca sedimentaria miocénica de Loja mediante técnicas de espectroscopia molecular. (Tesis de grado). Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Ecuador.

Capó Martí, M.A. (2007), Principios de ecotoxicología: diagnóstico, tratamiento y gestión del medio ambiente. Editorial Tebar.

Carbonel Ramos, D. (2018). Adsorción de Cadmio, Cobre y Plomo en Bentonita, Caolín y Zeolita Naturales y Modificadas: Una Revisión de los Parámetros de Operación, Isotermas y Cinética. *Ingeniería*, 23 (3):252-273.

Chalermyanont T.; Arrykul S.y Charoenthaisong N. (2008). Transport of heavy metals and chemical compatibility of hydraulic conductivity of a compacted sand-bentonite mixture. *Songklanakarin J. Sci. Technol.* 30 (2), 269-276 pp.

Chalermyanont, T.; Arrykul, S. y Charoenthaisong, N. (2009). Potential use of lateritic and marine clay soils as landfill liners to retain heavy metals. *Waste Management*, 20(1):117-127.

Chen, H. y Wang, A.Q. (2007). Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto palygorskite clay. *J. Colloid Interface Sci.* 307, 309-316.

Chotpantararat, S.; Ong, S.; Sutthirat, C. y Osathapha, K. (2011). Competitive sorption and transport of Pb²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, and Zn²⁺ in lateritic soil columns. *Journal of Hazardous Materials*, 190(1-3): 391- 396.

Churchman G.J., Gates W.P., Theng B.K.G., Yuan G. (2006). Clays and clay minerals for pollution control. En: *Handbook of clay science*. (F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly, Eds.). Elsevier, Amsterdam, Holanda, pp. 625-675.

Combariza Bayona, D. A. (2009). Contaminación por Metales Pesados en el embalse del Muña y su relación con los niveles en sangre de Plomo, Mercurio y Cadmio y alteración de salud en los habitantes del municipio de Sibaté (Cundinamarca). (Tesis de Maestría). Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.

Daniel, D. E. (1993). *Geotechnical practice for waste disposal*, London: David E. Daniel, Chapman & Hall. 137-163.

Dantas de Freitas, E.; Joacy de Almeida, H: and Gurgel Adeodato Vieira, M. (2017). Binary adsorption of zinc and copper on expanded vermiculite using a fixed bed column. *Applied Clay Science*. 146, 503-509.

Djebbar M., Djafri F., Bouchekara M., Djafri A., 2012. Adsorption of phenol on natural clay. *Appl Water Sci* 2:77–86.

Du Q.; Sun Z.; Forsling W. and Tan, H., 1997. Adsorption of copper at aqueous illite surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* 187, 232-242 pp.

Espinosa, Lloréns. M. del C; López-Torres, M.; Pellón-Arrechea, A.; Hernández Castro, C. y Bataller Venta, M. (2007). Lixiviados de vertederos de residuos sólidos urbanos. Centro de Investigaciones del Ozono. Centro Nacional de Investigaciones Científicas. Cuba.

European Commission (1999). Council directive on the landfill of waste. *Official Journal of the European Union L 182*. Documento oficial. Bruselas, Bélgica, 19 pp.

Foo K. Y. y Hameed B. H., 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal* 156: 2–10.

Francisca, F.M. y Glatstein, D.A. (2010). Long term hydraulic conductivity of compacted soils permeated with landfill leachate. *Appl. Clay Sci.* 49, 187-193.

Fratoni, S. y Carreras, L. (2019). Residuos Sólidos Urbanos - Un problema y una solución compleja. Recuperado de <https://argentinambiental.com/notas/informes/residuos-solidos-urbanos/>

Galán Huertos, E. y Romero Baena, A. (2008). Contaminación de suelos por metales pesados. *Macla: revista de la Sociedad Española de Mineralogía*. 10.48-60

García Romero, E. y Suárez Barrios M. (s.f.). Las arcillas: propiedades y usos. Universidad Complutense, Madrid. Y Universidad de Salamanca.

Geankoplis, C.J. (1993) Transport Processes and Unit Operations. Prentice-Hall International, Inc., Upper Saddle River, NJ.

Giles C. H.; Smith D. y Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherms-I. Theoretical: *J. Coll. Interface Sci.* 47, 755-765 pp.

Giraldo, E. (2001). Tratamiento De Lixiviados De Rellenos Sanitarios: Avances Recientes. *Revista de Ingeniería*. Universidad de los Andes.

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-ASCE*, 123(5):438–445.

González E., Tornero A., Cruz A. y Bonilla N. (2009). Concentración total y especiación de metales pesados en biosólidos de origen urbano. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 25:15-22.

Guggenheim, S.; Martin, R.T.; Alietti, A.; Drits, V.A.; Formoso, M.; Galán, E.; Köster, H.M.; Morgan, D.J.; Paquet, H.; Watanabe, T.; Bain, D.C.; Ferrell, R.E.; Bish, D.; Fanning, D.S.;

Kodama, H.; y Wicks, F.J. (1995). Definition of clay and clay mineral: Joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays and Clay Minerals*. 43. 255-256.

Harland C. E. (1994). Ion exchange: theory and practice. *Royal Society of Chemistry*, p. 289.

Hinz C., 2001. Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma* 99 :225–243.

Hoornweg, D.y Bhada-Tata, P. (2012). What a Waste: A Global Review of Solid Waste Management. Urban. World Bank, Washington, DC.

Ijagbemi C. O y Kim D.-Su, (2009). Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. Volumen 166, 538–546 pp.

Inglezakis V. y Zorpas A., 2012. Heat of adsorption, adsorption energy and activation energy in adsorption and ion exchange systems. *Desalination and Water Treatment*. 39 : 149–157

Kang, K.; Shin, H.S. y Park, H. (2002). Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications. *Water Res.*36:4023-4032.

Kaoser S., Barrington S., Elektorowicz M., Wang L. (2004). Copper adsorption with Pb an Cd in sand-bentonite liners under various pHs. Part I. Effect on total adsorption. *Journal of Enviromental Science and Healt, Part A* 39(9), 2257-2274.

Karapinar N. y Donat R. (2009). Adsorption behavior of Cu²⁺ and Cd²⁺ onto natural bentonite. *Desalination* 249, 123–129 pp.

Kenney, T.C.; Van Veen, W.A.; Swallow, M.A.y Sungaila, M.A. (1992). Hydraulic conductivity of compacted bentonite–sand mixture. *Canadian Geotechnical Journal*, 29:364–374.

Kulikowska, D. y Klimiuk, E. (2008). The effect of landfill age on municipal leachate composition. *Biores. Technol.* 99:5981-5985.

Landeiro, F. (2019). El problema de los basurales a cielo abierto. Soluciones para salvaguardar derechos de incidencia colectiva ante una práctica indiscriminada. Universidad Siglo 21.

Li L.Y. y Li F. (2001). Heavy metal sorption and hydraulic conductivity studies using three types of bentonite admixes, *Journal of Environmental Engineering*, 127(5), 420-429 pp.

Li J., Hu J., Sheng G., Zhao G., Huang Q. (2009). Effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature on the adsorption of Cu(II) from aqueous solution to GMZ bentonite. *En: Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 349. 195–201pp.

Limousin G., Gaudet J-P. Charlet L., Szenknect S., Barthés V., Krimissa M., 2007. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry* 22: 249–275.

Londoño Franco, L.F.; Londoño Muñoz, P.T. y Muñoz García, F. G. (2016). Los riesgos de los metales pesados en la salud humana y animal. *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*. 14(2),145-153.

Madera Parra, C.A; Peña Salamanca, E.J. y Solarte Soto, J.A. (2014). Efecto de la concentración de metales pesados en la respuesta fisiológica y capacidad de acumulación de metales de tres especies vegetales tropicales empleadas en la fitorremediación de lixiviados provenientes de rellenos sanitarios. *Ingeniería y Competitividad*.16 (2),179-188.

Marques Palermo de Aguiar M. R., Cardoso Novaes A. (2002). Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Quim. Nova*, 25 (6B), 1145-1154.

Marshall, W. E. and Champagne, E. T. (1995). Agricultural byproducts as adsorbents for metal ions in laboratory solutions and in manufacturing wastewater, *Journal Environmental Science and Health*, A30, 241,

Martínez Stagnaro, S.Y. (2017). Evaluación sobre el uso de arcillas para la adsorción de colorantes utilizados en la industria textil. (Tesis de doctorado). La Plata, Buenos Aires.

Mavropoulos, A. (2015). El caso trágico de los basurales. International Solid Waste Association.

Melo Henríquez, A.I. (2019). Problemática ambiental por mal manejo de residuos sólidos domésticos en el municipio de Galapa.

Méndez Novelo, R. I.; Medina Hernández, E.; Quintal F.; Castillo Borges, E. R. y Sauri Riancho, M. R. (2002). Tratamiento de lixiviados con carbón activado. *Ingeniería*, 6(3),19-27.

Ministerio de Ambiente y Desarrollo sostenible. Gestión de residuos sólidos urbanos. Recuperado de <https://www.argentina.gob.ar/ambiente/observatorioresiduos/solidosurbanos/gestion>

Mohellebi, F. y Lakel, F. (2016). Adsorption of Zn²⁺ on Algerian untreated bentonite clay. *Desalination and Water Treatment*, 57(13): 6051-6062

Mollins, L.H.; Stewart D. y Cousens, T.W. (1996). Predicting the properties of bentonite–sand mixtures. *Clay Minerals*, 31(2):243-252.

Moreira Toja, R.J. (2016). Propiedades de una bentonita industrial nacional y su caracterización estructural basada en absorción y difracción de rayos X (XANES y DRX). (Tesis de Grado). Universidad Nacional de la Plata, Buenos Aires.

Musso T.B., Roehl K., Pettinari G. y Valles J. (2010). Assesment of smectiterich 534 claystones from Northpatagonia for their use as liner materials in landfills. *Appl. Clay Sci.* 48, 438-445.

Musso T.B., Parolo M.E., Pettinari G., Francisca F.M., (2014). Cu(II) and Zn(II) adsorption capacity of three different clay liner materials. *Journal of Environmental Management* 14, 50-58 pp.

Musso T.B., Francisca F.M., Pettinari G., Roehl K.E. (2016). Suitability of a cretaceous natural Na-bentonite as construction material for landfills liners. *Environ. Eng. Manag. J.* 15, 2519-2528.

Musso, T. B., Pettinari, G., Parolo, M. E. y Mesquín, L. (2017). Arcillas esmectíticas de la región norpatagónica argentina como barreras hidráulicas de rellenos sanitarios y agentes de retención de metales pesados. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 33(1), 141-152.

Musso, T. B., Parolo, M. E., Pettinari, G. (2019). pH, Ionic Strength, and Ion Competition Effect on Cu(II) and Ni(II) Sorption by a Na-bentonite Used as Liner Material. *Polish Journal of Environmental Studies*, 28(4), 2299-2309.

Nava Ruíz C. y Méndez-Armenta M. (2011). Efectos neurotóxicos de metales pesados (cadmio, plomo, arsénico y talio). *Archivos de Neurociencias*. 16(3):140-147.

Olu-Owolabi, B. I.; Popoola, D. B., and Unuabonah, E. I. (2010). Removal of Cu 2+ and Cd 2+ from aqueous solution by bentonite clay modified with binary mixture of goethite and humic acid. *Water, Air, & Soil Pollution*, 211, 459-474.

Picasso, G. y Sun M. D. R. (2008). Aplicaciones tecnológicas de las arcillas modificadas. *Rev. Soc. Quím. Perú*, 74(1), 57-74.

Refaey, Y.; Jansen, B.; Parsons, J.R.; Voogt, P.; Bagnis, S.; Markus, A.; El-Shater, A.; El-Haddad, A. y Kalbitz, K. (2017). Effects of clay minerals, hydroxides, and timing of dissolved organicmatter addition on the competitive sorption of copper, nickel, and zinc: A column experiment. *J. Environ. Manage.* 187 (1), 273-285.

Ramírez Pérez, A.M.; Paradelo, M.; Nóvoa-Muñoz, J.C.; Arias-Estévez, M.; Fernández-Sanjurjo. M.J.; Álvarez-Rodríguez, E. y Núñez-Delgado A. (2013). Heavy metal retention in copper mine soil treated with mussel shells: *Batch* and column experiments. *Journal of Hazardous Materials*, 248- 249:122-130.

Renou, S.; Givaudan, J.G.; Poulain, S.; Dirassouyan, F.; Moulin, P. (2008). Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *J. Hazard Mat.*150:468-493.

Rodríguez Heredia, D. (2017). Intoxicación ocupacional por metales pesados. *MEDISAN*. 21(12),3372.

Rueda, M.L. (2015). Retencion de Zn, Cd y Pb por solidos arcillosos. (Tesis de doctorado). Universidad Nacional de La Plata.

Ruiz A. (2010). Los metales pesados. *MoleQla: Revista de Química de la Universidad Pablo de Olavide*. (0):63

Ruthven D., 1984. Principles of adsorption and adsorption processes. *Wiley & Sons*. USA. ISBN 0-471-86606-7.

Sánchez Jiménez, N., Gismera, M.J., Sevilla, M.T., Cuevas, J., Rodríguez Rastrero, M., Procopio, J.R. (2012). Clayey materials as geologic barrier in urban landfills: comprehensive study of the interaction of selected quarry materials with heavy metals. *Appl. Clay Sci.* 56, 23-29.

Satarug, S.; Haswell-Elkins, M.R. y Moore, M.R. (2000). Safe levels of cadmium intake to prevent renal toxicity in human subjects. *British Journal of Nutrition*, 84(6):791-802.

Schejtman, L., y Irurita, N. (2012). Diagnóstico sobre la gestión de los residuos sólidos urbanos en municipios de la Argentina. Centro de Implementación de Políticas Públicas para la Equidad y el Crecimiento, Technical report, 103.

Schnipp, E. (2018). Parque temático ambiental. Reubicación del basural y proyecto ambiental. (Trabajo final de carrera). Universidad Abierta Interamericana.

Shackelford, C.D. (1994). Critical concepts for column testing. *Journal of Geotechnical Engineering*, ASCE 120 (10), 1804–1828.

Sharma H. D. y Reddy K. R., 2004. Geoenvironmental Engineering. John Wiley and Sons. New Jersey. 992 pp.

Shouliang, H.; Beidou, X.; Haichan, Y.; Liansheng, H.; Shilei, F.; Hongliang, L. (2008). Characteristics of dissolved organic matter (DOM) in leachate with different landfill ages. *J. Environ. Sci.* 20:492-498.

Spaltro A., 2017. Remoción de pesticidas presentes en agua mediante procesos de adsorción sobre carbón activado y sílica funcionalizada. Tesis doctoral, Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Exactas.

Sun Kou M. R.; Volzone C. y Sapag K. (2004). Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales. CYTED, pp 208.

Tahervand, S. y Jalali, M. (2017), Sorption and desorption of potentially toxic metals (Cd, Cu, Ni and Zn) by soil amended with bentonite, calcite and zeolite as a function of pH, *Journal of Geochemical Exploration*. Volume 181, 148-159.

CAPÍTULO 6

Tahir S.S. y Rauf N. (2004). Removal of Fe(II) from the wastewater of a galvanized pipe manufacturing industry by adsorption onto bentonite clay. *J Environ Manage.*73(4):285-92.

Tassano, E. (2016). El daño a la salud de los basurales. Diario Época. Recuperado de <https://www.diarioepoca.com/638773-el-dano-a-la-salud-de-los-basurales>

Tay, Y.Y.; Stewart, D.I. y Cousens, T.W. (2001). Shrinkage and desiccation cracking in bentonite-sand landfill liners. *Engineering Geology*, 60:263-274.

Thornton, S.F.; Lerner, D.N. y Tellam, J.H. (2001). Attenuation of landfill leachate by clay liner materials in laboratory columns: 2. Behaviour of inorganic contaminants. *Waste Management & Research*. 19(1):70-88.

Toruño Martínez, G.F.; López López, B. U. (2017). Diseño de un Relleno Sanitario para la ciudad de Villa el Carmen, departamento de Managua. (Tesis de grado). Managua, Nicaragua.

USEPA (1992). EPA-530-SW-86-007. Design, construction, and evaluation of clay liners for waste management facilities. Risk Reduction Engineering Laboratory, Environmental Protection Agency. Documento técnico. Cincinnati, EUA, 532 pp.

Valle Bustamante, Á. L. y Guartán Medina, J. A. (2015). Caracterización físico – mecánica y química de arcillas del sector Sur – Oeste de la Cuenca Sedimentaria Miocénica de Loja. (Tesis de grado). Universidad Técnica Particular de Loja, Ecuador.

Veli S. y Alyüz B., 2007. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. *Journal of Hazardous Materials* 149: 226–233.

Wiszniewski, J.; Robert, D.; Gorska, J.; Miksch, K. y Weber J. (2006). Landfill leachate treatment methods: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 4(1):51-61

11th Report on carcinogens, National Toxicology Program, (2008). US department of Health and Human Service, Public Health Service, Section 262, PL 95–622.

Capítulo 7 – Anexos

Las siguientes tablas corresponden a las mediciones realizadas para los ensayos de adsorción en columna.

Celda 1					
Fecha y hora	Presión (KPa)	Outflow (gr)	Fecha y hora	Presión (KPa)	Outflow (gr)
3/5/2019 10:15	0	0,92	28/6/2019 10:00	0	0,62
7/5/2019 11:05	0	1,4	2/7/2019 09:10	0	0,58
13/5/2019 08:45	0	2,1	10/7/2019 10:30	0	1,09
17/5/2019 09:50	0	1	25/7/2019 10:20	0	0,9
21/5/2019 11:00	0	1,3	1/8/2019 09:05	0	1,12
24/5/2019 12:45	0	0,8	6/8/2019 10:35	0	0,87
28/5/2019 10:30	0	0,8	9/8/2019 10:00	12,5	0,53
3/6/2019 09:10	0	1,8	12/8/2019 09:50	12,5	0,53
7/6/2019 13:40	0	1,3	20/8/2019 09:50	12,5	1,29
10/6/2019 10:40	0	0,61	23/8/2019 09:45	12,5	0,8
14/6/2019 09:35	0	0,98	27/8/2019 09:30	25	1,61
19/6/2019 09:05	0	1,18	2/9/2019 10:15	25	1,55
25/6/2019 09:30	0	1,2			

Celda 2					
Fecha y hora	Presión (KPa)	Outflow (gr)	Fecha y hora	Presión (KPa)	Outflow (gr)
26/4/2019 08:30	0	18,65	2/9/2019 10:15	12,5	1,77
30/4/2019 09:15	0	9,45	9/9/2019 09:30	12,5	0,65
3/5/2019 10:15	0	1,8	19/9/2019 09:10	12,5	0,51
7/5/2019 11:05	0	1,4	27/9/2019 09:00	12,5	0,6
13/5/2019 08:45	0	1,8	15/10/2019 09:10	25	2,26
17/5/2019 09:50	0	1,1	22/10/2019 09:00	25	2,29
24/5/2019 12:45	0	0,88	29/10/2019 09:10	25	2
28/5/2019 10:30	0	0,71	5/11/2019 11:10	25	2,33
3/6/2019 09:10	0	1,05	11/11/2019 09:10	25	1,74
7/6/2019 13:40	0	0,64	19/11/2019 08:15	25	2,14
10/6/2019 10:40	0	0,46	27/11/2019 12:20	25	2,69
14/6/2019 09:35	0	0,53	5/12/2019 11:50	25	2,42
19/6/2019 09:05	0	0,65	11/12/2019 11:00	25	1,91
25/6/2019 09:30	0	0,55	18/12/2019 13:50	25	2,12
28/6/2019 10:00	0	0,4	26/12/2019 12:15	25	1,85
2/7/2019 09:10	0	0,38	29/1/2020 11:50	25	1,32

CAPÍTULO 7

10/7/2019 10:30	0	0,66	19/2/2020 11:05	25	1,23
18/7/2019 10:00	0	0,95	5/3/2020 09:05	25	2,03
25/7/2019 10:20	0	0,53	11/3/2020 13:00	25	1,48
1/8/2019 09:05	0	0,76	18/3/2020 09:45	25	1,75
6/8/2019 10:35	0	0,36	17/6/2020 12:20	0	3,78
12/8/2019 09:50	0	0,15			

Celda 3					
Fecha y hora	Presión (KPa)	Outflow (gr)	Fecha y hora	Presión (KPa)	Outflow (gr)
5/9/2019 12:40	0	19,31	11/11/2019 09:10	0	0,44
9/9/2019 09:30	0	27,94	19/11/2019 08:15	0	0,53
16/9/2019 09:10	0	51,03	5/12/2019 11:50	0	0,34
19/9/2019 09:10	0	7,32	18/12/2019 13:50	0	0,1
23/9/2019 08:55	0	2,79	29/1/2020 11:50	25	1,75
27/9/2019 09:00	0	2,11	6/2/2020 14:20	25	2,31
1/10/2019 09:05	0	0,47	14/2/2020 11:05	25	2,15
7/10/2019 09:10	0	0,85	19/2/2020 11:05	25	1,31
15/10/2019 09:10	0	1,02	5/3/2020 09:05	25	2,7
22/10/2019 09:00	0	0,77	11/3/2020 13:00	25	1,53
29/10/2019 09:10	0	0,66	18/3/2020 09:45	25	2,31
5/11/2019 11:10	0	0,46			

Celda 4					
Fecha y hora	Presión (KPa)	Outflow (gr)	Fecha y hora	Presión (KPa)	Outflow (gr)
26/4/2019 08:30	0	10,86	12/8/2019 09:50	0	0,32
30/4/2019 09:15	0	5,66	27/8/2019 09:30	25	1,27
3/5/2019 10:15	0	1,5	2/9/2019 10:15	25	1,89
7/5/2019 11:05	0	1,4	9/9/2019 09:30	12,5	0,73
13/5/2019 08:45	0	2	19/9/2019 09:10	12,5	0,44
17/5/2019 09:50	0	1,3	7/10/2019 09:10	12,5	0,83
28/5/2019 10:30	0	0,79	15/10/2019 09:10	25	1,95
3/6/2019 09:10	0	1,17	22/10/2019 09:00	25	2,39
7/6/2019 13:40	0	0,86	29/10/2019 09:10	25	2,49
10/6/2019 10:40	0	0,5	5/11/2019 11:10	25	2,16
14/6/2019 09:35	0	0,76	11/11/2019 09:10	25	1,99
19/6/2019 09:05	0	0,74	19/11/2019 08:15	25	2,77
25/6/2019 09:30	0	0,87	27/11/2019 12:20	25	2,88
28/6/2019 10:00	0	0,51	5/12/2019 11:50	25	2,81
2/7/2019 09:10	0	0,61	11/12/2019 11:00	25	2,13

CAPÍTULO 7

2/7/2019 11:50	0	-	18/12/2019 13:50	25	2,61
10/7/2019 10:30	0	0,76	26/12/2019 12:15	25	2,78
18/7/2019 10:00	0	0,73	10/1/2020 12:20	25	1,93
25/7/2019 10:20	0	0,63	29/1/2020 11:50	25	1,47
1/8/2019 09:05	0	0,91	6/2/2020 14:20	25	1,76
6/8/2019 10:35	0	0,59	14/2/2020 11:05	25	1,8
9/8/2019 10:00	0	0,36	19/2/2020 11:05	25	1,11

Celda 5					
Fecha y hora	Presión (KPa)	Outflow (gr)	Fecha y hora	Presión (KPa)	Outflow (gr)
17/5/2019 09:50	0	1,6	22/10/2019 09:00	25	2,02
21/5/2019 11:00	0	1,16	29/10/2019 09:10	25	1,54
24/5/2019 12:45	0	1,24	5/11/2019 11:10	25	2,27
28/5/2019 10:30	0	0,98	11/11/2019 09:10	25	1,9
10/6/2019 10:40	0	0,66	19/11/2019 08:15	25	2,47
25/6/2019 09:30	0	0,91	27/11/2019 12:20	25	2,48
28/6/2019 10:00	0	0,46	5/12/2019 11:50	25	2,24
2/7/2019 09:10	0	0,53	11/12/2019 11:00	25	1,82
10/7/2019 10:30	0	0,74	18/12/2019 13:50	25	2,15
18/7/2019 10:00	0	0,95	26/12/2019 12:15	25	2,34
25/7/2019 10:20	0	0,65	10/1/2020 12:20	25	1,81
1/8/2019 09:05	0	0,74	17/1/2020 17:25	25	1,95
6/8/2019 10:35	0	0,59	23/1/2020 10:25	25	1,4
12/8/2019 09:50	0	0,36	29/1/2020 11:50	25	1,33
2/9/2019 10:15	0	1,77	6/2/2020 14:20	25	1,66
9/9/2019 09:30	12,5	0,78	14/2/2020 11:05	25	1,55
16/9/2019 09:10	12,5	0,71	19/2/2020 11:05	25	0,96
19/9/2019 09:10	12,5	0,43	5/3/2020 09:05	25	2,09
23/9/2019 08:55	12,5	0,41	11/3/2020 13:00	25	1,4
27/9/2019 09:00	12,5	0,53	18/3/2020 09:45	25	1,66
7/10/2019 09:10	12,5	0,66	17/6/2020 12:20	0	4,26
15/10/2019 09:10	25	2,15			

Celda 6					
Fecha y hora	Presión (KPa)	Outflow (gr)	Fecha y hora	Presión (KPa)	Outflow (gr)
26/4/2019 08:30	0	29,45	19/9/2019 09:10	12,5	0,43
7/5/2019 11:05	0	21,15	23/9/2019 08:55	12,5	0,62
13/5/2019 08:45	0	1,65	27/9/2019 09:00	12,5	0,64
17/5/2019 09:50	0	0,7	1/10/2019 09:05	12,5	0,5

CAPÍTULO 7

24/5/2019 12:45	0	0,47	22/10/2019 09:00	25	2,05
28/5/2019 10:30	0	0,59	29/10/2019 09:10	25	2,11
3/6/2019 09:10	0	0,74	5/11/2019 11:10	25	1,84
7/6/2019 13:40	0	0,54	11/11/2019 09:10	25	1,5
10/6/2019 10:40	0	0,31	19/11/2019 08:15	25	2,21
14/6/2019 09:35	0	0,48	27/11/2019 12:20	25	2,25
19/6/2019 09:05	0	0,59	5/12/2019 11:50	25	2,04
25/6/2019 09:30	0	0,79	11/12/2019 11:00	25	1,73
28/6/2019 10:00	0	0,41	18/12/2019 13:50	25	1,87
2/7/2019 09:10	0	0,39	26/12/2019 12:15	25	2,12
10/7/2019 10:30	0	0,73	10/1/2020 12:20	25	1,64
18/7/2019 10:00	0	0,72	17/1/2020 17:25	25	1,5
25/7/2019 10:20	0	0,59	29/1/2020 11:50	25	1,26
1/8/2019 09:05	0	0,83	6/2/2020 14:20	25	2,04
6/8/2019 10:35	0	0,58	14/2/2020 11:05	25	1,55
9/8/2019 10:00	0	0,24	11/3/2020 13:00	25	1,38
12/8/2019 09:50	0	0,3	18/3/2020 09:45	25	1,57
27/8/2019 09:30	25	1,33	17/6/2020 12:20	0	1,64
2/9/2019 10:15	25	2,46			