

ARCILLAS ESMECTÍTICAS DE LA REGIÓN NORPATAGÓNICA ARGENTINA COMO BARRERAS HIDRÁULICAS DE RELLENOS SANITARIOS Y AGENTES DE RETENCIÓN DE METALES PESADOS

Telma Belén MUSSO^{1*}, Gisela PETTINARI², María Eugenia PAROLO³ y Luis MESQUÍN⁴

¹ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos, Biotecnología y Energías Alternativas y Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue. Buenos Aires 1400, Neuquén, Argentina, 8300

² Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos, Biotecnología y Energías Alternativas, Universidad Nacional del Comahue. Buenos Aires 1400, Neuquén, Argentina, 8300

³ Instituto de Investigación en Toxicología Ambiental y Agrobiotecnología, CITAAC (CONICET-UNCo), Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, Buenos Aires 1400, Neuquén, Argentina, 8300

⁴ Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue. Buenos Aires 1400, Neuquén, Argentina, 8300

*Autor para correspondencia: telmamusso@gmail.com

(Recibido julio 2015; aceptado febrero 2016)

Palabras clave: conductividad hidráulica, adsorción, lixiviados, residuos sólidos urbanos

RESUMEN

La principal preocupación en los rellenos sanitarios es la posible migración de lixiviado y eventual contaminación del agua subterránea. Esta migración se controla interponiendo barreras constituidas por capas de arcilla compactadas que poseen baja conductividad hidráulica y alta capacidad de retención de contaminantes. El objetivo de este estudio fue evaluar la conductividad hidráulica y la capacidad de retención de metales pesados de dos arcillas esmectíticas con el fin de determinar sus aptitudes como barreras hidráulicas y geoquímicas de rellenos sanitarios. Se realizaron ensayos de conductividad hidráulica de mezclas arcilla-arena con agua destilada y un lixiviado real de residuos sólidos urbanos como fluidos permeantes. Adicionalmente, se realizaron ensayos de adsorción en lotes a partir de soluciones monometálicas de Cu(II), Zn(II), Ni(II) y Cd(II). La conductividad hidráulica determinada con lixiviado fue entre uno y tres órdenes de magnitud mayor en relación con el agua, debido principalmente a la elevada salinidad de dicho lixiviado, lo que contribuye a generar un estado mas floculado de las arcillas y a la desaparición de fases minerales solubles. Los datos de adsorción de los metales estudiados sobre las arcillas se ajustaron a la isoterma de Langmuir. La capacidad de adsorción de los metales analizados fue en el orden: Zn(II) > Cu(II) > Ni(II) > Cd(II) para la bentonita CATAE y Zn(II) > Ni(II) > Cu(II) > Cd(II) para la fangolita NTOL. La capacidad de adsorción de Cu(II) y Zn(II) fue superior a la capacidad de intercambio catiónico de las arcillas, mientras que para Cd(II) y Ni(II), la cantidad retenida no supera este valor. Por otro lado, la conductividad hidráulica de las mezclas arcilla-arena fue menor a 1×10^{-9} m/s. En función de estos resultados, las arcillas analizadas muestran una aptitud adecuada para ser usadas como barreras hidráulicas y geoquímicas de rellenos sanitarios de acuerdo con lo estipulado en la legislación internacional para barreras arcillosas.

Key words: hydraulic conductivity, adsorption, leachates, urban solid waste

ABSTRACT

Groundwater contamination through leachates migration in landfills is one of the main concerns in this kind of disposal sites. To control this migration, compacted clay liners of low hydraulic conductivity and high retention capacity are widely used to isolate urban waste leachate. The aim of this work was to evaluate the hydraulic conductivity and heavy metal adsorption capacity of two smectitic clays to determine their hydraulic and geochemical properties to be used as clay barriers in landfills. Hydraulic conductivity tests of sand-clay mixtures permeated with distilled water and a real leachate were performed. Adsorption of Cu(II), Zn(II), Ni(II) and Cd(II) from monometal solutions on clay fractions was evaluated through batch adsorption tests. Hydraulic conductivity of the specimens permeated with a real leachate was of 1 to 3 orders of magnitude higher than the ones permeated with water. This could be attributed to the highly salinity of the leachate which contributed to a more flocculated state of the clays and the dissolution of soluble mineral phases. The heavy metal adsorption data were fitted with Langmuir model. The adsorption capacities of the analyzed metals were in the following order: Zn(II) > Cu(II) > Ni(II) > Cd(II) for CATAE bentonite and Zn(II) > Ni(II) > Cu(II) > Cd(II) for NTOL mudstone. The adsorption capacity of Cu(II) and Zn(II) was higher than the cation exchange capacity (CEC) of the analyzed clays, whereas for Cd(II) and Ni(II), the retained quantity is lower than the CEC. On the other hand, the hydraulic conductivity of the sand-clay mixtures was lower than 1×10^{-9} m/s. These results indicate the suitability of the tested clays to be used as hydraulic and geochemical barriers in landfills according to the international legislation requirements for clay liners.

INTRODUCCIÓN

Los materiales arcillosos son ampliamente utilizados como componentes de barreras hidráulicas para aislar residuos de rellenos sanitarios con el fin de prevenir la contaminación del agua subterránea y del suelo. Para este fin, dichos materiales deben cumplir con una serie de propiedades tanto desde un punto de vista hidromecánico como geoquímico: baja conductividad hidráulica ($< 1 \times 10^{-7}$ cm/s), capacidad de hinchamiento en medios acuosos y capacidad de retener contaminantes (USEPA 1992, European Commission 1999). Durante años, la comunidad científica ha reconocido el hecho de que las arcillas esmectíticas son las que mejor exhiben estas propiedades debido a su estructura laminar con carga negativa permanente, lo que les confiere elevada superficie específica y alta capacidad de intercambio catiónico (CIC) (Churchman et al. 2006).

La conductividad hidráulica de las barreras arcillosas puede sufrir cambios cuando los lixiviados de residuos sólidos urbanos (RSU) interactúan con las arcillas que las componen. Sin embargo, la naturaleza de esta interacción química es difícil de controlar ya que depende de numerosas variables del lixiviado y de la arcilla de la barrera, tales como composición química, tipos y concentración de cationes (Aldaef y Rayhani 2014). Algunos autores concluyen que la conductividad hidráulica de las barreras arcillosas

aumenta cuando están en contacto con los lixiviados debido a la mayor fuerza iónica de éstos o una mayor proporción de cationes divalentes presentes en el agua de los poros, que reemplazan a los cationes monovalentes y que contribuyen a disminuir el hinchamiento osmótico en la intercapa de la montmorillonita (Petrov y Rowe 1997, Jo et al. 2001, Kolstad et al. 2004). Otros autores han demostrado una disminución en la conductividad hidráulica de suelos arcillosos cuando son expuestos a lixiviados de RSU, debido a la obstrucción de los poros por crecimiento bacterial, expansión de la doble capa iónica sobre la superficie del mineral, adsorción de Na^+ y cambios en el arreglo de las partículas del suelo por efecto de la elevada fuerza iónica (Griffin et al. 1976, Das 2002). Esta discrepancia en los resultados puede ser atribuida a la dificultad experimental en simular las condiciones reales a las cuales están expuestas las barreras arcillosas en los rellenos sanitarios.

La atenuación de contaminantes en barreras arcillosas constituidas por mezclas arcilla-arena se produce principalmente debido a procesos de adsorción (Ruiz et al. 2012). En el interior de los rellenos sanitarios prevalecen condiciones de saturación. La adsorción de muchos compuestos químicos presentes en el lixiviado es esencialmente una reacción de intercambio catiónico con las arcillas. Los metales pesados tales como Cu(II), Zn(II), Ni(II) y Cd(II) constituyen la principal fuente de contaminación

de estos líquidos (Christensen et al. 2001, Kylefors 2003). Todos ellos son tóxicos en concentraciones elevadas y una forma de evitar introducirlos al ambiente, cuando se realiza la disposición final de RSU, es a través del uso de barreras arcillosas con una elevada capacidad de retención. Existen numerosos estudios sobre la capacidad de retención de metales pesados de arcillas esmectíticas naturales (Abollino et al. 2003, Ayarí et al. 2005, Ijagbemi et al. 2009, Sdiri et al. 2011, entre otros). En particular, se ha observado que las esmectitas patagónicas poseen una elevada capacidad de adsorción de Cu(II) y Zn(II) en medios acuosos (Musso et al. 2014).

Aunque todas las investigaciones mencionadas constituyen importantes aportes sobre el comportamiento hidráulico y la capacidad de retención de metales pesados por parte de las arcillas, estos sistemas no han sido suficientemente estudiados utilizando lixiviados reales de RSU. Es muy importante analizar el comportamiento hidráulico de barreras constituidas por mezclas de arcilla-arena en presencia de líquidos contaminantes con elevada fuerza iónica, como son los lixiviados, ya que la información obtenida permitiría elaborar un diseño de barrera que tome en cuenta esta incidencia para que la misma cumpla con los requisitos hidráulicos y geoquímicos estipulados por la legislación internacional (USEPA 1992, European Commission 1999).

En la cuenca Neuquina, Norpatagonia Argentina, existen numerosos afloramientos de arcilitas y fangolitas esmectíticas que podrían ser utilizadas como barreras arcillosas. El objetivo de este estudio fue analizar una bentonita sódica comercial de la F. Allen (CATAE) y una fangolita calcárea de la F. Roca (NTOL) para determinar sus aptitudes como barreras hidráulicas de lixiviados de RSU y como agentes de retención de metales pesados comúnmente encontrados en dichos líquidos. Las condiciones experimentales fueron establecidas muy cercanas al funcionamiento real de una barrera hidráulica de rellenos sanitarios. Adicionalmente, se establecieron las relaciones entre las propiedades microscópicas (mineralogía, composición química) y macroscópicas (hinchamiento, conductividad hidráulica y capacidad de adsorción de metales pesados) de las arcillas y su relación con sus aptitudes como constituyentes de barreras hidráulicas de RSU.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Las arcillas estudiadas corresponden a una bentonita sódica natural, denominada CATAE y a

una fangolita calcárea, denominada NTOL, ambas aflorantes en el sector este de la cuenca sedimentaria Neuquina, Norpatagonia Argentina. Estos materiales fueron previamente caracterizados desde un punto de vista físico, químico y mineralógico (Musso et al. 2010, Musso et al. 2013). En el **cuadro I** se presentan sus principales propiedades mineralógicas, físicas, químicas y geotécnicas.

Para los ensayos de conductividad hidráulica, las arcillas fueron mezcladas con una arena de tamaño de grano medio y cuarzosa (SP, SUCS, ASTM D2487-11, 2011), que se utilizó como agente estructurante. Los porcentajes de arcilla utilizados en las mezclas varían, según se trate de CATAE o NTOL, ya que se seleccionaron de acuerdo con el porcentaje de minerales arcillosos esmectíticos presentes en cada

CUADRO I. PRINCIPALES PROPIEDADES MINERALÓGICAS, FÍSICAS, QUÍMICAS Y GEOTÉCNICAS DE LAS ARCILLAS ESMECTÍICAS (MUSSO et al. 2010 Y MUSSO et al. 2013)

Propiedades	Bentonita	Fangolita
Gravedad específica	2.7	2.64
Humedad natural (%)	11.3	5.5
Límite líquido (%)	340	117
pH	7.04	8.97
Granulometría		
Arcilla (%)	90	30
Limo (%)	8	69
Arena (%)	2	< 1
Mineralogía (%)		
Esmectita	90	-
Illita	-	10
I/S	-	70
% SM en I/S	-	75
Cuarzo	2 ± 0.5	7 ± 1
Yeso	1.5 - 2	-
Ceolita	3 - 4	~ 2
Contenido de carbonatos (%)	< 1	10
CIC* (meq/100 g)	104.6	69.6
Cationes intercambiables (meq/100 g)		
Na ⁺	76.4	22.6
Ca ²⁺	12.4	53.6
K ⁺	0.3	1.9
Mg ²⁺	10.9	22.0
Superficie específica total (m ² /g)	754.4	642.8

*Capacidad de intercambio catiónico

SM = esmectita, I/S = interestratificado illita/esmectita

material. De esta forma, para la bentonita CATAE se ensayaron mezclas con 9 %, 12 % y 15 % de este material, mientras que para NTOL los porcentajes utilizados fueron 15 %, 20 % y 30 %. La selección de los porcentajes también se realizó tomando como referencia resultados previos de conductividad hidráulica de mezclas bentonita CATAE-arena permeada con una solución de elevada fuerza iónica (CaCl_2 1000 mol/m³), donde se observó que al utilizar 12 % de esta arcilla se cumple con los requisitos hidráulicos internacionales (Musso et al. 2016). De acuerdo con esto, se ensayaron mezclas con porcentajes por debajo y por encima de este valor.

Las mezclas se permearon con agua destilada y con un lixiviado real de RSU. Las propiedades de estos fluidos se detallan en el **cuadro II**. El pH del lixiviado indicaría que se encuentra en la fase metanogénica.

CUADRO II. CARACTERÍSTICAS DE LOS FLUIDOS UTILIZADOS PARA LOS ENSAYOS DE CONDUCTIVIDAD HIDRÁULICA

	Agua	Lixiviado real RSU
pH	5.5	8.94
SDT (mg/L)	< 10	15590
CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	6.3	33800
Viscosidad a 20°C (cP)	1.0	1.40
Densidad a 20°C (g/cm ³)	1.0	1.04
Cu ²⁺ (mg/L)	-	9.51
Zn ²⁺ (mg/L)	-	6.01
Ni ²⁺ (mg/L)	-	25.1
Cd ²⁺ (mg/L)	-	0.36
Na ⁺ (mg/L)	1.5	645-29200*
Ca ²⁺ (mg/L)	-	42-2880*
K ⁺ (mg/L)	-	70-2786*
Mg ²⁺ (mg/L)	-	59-3860*

RSU = residuos sólidos urbanos, SDT = sólidos disueltos totales, CE = conductividad eléctrica

* datos tomados de Francisca y Glatstein (2010)

Los estudios de adsorción se realizaron sobre la fracción < 2 μm de cada material. Todos los reactivos utilizados para la preparación de soluciones de los metales estudiados fueron de pureza superior a 98 % [$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]. Se utilizaron soluciones de NaOH o HCl de 0.1 o 0.01 M para ajustar el pH mientras que el control de la fuerza iónica se realizó con una solución de NaCl 0.08 M.

Conductividad hidráulica

Los ensayos de conductividad hidráulica se realizaron a carga variable (ASTM D5856-95 2007) con

permeámetros de pared rígida de 10 cm de alto y 4.3 cm de diámetro. Las muestras fueron compactadas en las celdas a un contenido de humedad óptima y una densidad de compactación correspondientes al punto máximo de la curva Proctor (ASTM D698-07 2007; **Cuadro III**). Todas las mediciones de conductividad hidráulica se llevaron a cabo por duplicado. Los ensayos se dieron por finalizados cuando se cumplió con al menos una de las siguientes condiciones (ASTM D5856-95 2007, Rosin-Paumier y Touze-Foltz 2012): 1) una conductividad hidráulica estable, 2) la relación efluente/influente fue entre 0.75 y 1.25, y/o 3) un mínimo de dos volúmenes de poros se filtró de las probetas. El tiempo de medición varió entre 1 y 17 meses para la muestra más y menos permeable, respectivamente. Se realizó un seguimiento de la evolución de la conductividad hidráulica con el tiempo hasta alcanzar valores estables de la misma.

CUADRO III. CONDICIONES DE COMPACTACIÓN DE LAS MEZCLAS ARCILLA-ARENA PARA EL ARMADO DE LAS CELDAS DE CONDUCTIVIDAD HIDRÁULICA

Arcilla	Contenido de arcilla (%)	Humedad óptima (%)	Densidad aparente máxima (g/cm ³)
Bentonita	9	11.50	1.80
	12	12.00	1.84
	15	13.00	1.85
Fangolita	15	11.50	1.87
	20	11.00	1.87
	30	11.50	1.87

Índice de hinchamiento

El índice de hinchamiento de las arcillas se determinó siguiendo el procedimiento publicado en la norma ASTM D5890-11 (2011). Se utilizó agua destilada y un lixiviado real de RSU como líquidos hidratantes.

Difracción de rayos X

Se realizó la difracción de rayos X de las arcillas antes y después de ser permeadas con un lixiviado real de RSU con el fin de observar cambios en las fases cristalinas presentes como resultado de la interacción química entre éstas y el lixiviado. Luego de finalizados los ensayos de conductividad hidráulica, las probetas fueron desarmadas y se recuperó la arcilla utilizando un tamiz malla 200. La arcilla fue secada a una temperatura de 50 °C y posteriormente montada en un portamuestras de aluminio de carga vertical. El equipo utilizado para este análisis fue un

difractómetro de rayos X marca Rigaku modelo D-Max IIC, con radiación Cu ($K\alpha = 1.5405 \text{ \AA}$).

Ensayos de adsorción en lotes

El objetivo de estos ensayos fue determinar la capacidad de adsorción máxima de Cu(II), Zn(II), Ni(II) y Cd(II) por parte de las arcillas estudiadas. Para ello, se mezclaron 0.031 g de arcilla con 25 mL de solución monometal con varias concentraciones de los metales estudiados (10-220 mg/L para el Cu(II), 1-210 mg/L para el Zn(II), 3-150 mg/L para Ni(II) y 1-50 mg/L para Cd(II); El-Bayaa et al. 2009). Las menores concentraciones de estas soluciones fueron similares a las concentraciones promedio de Cu(II), Zn(II), Ni(II) y Cd(II) encontradas en lixiviados reales de RSU de Argentina (Francisca y Glatstein 2010). Las soluciones fueron preparadas utilizando NaCl (0.08 M) como electrolito y el pH de cada una se ajustó a 5.5 utilizando un pHmetro Altronix EZDO-PC. Las mezclas se colocaron en un agitador rotativo durante 24 h a 25 °C, posteriormente se centrifugaron a 3600 rpm por 20 min y el sobrenadante fue filtrado con acetato de celulosa de 0.45 μm (Scharlab). La concentración del metal en equilibrio (C_e) se determinó por espectrometría de absorción atómica (espectrofotómetro Perkin Elmer AA200) (Bezzar et al. 2010).

La concentración de metal adsorbido (q_e) se calculó por diferencia entre la concentración inicial (C_i) y C_e (mg/L), con la siguiente fórmula (El-Bayaa et al. 2009):

$$q_e \text{ (mg/g)} = \frac{(C_i - C_e) * 0.025}{0.031}$$

Todos los ensayos se realizaron por duplicado. Los resultados experimentales fueron ajustados mediante la isoterma de Langmuir (Bohn et al. 1979).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Conductividad hidráulica de mezclas arcilla-arena permeadas con diferentes fluidos

La conductividad hidráulica, k (m/s), está estrechamente relacionada con las propiedades de los suelos y los fluidos permeantes. Por su parte, la permeabilidad intrínseca K (m^2), es independiente de estas variables y se asume como una propiedad del medio poroso. Es decir, si un líquido altera la permeabilidad intrínseca de un suelo, significa que la red de poros del mismo se vio afectada (Fernandez y Quigley 1988). En las arcillas esmeclíticas esta alteración está causada por el mayor o menor hinchamiento provocado por la hidratación (Montoro y Francisca 2010). Los valores de conductividad hidráulica y permeabilidad intrínseca de las mezclas arcilla-arena ensayadas se muestran en el **cuadro IV**.

La conductividad hidráulica de mezclas arcilla-arena en función del contenido de arcilla en la mezcla se muestra en la **figura 1a** y **b**. Los valores representados corresponden a la media geométrica de los duplicados. Para ambos materiales, la conductividad hidráulica disminuye a medida que el porcentaje de arcilla aumenta, lo que es esperado debido a que la hidratación de un contenido creciente de esmeclita en la mezcla produce expansión y rellena los poros que conducen el flujo en la arena (Kenney et al. 1992, Abichou et al. 2002). En ambos casos, la conductividad

CUADRO IV. CONDUCTIVIDAD HIDRÁULICA Y PERMEABILIDAD INTRÍNSECA DE MEZCLAS ARCILLA-ARENA PERMEADAS CON AGUA Y UN LIXIVIADO REAL DE RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS

Arcilla	Líquido	Arcilla (%)	Conductividad hidráulica (m/s)		Permeabilidad intrínseca (m^2)	
			Valor mínimo	Valor máximo	Valor mínimo	Valor máximo
Bentonita	Agua	9	8.39E-11	1.21E-10	1.24E-11	1.79E-11
		12	2.10E-11	2.40E-11	3.11E-12	3.56E-12
		15	1.84E-11	2.36E-11	2.73E-12	3.50E-12
	Lixiviado	9	1.05E-07	1.88E-07	1.56E-08	2.79E-08
		12	4.27E-10	7.10E-10	6.34E-11	1.05E-10
		15	5.39E-11	1.08E-10	8.00E-12	1.59E-11
Fangolita	Agua	15	1.02E-09	9.07E-08	1.51E-10	1.34E-08
		20	7.08E-10	1.48E-09	1.05E-10	2.19E-10
		30	5.80E-12	1.50E-11	8.61E-13	2.22E-12
	Lixiviado	15	2.86E-07	3.62E-06	4.24E-08	5.37E-07
		20	3.01E-07	5.33E-07	4.46E-08	7.90E-08
		30	4.80E-11	1.40E-10	7.12E-12	2.07E-11

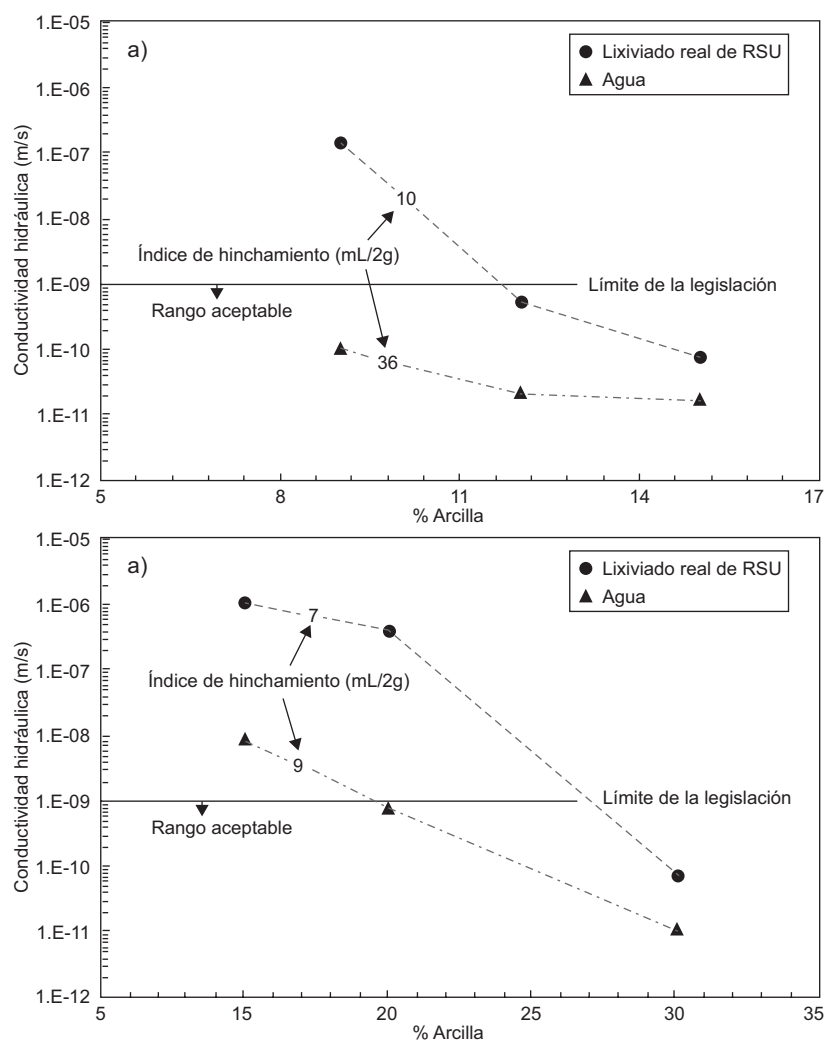


Fig. 1. Conductividad hidráulica vs. contenido de arcilla de mezclas arcilla-arena. (a) bentonita, (b) fangolita. RSU = residuos sólidos urbanos

hidráulica de las mezclas permeadas con lixiviado es mayor que la del agua, lo que evidencia una correlación negativa con el índice de hinchamiento de estos fluidos. Se observa que para cumplir con el requisito legal internacional ($k < 1 \times 10^{-9}$ m/s), el porcentaje de arcilla que se utiliza en ensayos con agua destilada debe aumentarse cuando el fluido es un lixiviado real de RSU ya que la conductividad hidráulica es entre uno y tres órdenes de magnitud mayor, dependiendo del porcentaje de arcilla en la mezcla. El incremento de la conductividad hidráulica ha sido comúnmente asociado con las propiedades del agua de los poros que contribuyen a disminuir el hinchamiento osmótico en la intercapa de las esmectitas (Shackelford et al. 2000, Jo et al. 2001, 2004, Kolstad et al. 2004). Los líquidos que suprimen el hinchamiento osmótico se caracterizan por poseer mayor fuerza iónica o mayor

concentración de cationes divalentes (Norrish 1954, Norrish y Quirk 1954, Petrov y Rowe 1997, Jo et al. 2001, Kolstad et al. 2004). El reemplazo de iones Na^+ de la intercapa de las esmectitas, por cationes de mayor carga y/o el incremento de la fuerza iónica disminuyen el espesor de la doble capa difusa, lo que promueve la floculación de las partículas y aumenta el espacio disponible para el flujo (Schmitz 2006). De acuerdo con lo expuesto, en este trabajo la elevada concentración iónica del lixiviado utilizado (**Cuadro II**) sería la responsable de producir una mayor floculación de las partículas de esmectita y consecuentemente el menor hinchamiento y mayor conductividad hidráulica en comparación con el agua. Asimismo, el contacto de la arcilla con el lixiviado produjo la desaparición de fases minerales solubles como el yeso, lo que también podría contribuir a

dicho aumento. Otros autores han encontrado que lixiviados muy ácidos o muy básicos también pueden alterar la conductividad hidráulica a través de la disolución de fases minerales de la arcilla (Jo et al. 2001). Bajo estas condiciones y teniendo en cuenta que los valores de conductividad obtenidos en el laboratorio deberían ser un orden de magnitud menor al límite estipulado por la legislación internacional (USEPA 1992, European Commission, 1999), el porcentaje de bentonita CATAE mínimo que debería utilizarse en una mezcla con este tipo de arena es de 15 %, mientras que para la fangolita NTOL asciende a 30 %. Esta diferencia de porcentajes responde a las características de textura y mineralógicas de los materiales arcillosos. La fangolita NTOL posee un hinchamiento mucho menor que la bentonita CATAE debido a la presencia de calcita en su composición

mineralógica, por lo que en mezclas con arena se necesita un mayor porcentaje de este material independientemente del fluido permeante.

Otra observación importante que surge de analizar estos datos es que los valores de conductividad hidráulica medidos con los dos fluidos se acercan cuando el porcentaje de arcilla aumenta, lo que indica que las propiedades hidráulicas de las mezclas están principalmente controladas por la cantidad de arcilla y en menor medida, por la composición química del fluido (Chalermyanont y Arrykul 2005, Benson et al. 2014).

A modo de ejemplo, en la **figura 2** se muestra la evolución en el tiempo de la conductividad hidráulica de mezclas que contienen los porcentajes más elevados de arcilla ensayados (15 % para CATAE y 30 % para NTOL), ya que fueron las pruebas de

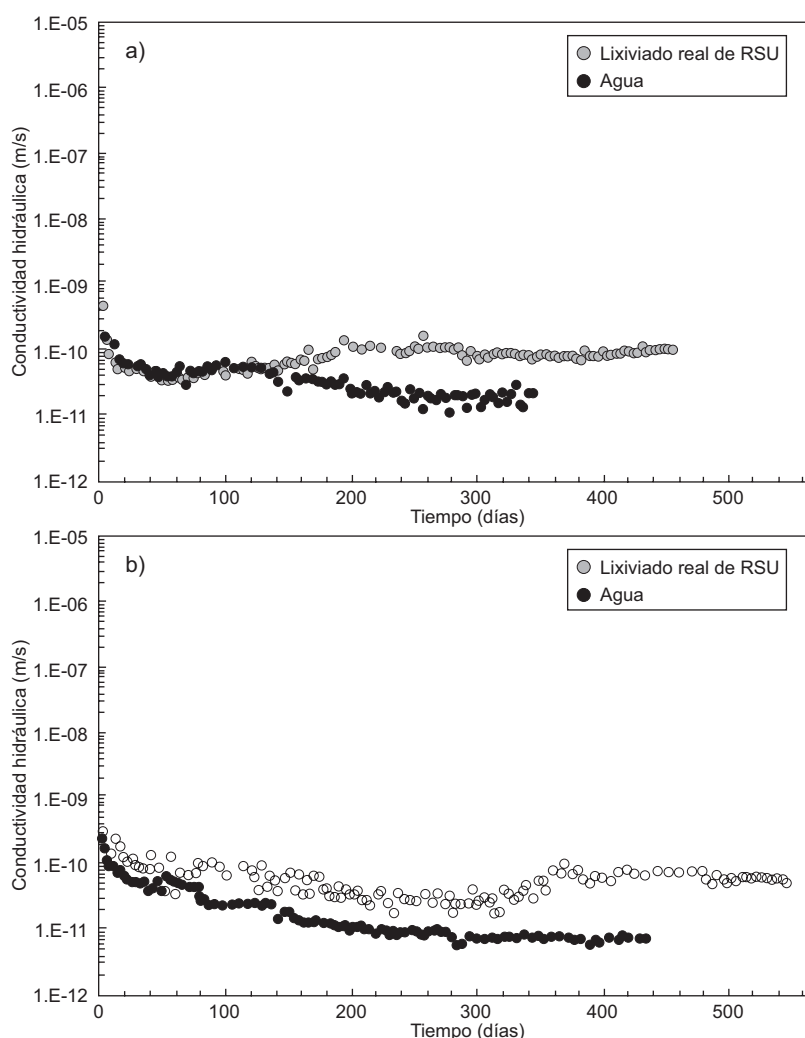


Fig. 2. Variación de la conductividad hidráulica con el tiempo. a) Mezcla con 15 % de bentonita, b) Mezcla con 30 % de fangolita. RSU = residuos sólidos urbanos

mayor duración. Para ambas muestras se puede observar que la conductividad hidráulica medida en agua disminuyó gradualmente a lo largo de todo el periodo ensayado hasta alcanzar un valor constante que correspondería a un estado de saturación total de los poros. En el caso del lixiviado, la conductividad hidráulica disminuyó en los primeros meses, pero luego aumentó gradualmente hasta alcanzar un valor final de aproximadamente un orden de magnitud mayor respecto al agua. Este incremento está vinculado a cambios en la interfase fluido-partícula, provocados por la composición del lixiviado, que conduciría a una modificación del equilibrio químico como resultado del intercambio de cationes entre la solución y la arcilla (Benson et al. 2010, Montoro y Francisca 2010). Un nuevo equilibrio químico entre la bentonita CATAE y la fangolita NTOL, con el fluido que ocupa los poros, se alcanzó luego de varios meses debido a que la presencia de múltiples iones en el lixiviado conduce a una mayor competencia entre ellos por los sitios activos de la arcilla. Razón por la cual las muestras permeadas con con este líquido tardaron más tiempo en alcanzar un valor final de conductividad hidráulica estable con respecto al agua (**Fig. 2**).

Las mezclas con 15 % de CATAE fueron permeadas con agua durante un año y con lixiviado durante un año y tres meses (**Fig. 2a**). Mientras que para 30 % de NTOL este tiempo ascendió a un año y dos meses para agua y un año y medio para lixiviado (**Fig. 2b**). El mayor tiempo de ensayo de NTOL respecto a CATAE, para los dos fluidos analizados, se atribuye a un mayor contenido de arcilla utilizado para las mezclas con esta arcilla.

La **figura 3** ilustra cómo el hinchamiento asociado con la hidratación de las arcillas esmectíticas afecta la estructura de los poros de las mezclas. Ambos especímenes fueron permeados con un lixiviado real de RSU y los dos poseen una apariencia homogénea y monolítica, con pocos poros visibles, lo que da como resultado una baja conductividad hidráulica ($\sim 8 \times 10^{-10}$ m/s).

Análisis mineralógico de las arcillas luego de estar en contacto con lixiviado de RSU

El análisis mineralógico de las arcillas luego de ser permeadas con el lixiviado real de RSU se presenta en la **figura 4**. En los difractogramas correspondientes a la bentonita CATAE se observan reflexiones que mantienen sus espaciados y su morfología, siendo la modificación más importante la desaparición del yeso (**Fig. 4a**). Teniendo en cuenta el pH del lixiviado y la alta concentración de Na^+ en el mismo, podemos decir que la ausencia de yeso en las arcillas permeadas con el

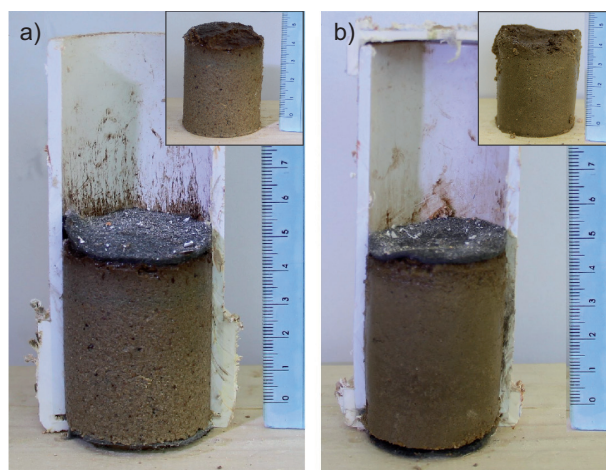


Fig. 3. Aspecto de las mezclas arcilla-arena compactadas, permeadas con un lixiviado real de residuos sólidos urbanos: a) 15 % de bentonita, b) 30 % de fangolita

lixiviado puede ser debida a la formación de especies solubles en las condiciones de alta fuerza iónica y pH.

En el difractograma correspondiente a la muestra NTOL (**Fig. 4b**) se observa un desplazamiento de la reflexión d001 del interestratificado I/S, de 15Å a 11.5Å, con una notable asimetría hacia los ángulos bajos, lo cual indicaría un desplazamiento del ion Ca^{2+} por el ion Na^+ en el espacio de intercapa de la esmectita y una distribución en su estructura probablemente desordenada. Esto puede ser atribuido a la alta concentración de Na^+ en el lixiviado, siendo el catión que predomina (**Cuadro II**). Otros autores también han observado un aumento en la proporción de este catión en suelos arcillosos luego de ser permeados con lixiviado (Aldaef y Rayhani 2014). Asimismo, en lixiviados con un elevado contenido de Na^+ el intercambio de este por iones Ca^{2+} en la estructura de la arcilla también ha sido documentado por Ruiz et al. (2012), quienes estipulan que debido a este fenómeno el impacto del lixiviado en la barrera es menos importante en el caso de utilizar esmectitas sódicas en comparación con esmectitas cálcicas.

Capacidad de retención de metales pesados por las arcillas estudiadas

En la **figura 5** y el **cuadro V** se presentan las isotermas de adsorción y los parámetros de ajuste al modelo de Langmuir, respectivamente. Las isotermas de adsorción son de tipo L, caracterizadas por una pendiente inicial que disminuye al aumentar la concentración del metal (C_e). Este tipo de isoterma indica una afinidad relativamente alta de los metales estudiados por las arcillas a concentraciones bajas (Sposito 1989).

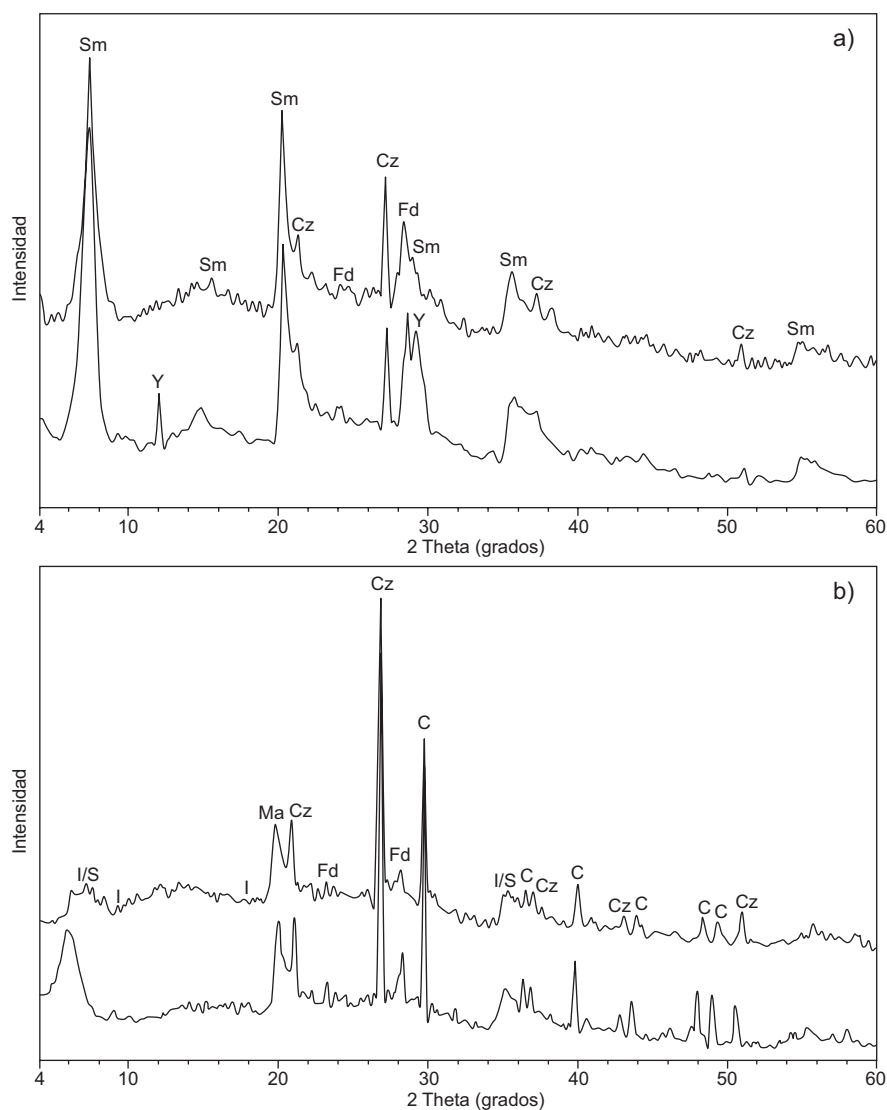


Fig. 4. Patrones de difracción de rayos X de las arcillas antes (abajo) y después (arriba) de ser permeadas con un lixiviado real de residuos sólidos urbanos: a) bentonita, b) fangolita. Sm = esmedtita, I/S = interestratificado illita/esmedtita, I = illita, Cz = cuarzo, Fd = feldespato, Y = yeso, C = calcita, Ma = minerales arcillosos

Los datos experimentales se ajustan muy bien a la Isoterma de Langmuir, principalmente para la arcilla CATAE donde se obtuvieron valores de $R^2 > 0.80$. En primer lugar, se observa que para la bentonita CATAE, la máxima capacidad de adsorción de los metales analizados fue en el orden: $\text{Zn(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Cd(II)}$, mientras que para la fangolita NTOL este orden se modifica levemente, siendo: $\text{Zn(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Cd(II)}$. En el pH analizado (5.5) el proceso de adsorción que predomina para Zn(II) , Ni(II) y Cd(II) es el intercambio iónico (Baeyens y Bradbury, 1997, Seo et al. 2008, Zazzi et al. 2012). En contraste, la retención de Cu(II) es menos dependiente de este tipo

de adsorción y más dependiente de interacciones covalentes con la estructura del mineral (McBride 1994).

La concentración de metales retenidos sobre la superficie del mineral aumenta a medida que se incrementa la concentración inicial de estos cationes en solución acuosa. Para Zn(II) y Cu(II) se alcanzan concentraciones retenidas que superan la CIC del mineral. En el caso de Ni(II) y Cd(II) , ambas arcillas poseen una capacidad de adsorción muy similar. Las dos adsorbieron cantidades por debajo de sus CIC en todo el rango de concentraciones analizado.

Tomando en cuenta las concentraciones típicas de estos metales en el lixiviado real utilizado (10 mg/L

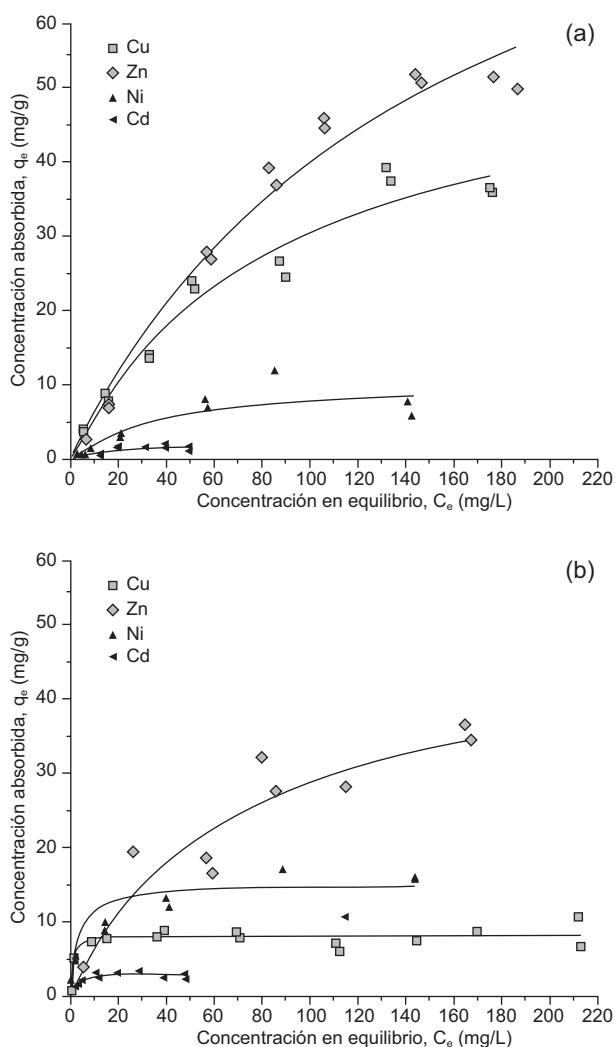


Fig. 5. Isotermas de adsorción de Cu(II), Zn(II), Ni(II) y Cd(II) sobre: a) bentonita y b) fangolita a pH 5.5. Las líneas sólidas corresponden a las isotermas de Langmuir

CUADRO V. PARÁMETROS DE ADSORCIÓN DE LANGMUIR

Arcilla	Metales pesados	K_L (L/mg)	C_s (mg/g)	R^2
Bentonita	Cu^{2+}	0.01	56.89	0.96
	Zn^{2+}	0.01	103.83	0.98
	Ni^{2+}	0.02	11.22	0.96
	Cd^{2+}	0.05	2.40	0.80
Fangolita	Cu^{2+}	1.42	8.16	0.81
	Zn^{2+}	0.01	49.59	0.94
	Ni^{2+}	0.36	15.92	0.70
	Cd^{2+}	0.45	2.78	0.65

K_L = coeficiente de adsorción de langmuir, C_s = capacidad de adsorción máxima

de Cu(II) o Zn(II), 25 mg/L de Ni(II) y 1 mg/L de Cd(II)), con los datos de las isotermas se calcularon los porcentajes retenidos a partir de estas concentraciones, sobre 0.031 g de arcilla. Se observó que CATAE retuvo 50 % de Cu(II), 33 % de Zn(II), 16 % de Ni(II) y 10 % de Cd(II), mientras que NTOL retuvo 88 % de Cu(II), 48 % de Zn(II), 38 % de Ni(II) y 45 % de Cd(II). El mayor porcentaje retenido por NTOL a bajas concentraciones está relacionado al mayor coeficiente de adsorción que posee esta arcilla (**Cuadro V**), lo que evidencia una alta afinidad por la superficie del mineral. En el caso de este material, en la fracción menor a dos micrones se encuentra también illita por lo que la presencia de esta fase podría contribuir a la mayor cantidad retenida en dichas concentraciones.

Estos resultados confirman que la capacidad de adsorción de las arcillas estudiadas podría contribuir exitosamente al retardo de la distribución de Zn(II), Cu(II), Ni(II) y Cd(II) en el ambiente mediante el uso de barreras aislantes construidas con dichas arcillas.

CONCLUSIONES

El estudio del comportamiento hidráulico de mezclas arcilla-arena con variaciones en el porcentaje de arcilla frente a un lixiviado real de RSU, arrojó como resultado que, con 15 % de bentonita CATAE y 30 % de fangolita NTOL, se alcanzan valores de conductividad hidráulica dentro de los rangos estipulados por la legislación internacional ($< 1 \times 10^{-9}$ m/s).

En relación con el agua, el lixiviado de RSU provocó un aumento de la conductividad hidráulica de entre uno y tres órdenes de magnitud, dependiendo del porcentaje de arcilla utilizado en la mezcla. A mayor porcentaje de arcilla, el efecto del lixiviado fue menor.

Los datos de adsorción ajustan bien a la isoterma de Langmuir. La máxima capacidad de adsorción de los metales analizados fue en el orden: Zn(II) > Cu(II) > Ni(II) > Cd(II) para la bentonita CATAE y Zn(II) > Ni(II) > Cu(II) > Cd(II) para la fangolita NTOL.

Los valores de adsorción y la conductividad hidráulica de la bentonita sódica comercial y la fangolita calcárea en mezclas con arena, utilizando porcentajes adecuados a sus características mineralógicas, muestran una aptitud muy buena como barreras hidráulicas y geoquímicas.

La presencia de calcita e illita posee una importante influencia en el comportamiento hidráulico y de adsorción de la fangolita NTOL, por lo que debería ser un factor a tomar en cuenta en sedimentitas que se utilicen para este fin.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Secretaría de Investigación de la Universidad Nacional del Comahue, Argentina (proyecto 04/I107) y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica Argentina (PICT 2011-1403) por proveer los fondos para llevar a cabo esta investigación.

REFERENCIAS

- Abichou T., Benson C.H. y Edil T.B. (2002). Microstructure and hydraulic conductivity of simulated sand-bentonite mixtures. *Clay Clay Miner.* 50, 537-545.
- Aldaeef A.A. y Rayhani M.T. (2014). Hydraulic performance of Compacted Clay Liners (CCLs) under combined temperature and leachate exposures. *Waste Manage.* 34, 2548-2560.
DOI: 10.1016/j.wasman.2014.08.007
- ASTM D5856-95 (2007). Standard test method for measurement of hydraulic conductivity of porous material using a rigid-wall, compaction-mold permeameter. Pensilvania, Estados Unidos, 8 pp.
- ASTM Standard D698-07 (2007). Standard test methods for laboratory compaction characteristics of soil using standard effort (12 400 ft-lbf/ft³ (600 kN-m/m³)). Pensilvania, Estados Unidos, 13 pp.
- ASTM D2487-11 (2011). Standard practice for classification of soils for engineering purposes (Unified Soil Classification System). Pensilvania, Estados Unidos, 11 pp.
- Baeyens B. y Bradbury M.H. (1997). A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite. I. Titration and sorption measurements. *J. Contam. Hydrol.* 27, 199-222.
- Basta N.T. y Tabatabai M.A. (1992). Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils. III. Competitive adsorption. *Soil Sci.* 153, 331-337.
- Benson C.H., Ören A.H. y Gates W.P. (2010). Hydraulic conductivity of two geosynthetic clay liners permeated with a hyperalkaline solution. *Geotext. Geomembranes* 28, 206-218. DOI: 10.1016/j.geotexmem.2009.10.002
- Benson C.H., Jo H.Y. y Musso T.B. (2014). Hydraulic Conductivity of Organoclay and Organoclay-Sand Mixtures to Fuels and Organic Liquids. *J. Geotech. Geoenviron. Eng.* 141, 1-11.
DOI: 10.1061/(ASCE)GT.1943-5606.0001194
- Bezzar A., Francois D. y Ghomari F. (2010). Geochemical study of clays used as barriers in landfills. *C. R. Geoscience* 342, 695-700.
DOI: 10.1016/j.crte.2010.03.008
- Bohn H., McNeal G. y O'Connor G. (1979). *Soil chemistry*. John Wiley and Sons, Nueva York, Estados Unidos, 329 pp.
- Christensen T.H., Kjeldsen P., Bjerg P.L., Jensen D.L., Christensen J.B., Baun A., Albrechtsen H.J. y Heron G. (2001). Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Appl. Geochem.* 16, 659-718.
- Chalermyanont T. y Araykul S. (2005). Compacted sand-bentonite mixtures for hydraulic containment liners. *Songklanakarin J. Sci. Technol.* 27, 313-323.
- 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.
- Das B. (2002). *Principles of geotechnical engineering*. 5 ed. Thomas Learning, Pacific Grove, California, EUA, 156 pp.
- El-Bayaa A.A., Badawy N.A. y Abd AlKhalik E. (2009). Effect of ionic strength on the adsorption of copper and chromium ions by vermiculite pure clay mineral. *J. Hazard. Mater.* 170, 1204-1209.
DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.05.100
- European Commission (1999). Council directive on the landfill of waste. Official Journal of the European Union L 182. Documento oficial. Bruselas, Bélgica, 19 pp.
- Fernández F. y Quigley R.M. (1988). Viscosity and dielectric constant controls on the hydraulic conductivity of clayey soils permeated with water-soluble organics. *Can. Geotech. J.* 25, 582-589.
- 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.
DOI: 10.1016/j.clay.2010.05.003
- Griffin R.A., Cartwright K., Shimp N.F., Steel J.D., Ruch R.R., White W.A., Hughes G.M. y Gilkeson R.J. (1976). Attenuation of pollutants in landfill leachates by clay minerals: Part 1. Column leaching and field verification. Servicio Geológico del Estado de Illinois. Nota de Geología Ambiental 78. Illinois, EUA, 79 pp.
- Harter R.D. (1992). Competitive sorption of cobalt, copper and nickel ions by calcium saturated soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56, 444-449.
DOI: 10.2136/sssaj1992.03615995005600020017x
- Jo H., Katsumi T., Benson C. y Edil T. (2001). Hydraulic Conductivity and Swelling of Non-Prehydrated GCLs Permeated with Single Species Salt Solutions. *J. of Geotech. Geoenviron. Eng.* 127, 557-567.
DOI: 10.1061/(ASCE)1090-0241(2001)127:7(557)
- Jo H., Benson C. y Edil T. (2004). Hydraulic conductivity and cation exchange in nonprehydrated and prehydrated bentonite permeated with weak inorganic salt

- solutions. *Clay Clay Miner.* 52, 661-679.
DOI: 10.1346/CCMN.2004.0520601
- Kenney T.C., van Veen W.A., Swallow M.A. y Sungaila M.A. (1992). Hydraulic conductivity of compacted bentonite-sand mixtures. *Can. Geotech. J.* 29, 364-374.
DOI: 10.1139/t92-042
- Kolstad D., Benson C. y Edil T. (2004). Hydraulic Conductivity and Swell of Non-Prehydrated GCLs Permeated with Multispecies Inorganic Solutions. *J. of Geotech. Geoenviron. Eng.* 130, 1236-1249.
DOI: 10.1061/(ASCE)1090-0241(2004)130:12(1236)
- Kolstad D., Benson C., Edil T. y Jo H. (2004). Hydraulic conductivity of a dense prehydrated GCL permeated with aggressive inorganic solutions. *Geosynth. Int.* 11, 233-240.
- Kylefors K. (2003). Evaluation of leachate composition by multivariate data analysis (MVDA). *J. Environ. Manage.* 68, 367-376.
DOI: 10.1016/S0301-4797(03)00103-8
- Musso T.B., Roehl K., Pettinari G. y Valles J. (2010). Assessment of smectite-rich 534 claystones from North-patagonia for their use as liner materials in landfills. *Appl. Clay Sci.* 48, 438-445.
DOI: 10.1016/j.clay.2010.02.001
- Musso T.B., Francisca F.M., Parolo M.E. y Roehl K.E. (2013). Potential use of calcareous mudstones in low hydraulic conductivity earthen barriers for environmental applications. *Environ. Technol.* 34, 2465-2476.
DOI: 10.1080/09593330.2013.772660
- Montoro M. A. y Francisca F. M. (2010). Soil Permeability Controlled by Particle – Fluid Interaction. *Geotech. Geol. Eng.* 28, 851-864.
DOI: 10.1007/s10706-010-9348-y
- 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.
DOI: 10.1007/s10706-010-9348-y
- Norrish K. (1954). The swelling of montmorillonites. *Discussions of the Faraday Society* 18, 120-134.
- Norrish K. y Quirk J. (1954). Crystalline swelling of montmorillonite, use of electrolytes to control swelling. *Nature* 173, 255-257.
- Petrov R.J. y Rowe R.K. (1997). Geosynthetic clay Liner compatibility by hydraulic conductivity testing factors impacting performance. *Can. Geotech. J.* 34, 863-885.
- Rao R.A.K. y Kashifuddin M. (2012). Kinetics and isotherm studies of Cd(II) adsorption from aqueous solution utilizing seeds of bottlebrush plant (*Callistemon chisholmii*). *Appl. Water Sci.* 4, 371-383.
DOI: 10.1007/s13201-014-0153-2
- Rosin-Paumier S. y Touze-Foltz N. (2012). Hydraulic and chemical evolution of GCLs during filter press and oedopermeametric tests performed with real leachate. *Geotext. Geomembranes* 33, 15-24.
DOI: 10.1016/j.geotextmem.2012.02.002
- Ruiz A., Fernández R., Sánchez Jiménez N., Rodríguez Rastrero M., Regadio M., Soto I. y Cuevas J. (2012). Improvement of attenuation functions of a clayey sandstone for landfill leachate containment by bentonite addition. *Sci. Total Environ.* 419, 81-89.
DOI: 10.1016/j.scitotenv.2011.11.054
- Seo D.C., Yu K. y DeLaune R. (2008). Comparison of monometal and multimetal adsorption in Mississippi River alluvial wetland sediment: Batch and column experiments. *Chemosphere* 73, 1757-1764.
DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.09.003
- Shackelford C., Benson C., Katsumi T., Edil T. y Lin L. (2000). Evaluating the hydraulic conductivity of GCLs permeated with non-standard liquids. *Geotext. Geomembranes* 18, 133-161.
- Schmitz R. (2006). Can the diffuse double layer theory describe changes in hydraulic conductivity of compacted clays?. *Geotech. Geol. Eng.* 24, 1835-1844.
DOI: 10.1007/s10706-005-3365-2
- 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.
- Zazzi A., Jakobsson A.M. y Wold S. (2012). Ni(II) sorption on natural chlorite. *Appl. Geochem.* 27, 1189-1193.
DOI: 10.1016/j.apgeochem.2012.03.001
- Zhu B. y Alva A.K. (1993). Differential adsorption of trace metals by soils as influenced by exchangeable cations and ionic strength. *Soil Sci.* 155, 61-66.