El Papel de los Minerales Accesorios en la Difusión de Lixiviados Orgánicos en Arcillas

/ ISABEL S. DE SOTO GARCÍA (1*), ANA I. RUIZ GARCÍA (1), CARLOS AYORA IBAÑEZ (2), ROSARIO GARCÍA GIMÉNEZ (1), MERCEDES REGADÍO GARCÍA (1), JAIME CUEVAS RODRIGUEZ (1)

(1) Departamento Geología y Geoquímica. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid. Campus de Cantoblanco. 28049 Madrid (2) Instituto de Diagnostico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA). CSIC. C/Jordi Girona 18. 08034 Barcelona

INTRODUCCIÓN.

Los vertederos de residuos urbanos son instalaciones de almacenamiento de residuos muy sofisticadas, cuya función es el aislamiento de los residuos, la prevención del flujo de contaminantes y la reducción de su peligrosidad mediante procesos de atenuación natural (Committee to Assess the Performance of Engineered Barriers, 2007).

Con el fin de predecir el comportamiento de barreras arcillosas para el aislamiento de contaminantes a largo plazo, se hace necesario el diseño de experimentos de difusión de solutos a escala de laboratorio y modelos numéricos que permitan simular el comportamiento de los solutos a través de las barreras arcillosas.

MATERIALES Y MÉTODOS.

Se han realizado ensayos a escala de laboratorio con dos arcillas procedentes de yacimientos españoles (Bailén y El Papiol) (Tablas 1 y 2). Dichos ensayos consisten en poner en contacto un lixiviado sintético (compuesto por NH₄Cl (0.25M), NaCH₃COO (0.15 M) y NaHCO₃ (0.1 M) a un pH de 7.8) y agua destilada con arcillas compactadas a la densidad Próctor (Cuevas *y col.*, 2010; de Soto, 2010) (Fig. 1). La duración de este experimento es de 4 meses para el ensayo de larga duración (LD) y 2 semanas para el ensayo de corta duración (CD).



fig 1. Esquema del ensayo de difusión a escala de laboratorio.

Una vez transcurrido este tiempo, se procedió al desmantelamiento de la celda y a la caracterización de las muestras de arcilla compactadas, desde un punto de vista mineralógico, químico y físico siguiendo los procedimientos habituales.

MODELO GEOQUÍMICO.

La construcción de un modelo numérico capaz de reproducir los datos analíticos obtenidos en el laboratorio se llevó a cabo con el código geoquímico Retraso (Saaltink *y col.,* 2004). Este programa es capaz de simular procesos termohidro-mecánicos, transporte de solutos y reacciones químicas.

Se ha construido un modelo formado por 15 celdas (1 celda de agua, 2 celdas

Arcillas		Filosi	licatos	;	Cuarzo	f-Na	f-K	Calcita	Dolomita	Otros
	Т	С	I	Es						
Bailén	52	7	33	12	30	1	<1	11	5	P: 1
El Papiol	58	-	33	16	30	1	1	6	2	H: 2 Cl: 9

labla 1. Analisis semicuantitativo de las muestras arcillosas. 1: cantidad total de filosilicatos, C: caolinita 1: ilita,f-K: feldespato potásico, f-Na: feldespato sódico, H: hematites, P: pirita, Cl: Clorita.

de filtros porosos de teflón, 1 celda de lixiviado y 11 celdas de arcilla) con volúmenes proporcionales а los utilizados en el experimento. La arcilla se ha representado como un material compuesto por el agua de poro en equilibrio con minerales solubles (calcita, dolomita y yeso). En la base de datos del programa se han introducido las constantes de intercambio catiónico calculadas a partir de los datos iniciales de la arcilla y una tasa de sulfatoreducción obtenida de bibliografía (Rolle y col., 2008). Las disoluciones de contorno utilizadas presentan la misma composición química que el lixiviado sintético y el agua destilada.

RESULTADOS.

Desde un punto de vista mineralógico, se ha observado una significativa precipitación de calcita en la sección cercana al contacto con el lixiviado sintético, siendo este proceso más importante en la arcilla de Bailén que en la arcilla de El Papiol.

La interacción de los solutos de lixiviado con la arcilla se caracteriza por la entrada de amonio y sodio (procedentes del lixiviado sintético) en el compleio de cambio de la arcilla asociada con la salida de calcio (principalmente), magnesio y potasio del mismo. Las concentraciones de cloruro en el agua de poro de las arcillas ensayadas son mayores después del ensayo de difusión de larga duración que después del ensayo de difusión de corta duración. En el primer caso los perfiles de del concentración anión son homogéneos para ambas arcillas, sin embargo, en el caso de los ensayos de corta duración, se detecta una mayor concentración de cloruro en el contacto arcilla-lixiviado que en el contacto opuesto (Figs. 2 y 3).

En contraste con el cloruro, la arcilla con

key words: Compacted clays, Diffusion, Leachate, Retraso

Arcillas	Na⁺	K ⁺	NH4 ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cŀ	SO 4 ²⁻	HCO32-	лH	XNa	ХК	XNH ₄	X ₂ Ca	X₂Mg	CIC
	mmol/kg _w							pri	cmol(+)/kg						
Bailén	10.2	8.8	1.7	16.2	12.4	12.5	27.9	1.8	7.5	0.4	0.9	n.d.	8.0	4.2	13.2
El Papiol	5.3	0.3	0.2	1.6	1.4	3.7	2.9	0.4	7.2	0.9	0.9	n.d.	7.7	5.8	15.3

Tabla 2. Composición inicial del agua de poro de las arcillas (mol/kg_w), composición del complejo de cambio (cmol(+)/kg y capacidad de intercambio catiónico (cmol(+)/kg). n.d.: no detectado.

altos contenidos iniciales de sulfato en el agua de poro (Bailén) presenta valores más bajos de este anión después del ensayo de difusión que puede inicialmente. hecho que asociarse a dos factores: la difusión hacia el tanque del lixiviado y agua o también la intervención de procesos de sulfato reducción. Este último proceso, además de reducir la concentración de sulfato en el agua de poro, provoca la oxidación de la materia orgánica del lixiviado sintético (acetato) y un aumento de carbonato en el agua de poro.

Ajustando los perfiles de cloruro, se han obtenidos los coeficientes de difusión aparentes (D_e) de solutos a través de las arcillas compactada después de los dos ensayos de difusión (LD y CD). Para la arcilla de Bailén, se han obtenido dos coeficientes de difusión (De = $9 \cdot 10^{-11}$ m²/s en el contacto arcilla-agua y De = $1.5 \cdot 10^{-11}$ m²/s en el contacto arcillalixiviado) (Fig. 2). Este hecho está relacionado con un descenso de la porosidad en el contacto con el lixiviado debido a la precipitación de calcita.



fig 2. Comparación del cloruro del agua de poro de la arcilla de Bailén experimentales y de la simulación después de los ensayos de difusión.

El cloruro del agua de poro de la arcilla de El Papiol después de los ensayos de difusión se ha simulado con un coeficiente de difusión de un orden de magnitud mayor que los coeficientes de difusión calculados para la otra arcilla (De = $2 \cdot 10^{-10}$ m²/s) (Fig. 3).

Se han calculado las constantes de intercambio catiónico a partir de los

datos iniciales de cationes en el complejo de cambio y los cationes del agua de poro (estos últimos extraídos por squeezing) (Tabla 2). Las constantes de intercambio catiónico calculadas han permitido la simulación del complejo de cambio para las dos arcillas ensayadas (Figs. 4 y 5).



fig 3. Comparación del cloruro del agua de poro de la arcilla de El Papiol experimentales y de la simulación después de los ensayos de difusión.



fig 4. Comparación del complejo de cambio de la arcilla de Bailén experimentales y de la simulación después del ensayo de difusión de corta duración.



fig 5. Comparación del complejo de cambio de la arcilla de El Papiol experimentales y de la simulación después del ensayo de difusión de corta duración.

Por último, en el caso de Bailén se ha incorporado en el modelo la sulfatoreducción, utilizado una tasa de $2.5 \cdot 10^{-5}$ s⁻¹ de acuerdo con Rolle *y col.*, 2008. Se ha comprobado mediante distintas simulaciones que los procesos de sulfato-reducción acoplados con la oxidación del acetato del lixiviado, contribuyen al aumento de carbonatos y la disminución de la concentración de sulfato en el agua de poro de la arcilla.

La incorporación de este proceso explica mejor esta disminución frente a los cálculos que incorporan exclusivamente procesos de difusión. De acuerdo con los modelos de Bailén, la cantidad de calcita precipitada en la sección cercana al lixiviado del ensayo de larga duración es de 50 mol calcita/m3 roca para el modelo sin sulfato reducción y 180 mol calcita/ m³ roca para el modelo con sulfato-reducción, siendo este último valor cercano valores а los experimentales.

REFERENCIAS.

- Committee to Assess the Performance of Engineered Barriers (2007): Assessment of the Performance of Engineered Waste Containment Barriers. The National Academies Press. Washington D.C., 135 pp.
- Cuevas, J., Ruiz, A.I., de Soto, I.S., Sevilla, M.T., Procopio, J.R., Da Silva, P., Gismera, M.J., Regadio, M., Sánchez Jiménez, N., Rodríguez Rastrero, M., Leguey, S. (2011): The performance of natural clay as a barrier to the diffusion of municipal solid waste landfill leachates. J. Environ. Manage. En Prensa.
- De Soto, I. S. (2010): Ensayos a escala de laboratorio de la interacción de lixiviados modelo con arcillas naturales. Macla, 12, 76-77.
- Rolle, M., Prabhakar, C., Rajandrea, S., Di Molfetta, A. (2008): A kinetic approach for simulating redox-controlled fringe and core biodegradation processes in groundwater: model development and application to a landfill site in Piedmont, Italy. Hydrol. Process., 22, 4905-4921.
- Saaltink M.W., Batlle F., Ayora C., Carrera J., Olivella S. (2004): RETRASO, a code for modeling reactive transport in saturated and unsaturated porous media. Geol. Acta, 2(3), 235-251.