

Universidad Nacional del Comahue

Facultad de Ingeniería



Proyecto Integrador Profesional de la carrera Ingeniería Química

“Adsorción de Cu(II) y Zn(II) sobre materiales arcillosos utilizados en sistemas de contención de residuos sólidos urbanos”

Tesista: Valeria Noemí Giuliano

Legajo: 95962

Directora: Dra. Telma Belén Musso

Co-Director: Dr. Luciano Carlos

Neuquén, Argentina - Año 2020

Agradecimientos:

En primer lugar quiero agradecer a Dios, por colocar en mi camino a las personas adecuadas, por ser mi fuente de fortaleza, cuando todo lo demás se acaba.

A mi familia. A mis padres y hermanos que me han acompañado, han confiado en mi y me han animado a continuar en todo momento. A todos ustedes que han hecho un gran esfuerzo por mi ¡¡¡muchas gracias!!!

A mis compañeros y también amigos de la facultad, con los cuales compartimos aprendizajes, viajes, horas de estudio, anécdotas y comidas variadas. Gracias a los que me han acompañado en el principio. A mis amigos de la biblio, a mis compañeros de tutorías, a mis amigas y amigos de básquet y muy especialmente a quienes me han apoyado en el final, dando el empujón que falta.

Agradezco a mis directores de tesis, Dra Telma Musso y Dr Luciano Carlos, por darme la oportunidad de realizar el siguiente trabajo, por su paciencia al enseñarme. Especialmente a la Dra Telma Musso, con quien compartí el minuto a minuto 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 y sobre todo a las doctoras Gisela Pettinari y Agnes Impiccini, por su ayuda, consejo y por su gran calidez.

Finalmente y no menos importante, mi infinito agradecimiento a la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional del Comahue, por permitirme estudiar en sus aulas, por enseñarme el valor de la educación pública de calidad, por transmitirme identidad y pertenencia y por brindarme todos los recursos para mi desarrollo como estudiante y como futuro profesional. Gracias a los profesores cuyas palabras y pasión por la profesión quedarán por siempre en mi memoria.

Resumen

El objetivo del presente estudio fue evaluar la capacidad de retención de algunos metales pesados frecuentemente encontrados en lixiviados de residuos sólidos urbanos (RSU) por parte de la fracción total de dos materiales arcillosos naturales regionales, así como la evaluación del efecto de la presencia de compuestos orgánicos en dicha adsorción, con el fin de ampliar al conocimiento sobre el sistema relacionado al real funcionamiento de una barrera aislante de RSU. Para ello, se seleccionaron una bentonita comercial (CATAE) y una fangolita calcárea (NTOL), cuyas propiedades hidráulicas son adecuadas para su utilización como barreras aislantes de RSU. La capacidad máxima de adsorción, así como la determinación de los tiempos de equilibrio y el efecto de la presencia de compuestos orgánicos fue evaluada mediante ensayos *batch* a condiciones de pH, fuerza iónica y temperatura constantes. Los ensayos cinéticos mostraron que la fracción total de NTOL presentó mayor velocidad de adsorción de Cu(II) con respecto a la bentonita CATAE. Mientras que en el caso del Zn(II), no hubo diferencias significativas en la velocidad de adsorción por parte de las dos arcillas. La mayoría de estos ensayos ajustaron a una cinética de pseudo-segundo orden. Las isothermas de adsorción ajustaron correctamente a los modelos de Langmuir y Freundlich. Si bien el modelo de Langmuir predijo que la capacidad máxima de adsorción ($Q_{\text{máx}}$) de Zn(II) es mayor que la de Cu(II) para ambas arcillas, en el rango de concentraciones analizadas CATAE adsorbió más Zn(II) que Cu(II) mientras que en NTOL ocurrió lo contrario. La capacidad máxima de adsorción de Cu(II) y Zn(II) de la fracción total de NTOL, fue muy superior a la que presenta la fracción total de CATAE. Esto se atribuye a la presencia de calcita en este material que promueve reacciones de coprecipitación superficial de los metales mediante la formación de ZnCO_3 y CuCO_3 sobre su superficie. La presencia de ácido húmico aumento la remoción de Cu(II) en todos los casos excepto en la fracción total de NTOL. El fenol no afectó significativamente la adsorción sobre la fracción total de ninguna arcilla mientras que los ensayos con el surfactante aniónico mostraron una disminución en la adsorción de Cu(II) solo para la fracción total de NTOL. La capacidad máxima de adsorción ($Q_{\text{máx}}$) de Cu(II) y Zn(II) por parte de la fracción total de NTOL es significativamente superior a la de varias bentonitas y otros materiales calcáreos, y es máxima en ausencia de compuestos orgánicos. Por lo tanto, los resultados obtenidos son de fundamental importancia a la hora de considerar este geomaterial de bajo costo para aplicaciones ambientales.

Palabras Claves: Adsorción, Arcillas, Metales Pesados, Compuestos Orgánicos, RSU.

Abstract

The objective of the present study was to evaluate the retention capacity of some heavy metals frequently found in urban solid waste leachates (USW) by the total fraction of two regional natural clay materials as they would be used in the barrier, as well as the evaluation of the effect of the presence of organic compounds in the adsorption, in order to extend the knowledge about the system, related to the real working of an USW isolating clay barrier. For this, a commercial bentonite (CATAE) and a calcareous mudstone (NTOL) were selected, whose hydraulic properties are suitable for use as USW clay barriers. The maximum adsorption capacity, as well as the determination of equilibrium times and the effect of the presence of organic compounds was evaluated by batch tests at constant pH, ionic strength and temperature conditions. The kinetics tests showed that the total fraction of NTOL presented a higher rate of Cu(II) adsorption with respect to the CATAE bentonite. While in the case of Zn(II) there were not significant differences in the rate of adsorption by the two clays. Most of these tests adjusted to pseudo-second order kinetics. The adsorption isotherms adjusted correctly to the Langmuir and Freundlich models. In both clays, the maximum adsorption capacity ($Q_{\text{máx}}$) of the total fraction was greater for Zn(II) than for Cu(II), however, in the analyzed concentrations NTOL Cu(II) adsorption was greater than Zn(II). Maximum adsorption capacity of NTOL was greater than CATAE for both metals. The presence of calcite would be responsible of this through superficial co-precipitation reactions of the metals, with formation of ZnCO_3 and CuCO_3 . The presence of humic acids increased the removal of Cu^{2+} in all the cases except for the total fraction of NTOL. Phenol did not affect significantly the adsorption on the total fraction of any clay, while test with the anionic surfactant showed a strong decrease in the Cu(II) adsorption only for the total NTOL fraction. The maximum adsorption capacity ($Q_{\text{máx}}$) of Cu(II) and Zn(II) by the total NTOL fraction is significantly higher than other bentonites and calcareous materials and it is maximum in the absence of organic compounds. Therefore, the obtained results are very important to considerer the calcareous mudstone NTOL as a novel low cost material to be used in environmental applications.

Keywords: Adsorption, Clays, Heavy Metals, Organic Compounds, USW.

Índice de Contenidos

I. INTRODUCCIÓN.....	1
Objetivo general.....	1
Objetivos específicos	1
Fundamentación.....	1
II. ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO	3
2.1 La generación de residuos como problemática y desafío actual	3
2.2 Situación Nacional y Regional.....	4
2.3 Materiales arcillosos como barreras aislantes de rellenos sanitarios.	6
2.4 Metales pesados en lixiviados de residuos sólidos urbanos.....	9
2.5 Compuestos orgánicos en lixiviados de RSU	11
2.5.1 Ácidos Húmicos en RSU	12
2.5.2 Fenoles en RSU.....	13
2.5.3 Surfactantes en RSU	14
III. MATERIALES ARCILLOSOS: PROPIEDADES, ESTRUCTURA Y CLASIFICACIÓN	15
3.1 Estructura y clasificación.....	15
3.2 Origen de las cargas superficiales en las arcillas	18
3.3 Mecanismos de neutralización de cargas	20
3.4 Reactividad de la superficie de los minerales arcillosos.....	22
IV. QUÍMICA DE LA INTERFASE SÓLIDO LÍQUIDO	25
4.1 Sistemas coloidales	25
4.1.1 Clasificación.	25
4.1.2 Interacciones coloidales	26
4.2 Fenómenos interfaciales y adsorción	30
4.2.1 Modelos cinéticos	33
4.2.2 Isotermas de adsorción.....	35
4.3 Química de la interfase calcita-H ₂ O.....	40
V. SECCIÓN EXPERIMENTAL	45
5.1 Materiales.....	45
5.1.1 Materiales adsorbentes	45
5.1.2 Reactivos.....	46
5.2 Metodología.....	47
5.2.1 Experimentos cinéticos para la adsorción de Cu(II) y Zn(II).....	48

5.2.2 Isotermas de adsorción de Cu(II) y Zn(II)	50
5.2.3 Efecto de la presencia de compuestos orgánicos en la adsorción de Cu (II)	51
5.2.3.1 Separación de fracción menor a dos micrones	52
5.2.3.2 Caracterización de los complejos de Cu-Arcilla-Ácido Húmico por UV-Visible	53
VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	53
6.1 Cinética de adsorción de Cu(II) y Zn(II).....	53
6.2 Isotermas de adsorción de Cu(II) y Zn(II)	60
6.2.1 Isotermas de adsorción de Cu(II) y Zn(II) sobre la fracción total de las arcillas	60
6.2.2 Comparación con fracción menor a dos micrones	74
6.3 Efecto de la presencia de compuestos orgánicos en la adsorción de Cu(II)	81
6.3.1 Efecto del agregado de Ácidos Húmicos tipo Leonardite.....	81
6.3.2 Efecto del agregado de Surfactantes Aniónicos: Dodecibencenosulfonato de Sodio (LAS)....	85
6.3.3 Efecto del agregado de Fenol.....	87
6.4 Aplicación práctica	88
6.4.1 Utilización de las arcillas como agentes de retención de los metales en barreras de contención de RSU.....	88
6.4.2 Potenciales aplicaciones.....	92
VII. CONCLUSIONES.....	93
VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97

I. INTRODUCCIÓN

Objetivo general

Determinar la capacidad de retención de metales pesados, en medios acuosos, de diferentes fracciones granulométricas de materiales arcillosos de la cuenca Neuquina, que son aptos para ser usados como barreras aislantes de lixiviados de RSU, y evaluar la influencia de algunos compuestos orgánicos en dicha retención.

Objetivos específicos

- Evaluar el efecto del tiempo de contacto (cinética de adsorción) en la adsorción de cobre y zinc sobre la fracción total de una bentonita y una fangolita calcárea.
- Determinar la capacidad de retención de cobre y zinc en condiciones de equilibrio, por parte de la fracción total de una bentonita sódica y de una fangolita calcárea mediante ensayos de adsorción en *batch* a partir de soluciones monometálicas con condiciones de pH y fuerza iónica similares a las encontradas en los lixiviados de RSU.
- Evaluar el efecto de la presencia de compuestos orgánicos de diferente peso molecular, en solución en la adsorción de cobre a través de ensayos de adsorción en *batch* que incluyan el agregado de sustancias húmicas, fenoles y surfactantes aniónicos en diferentes concentraciones.

Fundamentación

La principal preocupación en los rellenos sanitarios es la posible migración de lixiviado y eventual contaminación del suelo y agua subterránea. Metales pesados como el Cu(II) y el Zn(II) constituyen un grupo contaminante considerado como perjudicial para la salud humana y son frecuentemente encontrados en diferentes tipos de residuos y lixiviados de rellenos sanitarios (Christensen *et al.* 2001, Kylefors 2003). La migración de estos lixiviados se controla interponiendo un sistema de barreras que consiste en una barrera hidráulica (de material polimérico) y una barrera geológica compuesta por capas de arcilla compactadas que poseen una baja conductividad hidráulica y alta capacidad de retención de contaminantes (barreras reactivas-pasivas). La utilización de barreras constituidas por arcillas reactivas, como las esmectitas, le confieren al sistema no solo aptitudes físicas como aislantes del flujo, sino que también las

transforma en barreras geoquímicas que evitan la propagación de contaminantes peligrosos como los metales pesados al medio ambiente circundante. En particular, las esmectitas poseen una alta capacidad de adsorción de metales pesados debido a su elevada superficie específica y su alto número de sitios reactivos con carga negativa (Roehl y Czurda, 1998; Leroy *et al.*, 2006, Ijagbemi *et al.*, 2009).

La adsorción de iones metálicos a partir de soluciones acuosas, está influenciada por el pH y la fuerza iónica del medio, pero también por la presencia de otros componentes que pueden potenciarla o limitarla (El-Bayaa *et al.*, 2009). La interacción entre contaminantes de diversas propiedades fisicoquímicas y los minerales arcillosos, requiere de mayor investigación. En el contexto de contaminación con lixiviados de RSU, son de particular importancia la presencia de compuestos orgánicos como ácidos húmicos, fenoles y surfactantes, algunos de los cuales se pueden encontrar en altas concentraciones. Por ejemplo, se han reportado concentraciones de fenol de 26 mg/L y entre 63 a 620 mg/L (Francisca y Glatstein, 2010, Abouri *et al.* 2016) y de surfactante entre 60 y 620 mg/L en los lixiviados de RSU. Los compuestos orgánicos son productos mayoritarios en los rellenos sanitarios y su tipo y concentración depende no solo de la materia que ingresa originalmente al relleno sino también de la edad del mismo. En general, compuestos orgánicos como los ácidos húmicos, afectan la reactividad de los sitios de adsorción de la arcilla (Zhang *et al.*, 2015; Wu *et al.*, 2015), pudiendo influir de esta forma en el transporte de metales pesados a través de la barrera aislante de RSU.

En los alrededores de la ciudad de Neuquén existen numerosos afloramientos de arcillas esmectíticas Cretácico-Terciarias con probadas aptitudes hidráulicas para ser usadas como barreras aislantes de residuos en mezclas con arenas (Musso *et al.*, 2010, 2012, 2013). Estudios realizados sobre la fracción menor a dos micrones de estas arcillas, demostraron además que poseen una alta capacidad de adsorción de Cu(II) y Zn(II) a partir de soluciones acuosas monometálicas (Musso *et al.*, 2014, Musso *et al.* 2017), sin embargo no se cuenta con datos de la capacidad de adsorción del material total (minerales arcillosos + minerales no arcillosos) que es la condición natural de extracción, en cantera y por lo tanto económicamente viable a los fines de la aplicación deseada. Por otro lado, los estudios de adsorción sobre arcillas generalmente se refieren a la capacidad de adsorción en sistemas simples (para un solo contaminante orgánico o

inorgánico). Sin embargo, los lixiviados de RSU usualmente están constituidos por ambos componentes, los cuales compiten por los sitios de adsorción (Wu *et al.*, 2002, Wu *et al.*, 2011).

De esta manera, en el presente trabajo se intenta realizar un aporte al estudio de la capacidad de adsorción de metales pesados sobre los materiales arcillosos regionales tal como serían usados en la barrera, así como la evaluación del efecto de la presencia de compuestos orgánicos en dicha adsorción, con el fin de evaluar los aspectos que determinan la retención de metales en un sistema real de aplicación de una barrera geológica aislante de RSU.

II. ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO

2.1 La generación de residuos como problemática y desafío actual

Las dificultades relacionadas con el manejo de desechos sólidos en la sociedad actual son complejas debido al volumen y naturaleza heterogénea de los mismos; por otro lado el desarrollo y crecimiento irregular de las grandes urbes, los factores económicos, los impactos de las nuevas tecnologías, entre otros factores, contribuyen a complejizar aún más un esquema de tratamiento que sea eficiente.

Según el Informe del estado del ambiente, publicado en 2017 por la Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación, quedó de manifiesto que en el contexto internacional, la generación de residuos asciende a 1900 millones de toneladas anuales, de las cuales el 70% acaba en basurales, el 19 % se recicla y el 11% se envía a plantas de recuperación de energía. En este sentido China encabeza la lista al ser el país con mayor generación anual de residuos (300.000 toneladas por año). En cuanto a la generación anual de residuos per cápita, el país que presenta mayor índice es Bahrein (isla ubicada en el Golfo Pérsico) con 900 kg/habitante. Por otro lado, en 2014 para los países miembros de la Unión Europea, se observó que el 3,8% del total de los residuos generados (aproximadamente 95 millones de toneladas) eran descriptos como residuos peligrosos (dentro de esta categoría están aquellos compuestos químicos que por su naturaleza o potencial impacto afectan negativamente al ambiente). De estos últimos aproximadamente 75 millones de toneladas fueron sometidas a algún tipo de tratamiento, dentro de los que se incluyen recuperación de energía, incineración con recuperación y vertederos.

2.2 Situación Nacional y Regional.

En Argentina, el marco normativo para el manejo y manipulación de residuos sólidos urbanos (RSU) lo delimita la ley Nacional N° 25.916/04 de Gestión de Residuos Domiciliarios. En ella se define a un RSU como “*aquellos elementos generados por procesos de consumo en el ámbito residencial, urbano, comercial, sanitario o industrial, que luego de su uso son desechados y/o abandonados*”. Además, determina diferentes categorías de residuos, cada una de las cuales tiene su normativa específica (los casos particulares de los residuos peligrosos están regulados por la ley Nacional 24.051/92 y su respectivo decreto 831/93). En la provincia de Neuquén, la ley provincial 2648/09 establece los principios básicos y lineamientos para la gestión integral de los residuos sólidos urbanos.

En cuanto a la generación, en 2015 se estableció un promedio de 1,02 kg per cápita por día, valor que se ha mantenido en los últimos años. Debe destacarse que en estas estadísticas, la Ciudad Autónoma de Buenos Aires supera ampliamente el valor anterior llegando a una generación de 1,9 kg/hab/día. En el ámbito regional, las provincias de Río Negro y Neuquén presentan una generación per cápita de 0,76 kg/día y 0,83 kg/día respectivamente (**Tabla 2.2-0**). En cuanto a la composición de estos residuos, los porcentajes que se mantienen hace varios años indican que un 40% del total de residuos generados corresponde a material orgánico y alrededor de un 2% a metales (**Figura. 2.2-0**).

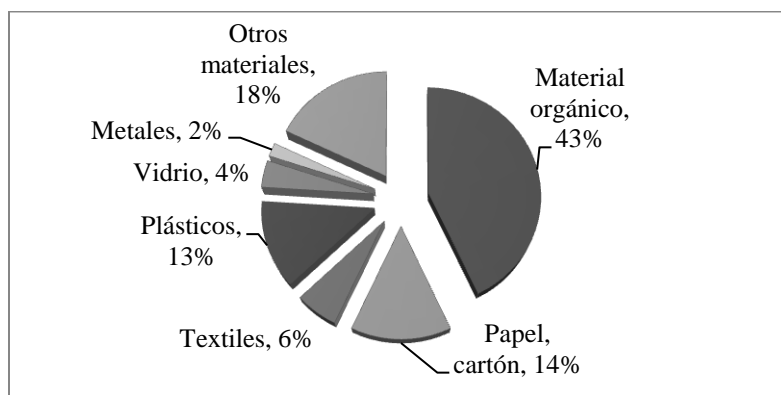


Figura. 2.2-0: Distribución de los RSU por categorías. (Fuente: Informe del estado del Ambiente, Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación, 2018)

Tabla 2.2-0: Generación diaria de RSU per cápita por provincias. (Fuente: Informe del estado del ambiente, Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación, 2018)

Jurisdicción	Generación per cápita (Kg/hab/día)
Ciudad autónoma de Buenos Aires	1.9
Buenos Aires	1.18
Catamarca	0.56
Cordoba	1.06
Corrientes	0.76
Chaco	0.32
Chubut	0.82
Entre Rios	0.79
Formosa	0.58
Jujuy	0.74
La Pampa	0.89
La Rioja	0.71
Mendoza	0.91
Misiones	0.51
Neuquén	0.83
Rio Negro	0.76
Salta	0.77
San Juan	0.89
San Luis	0.77
Santa Cruz	0.64
Santa Fe	1.04
Santiago del Estero	0.69
Tierra del Fuego	0.6
Tucuman	0.73

La disposición final de los RSU evidencia graves problemas ambientales en Argentina, ya que se estima que aproximadamente el 37% de la población en el país no está cubierta por un servicio de disposición final adecuado de sus residuos. En la **Figura 2.2-1** se presentan los porcentajes de la población con cobertura de disposición final de relleno sanitario por provincia. Como puede observarse en el ámbito regional, la provincia de Río Negro tiene uno de los porcentajes más bajos del país (alrededor del 20%) en tanto que la provincia de Neuquén tiene un mejor desarrollo en este aspecto (76%).

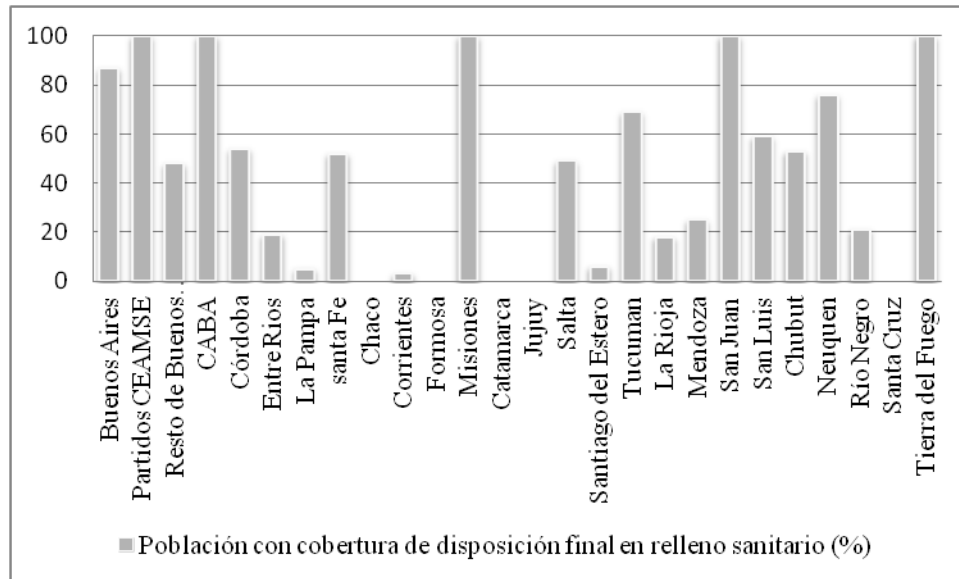


Figura. 2.2-1: Porcentaje de la población con cobertura de disposición final en relleno sanitario por provincia. (Fuente: Ministerio de Ambiente y Desarrollo sustentable de la Nación, 2016)

2.3 Materiales arcillosos como barreras aislantes de rellenos sanitarios.

Los rellenos sanitarios constituyen uno de los métodos más comunes de disposición final de residuos sólidos en todo el mundo (Turan *et al.*, 2013). Un relleno sanitario es en sí mismo una instalación ingenieril, diseñada y operada para **minimizar** los impactos ambientales y sobre la salud pública (González, 2010). Consiste en una excavación que se hace en el terreno, donde los residuos son enterrados, y su localización no es arbitraria, de hecho es uno de los factores más difíciles de determinar. Para su emplazamiento deben analizarse las características topográficas del lugar, las condiciones hidrológicas y geológicas de la zona como así también las condiciones ambientales y la distancia de transporte, área disponible, entre otras variables.

En primer lugar, deben identificarse las partes esenciales que conforman un módulo en un relleno sanitario. Como se visualiza en la **Figura 2.3-0** el sistema consta de una depresión en el suelo sobre la cual los RSU se depositan y luego compactan.

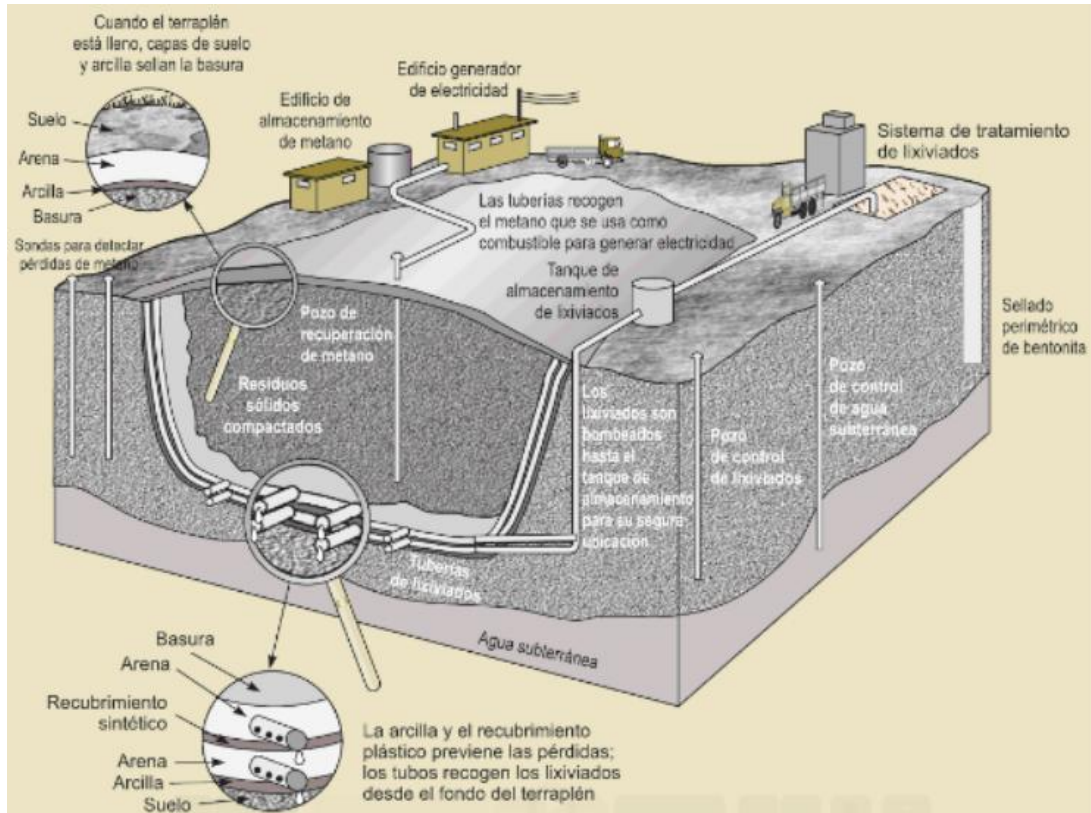


Figura.2.3-0: Esquema representativo de una estación de tratamiento de RSU. En el corte se observan los conductos de acumulación de lixiviados para posterior tratamiento. (Fuente: "Mineralogía Aplicada: Salud y Medio Ambiente" Pozo et al., 2008)

Por los procesos inherentes de descomposición del mismo, se generan lixiviados y gases que en su gran mayoría están compuestos por metano. Un lixiviado es un líquido que se filtra a través de los residuos sólidos y que extrae materiales disueltos o en suspensión. Este líquido en general ingresa al relleno por fuentes externas como pueden ser superficies de drenaje (por ejemplo agua de lluvia) pero también es posible que se genere en el interior del relleno como resultado de la descomposición de la materia orgánica. De manera habitual, cuando el agua percola a través de los residuos sólidos, tanto los constituyentes orgánicos como inorgánicos, conforman una solución que denominamos lixiviado (Turan *et al.*, 2013). El mayor riesgo que generan estos productos es la potencial difusión o drenaje a acuíferos cercanos, sobre todo cuando en su constitución presentan metales pesados. Con el fin de remediar esta situación, los rellenos poseen canales de drenaje que concentran los caudales de lixiviados para extraerlos del módulo y poder brindarles un tratamiento más adecuado. Pero además, para evitar que filtraciones indeseadas lleguen al agua subterránea, cada módulo se aísla por medio de barreras hidráulicas: una conformada por un material sintético (en general se trata de polietileno de alta

densidad HDPE, PVC, etc. de 1,5 mm de espesor como mínimo) y anterior a ella una barrera geológica conformada por minerales arcillosos. Esta última, puede estar presente de forma natural en el emplazamiento o bien puede adicionarse por fuentes externas, sobretodo cuando es deseable mejorar la capacidad de adsorción.

Las barreras arcillosas pueden estar compuestas por materiales puros, compuestos o incluso mezclas de más de un material. Es necesario que el elemento constitutivo de la misma tenga disponibilidad, baja permeabilidad, estabilidad o integridad a largo plazo y bajo costo (García- Piñón *et al.*, 2008). Además deben cumplir con ciertos requisitos de funcionalidad ya desarrollados y reglamentados en el ámbito internacional (European Commission, 1999). Entre estos requerimientos, los más importantes son que el material posea una conductividad hidráulica con valores comprendidos entre 10^{-7} y 10^{-9} m/s y una elevada capacidad de intercambio catiónico. Los parámetros que influyen en la conductividad hidráulica y son de importancia en el diseño incluyen el contenido de arcilla, la distribución de tamaño de partículas, el grado de compactación (densidad), el método de compactación y el contenido de humedad. Mientras que características naturales como el contenido de arcilla y la distribución de tamaños no pueden ser modificadas, el grado de compactación y el contenido de humedad pueden optimizarse. Así por ejemplo, una baja conductividad hidráulica es mas sencilla de obtener cuando se compacta un suelo con un grado de humedad óptimo; valor que se estima en función de la máxima densidad en seco del material (Carey *et al.*, 2000). Otros rangos típicos de parámetros comunes a tener en cuenta para la constitucion de barreras arcillosas se sintetizan en la **Tabla 2.3-0**.

Tabla 2.3-0: Valores referenciales de propiedades para barreras arcillosas. (Fuente: Carey et al., 2000)

Propiedad	Rango	Observación
Porcentaje de finos (partículas menores a 0.075 mm)	$\geq 20 \%$	Un alto contenido de arcilla o un alto contenido de limo y arcilla tendrá una baja conductividad hidráulica.
Porcentaje de grava (partículas mayores a 4.76 mm).	$\leq 30 \%$	
Índice de plasticidad	10 – 30 %	Es poco probable que los suelos con bajo índice de plasticidad logren una permeabilidad suficientemente baja. Los suelos altamente plásticos tienden a encogerse y agrietarse al secarse, mientras que son muy pastosos cuando el suelo está húmedo y por lo tanto, son difíciles de trabajar en el campo.
Tamaño Máximo de partículas	25 – 50 mm	La curva de distribución del tamaño de partícula debe consistir en materiales bien graduados, ya que tenderán a compactarse a una conductividad hidráulica más baja. El tamaño de partícula no debe afectar la integridad del revestimiento

De acuerdo al tipo de residuo a contener (peligroso, no peligroso y biodegradable, inerte) se pueden presentar distintos arreglos para las capas o barreras de protección. Algunos de estos modelos sugeridos se resumen en la **Tabla 2.3-1**. Como puede observarse, el espesor de las capas y la conductividad hidráulica son parámetros de diseño importantes.

Tabla 2.3-1: Requerimientos para las distintas barreras en función del tipo de residuo que contenga.

Tipo de residuo		Peligroso	Biodegradable	Inerte
Drenaje	Espesor (m)	0.5	0.5	-
	Conductividad Hidráulica Mínima (m/s)	1×10^{-3}	1×10^{-3}	-
Barrera Hidráulica	Material	HDPE	HDPE	-
	Espesor (mm)	2	2	-
Barrera Arcillosa	Espesor (m)	5	1	1
	Conductividad Hidráulica Máxima (m/s)	1×10^{-9}	1×10^{-9}	1×10^{-7}

2.4 Metales pesados en lixiviados de residuos sólidos urbanos

La contaminación del agua es una de las problemáticas ambientales más seria de las que se tiene conocimiento. La remoción de sustancias tóxicas en este medio ha sido el motor de investigación de múltiples trabajos durante las últimas décadas. En particular los metales pesados representan un problema ambiental bastante serio por su alta toxicidad y abundancia. La presencia de estos contaminantes en medios acuosos ha sido reconocida como la causa de numerosos problemas de salud en animales y humanos (Uddin *et al.*, 2017). Muchos metales

pesados son conocidos por ser agentes cancerígenos y pueden representar un problema serio a causa de que no son degradables, son persistentes y tienen la capacidad de acumularse en la naturaleza. Si bien algunos son necesarios en la vida y juegan un rol fundamental en los sistemas metabólicos de los seres humanos, cuando su presencia es excesiva su acumulación genera problemas de salud. Por ejemplo, para el zinc la dosis diaria máxima para los seres humanos es de 1 mg/kg (World Health Organization, 2008). La **Tabla 2.4-0** ejemplifica algunos de los metales encontrados en los residuos, sus fuentes y los efectos sobre la salud.

Tabla 2.4-0: Algunos metales presentes en residuos origen de procedencia y efectos sobre la salud. (Fuente: Uddin, 2017)

Metal	Usos	Efectos sobre la salud	Fuentes (industria)	Fuentes (naturales)
Níquel	Manufactura de baterías y catalizadores, niquelados, pigmentos.	Bronquitis crónica, alteraciones pulmonares, cáncer de pulmón y cáncer intestinal.	Electroplatinado, producción de metales féreos y no féreos, fundiciones, plantas de energía térmica, fabricación de celdas de níquel-cadmio	Partículas de polvo en suspensión, suelo y cenizas volcánicas, sal marina.
Zinc	Baterías, recubrimientos, cultivos, fundición y aleaciones.	Cálculos estomacales, irritaciones cutáneas, vómitos, náuseas, desórdenes respiratorios, anemia, enfermedades mentales.	Fundiciones, electroplatinados, estiércol de cerdos y aves de corral.	Suelos y rocas.
Cobre	Cableados eléctricos, aleaciones, monedas, utensilios de cocina.	Dolor de estómago, irritación de vías respiratorias.	Operaciones de fundición.	Polvo en suspensión, vegetación en descomposición, rocas.
Cadmio	Baterías de níquel-cadmio, productos electrónicos.	Cáncer, fibrosis pulmonar, dipnea, dolores pulmonares crónicos, malformaciones en órganos reproductivos.	Fundiciones de zinc, baterías en desuso, residuos electrónicos, pinturas, incineración y combustión de gasolinas.	Combustión de carbón, producción de hierro y aceros, manufactura de fertilizantes fosfatados, productos de actividad volcánica, fuentes atmosféricas.

De todos los metales presentes, dos de los más comunes en los RSU son Zn(II) y Cu(II) Estos metales tienden a acumularse en la materia orgánica en suelos y sedimentos, con la

posterior asimilación por parte de las plantas. Los límites máximos permisibles para estos metales en agua estan sintetizados el la siguiente tabla (*Tabla 2.4-1*).

Tabla 1.4-1: Valores límites permisibles en cursos de agua para distintos países y valores recomendados por la Organización Mundial de la Salud. (Compilación)

Pais	Valor límite en cursos de agua (mg/L)		Valores límites en vertido de aguas residuales (mg/L)		Referencia
	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	
Eslovenia	2.0	0.5	2.0	0.5	Official Gazette of Slovenia, No. 47 (2005)
Italia	0.5	0.1	1.0	0.4	Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana, No. 246 (2000)
India	5.0	3.0	15.0	3.0	Pollution Control Committee-The environment (protection) Rules, Schedule VI, Part A, India (1986)
Singapur	1.0	0.1	10	5.0	Singapore's environmental law, Code of practice on pollution control, appendix 9. (2000)
Turquía	5.0	3.0	10	2.0	Official Gazete of Republic of Turkey, No. 2568 7 (2004)
Argentina	2.0	0.1			Ley 11820/ 96 – Agua Potable y Desagües
Canadá	5.0	1.0			Uddin, 2017
China	-	1.0			Uddin, 2017
US-EPA	5.0	1.3			Uddin, 2017
ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD	3.0	2.0			Guidelines for drinking-water quality [electronic resource]: incorporating 1st and 2nd addenda, Vol.1, Recommendations. – 3rd ed.

2.5 Compuestos orgánicos en lixiviados de RSU

Según el Informe del estado del Ambiente, Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación (2018), el 43% de los residuos generados corresponden a material orgánico, razón por la cual es uno de los componentes mayoritarios en los RSU. Cuando los mismos ingresan en elevadas concentraciones en el lecho o relleno se degradan. Inicialmente lo hacen por acción de microorganismos aeróbicos, lo cual consume el oxígeno disuelto (DO) pero además, la aislación del relleno y la disminución del DO favorecen el crecimiento de microorganismos anaeróbicos, los cuales continúan degradando la materia orgánica en productos gaseosos como CH₄, CO₂ y NH₃. Esto divide a los componentes orgánicos en volátiles y no volátiles (Renou *et al.*, 2008). Los primeros pueden extraerse del relleno por medio de tubos y recuperarse como fuente de energía, sin embargo los segundos permanecen en el lecho.

2.5.1 Ácidos Húmicos en RSU

Como resultado de los procesos anteriormente descritos de degradación, la materia orgánica no volátil se acidifica, dando lugar a tres fracciones importantes: ácidos húmicos (solubles a pH alcalinos e insoluble a pH inferiores a 2), ácidos fúlvicos (solubles para todos los valores de pH) y compuestos húmicos (insolubles para cualquier condición de pH) (Xu *et al.*, 2008). El porcentaje relativo de cada uno de ellos depende de muchos factores como el pH, las condiciones hidrogeológicas del medio circundante, la antigüedad del relleno, entre otros. En la **Tabla 2.5** se cuantifican algunos de estos parámetros en función de la edad del relleno, con lo cual podemos observar, por ejemplo, que a medida que el tiempo transcurre, los componentes orgánicos aumentan su composición en este tipo de ácidos, disminuyendo la demanda biológica de oxígeno y por ende la biodegradabilidad del sistema.

Tabla 2.5: Parámetros usuales de un relleno sanitario, en función de la edad del mismo. (Fuente: Renou et al., 2008)

Parámetro	Joven	Intermedio	Viejo
Edad (años)	≤5	5 a 10	≥10
pH	6.5	6.5 a 7.5	≥ 7.5
COD (mg/L)	≥10.000	4.000 a 10.000	≤ 4.000
BOD5/COD	≥0.3	0.1 a 0.3	≤ 0.1
Componentes orgánicos	80% ácidos volátiles livianos (VFA)	5-30 % de VFA + ácidos húmicos y ácidos fúlvicos	Ácidos húmicos y ácidos fúlvicos
Metales Pesados	Baja-media	Baja	Baja
Biodegradabilidad	Importante	Media	Baja

Los compuestos húmicos, son macromoléculas con estructuras complejas y multiplicidad de grupos funcionales (**Figura. 2.5.1**) como por ejemplo grupos carboxílicos, aromáticos y alifáticos (Xu *et al.*, 2008). Algunos autores (Espinosa-Loréns *et al.*, 2012) relacionan su estructura con las de compuestos poliméricos polidispersos dada su distribución de pesos moleculares y complejidad, hecho que permite extender las fórmulas de cálculo de parámetros característicos de polímeros, a estos materiales. Algunos estudios parecen indicar que la edad del relleno condiciona el largo de las cadenas en estos compuestos (Kang *et al.*, 2002).

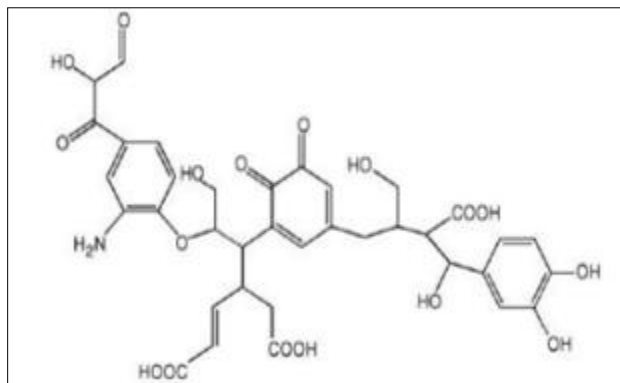


Figura 2.5.1: Estructura propuesta de un bloque de ácido húmico. (Fuente: Mc Donald et al., 2004)

La importancia de estos compuestos en los RSU arriba en que no son biodegradables y además su elevada cantidad de grupos funcionales los hace reactivos frente a los metales. Se estima que la materia orgánica reacciona con los metales formando complejos de cambio o quelatos, afectando la solubilidad de los metales en el relleno (Huertos *et al.*, 2008).

2.5.2 Fenoles en RSU

La presencia de los compuestos fenólicos en los rellenos sanitarios se produce a través de varias vías, siendo las más comunes por medio de productos de limpieza, desinfectantes, drogas, manufactura de resinas epóxicas, entre otras. Cabe destacar que las industrias farmacéuticas y agroquímicas son unas de las mayores generadoras y utilizadoras de esta sustancia. En los RSU, el fenol (**Figura 2.5.2**) no se encuentra solo sino también en multiplicidad de compuestos derivados del mismo (clorofenol, bisfenol por citar algunos) y de hecho en Japón, se ha llegado a cuantificar 41 tipos de compuestos fenólicos diferentes en rellenos sanitarios (Karuta *et al.*, 2008).

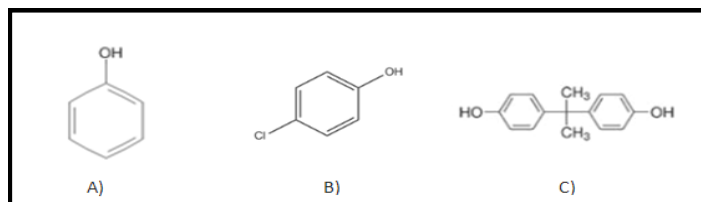


Figura 2.5.2: Estructura molecular de distintos compuestos fenólicos; A) fenol, B) clorofenol, C) bisfenol.

Esta sustancia, moderadamente volátil a temperatura ambiente, es soluble en alcohol y glicerol y poco soluble en agua. Dada su estructura química, el fenol puede presentar variadas reacciones por el mecanismo de sustitución electrofílica como por ejemplo la halogenación y sulfonación. También tiene reactividad con compuestos carbonílicos tanto en medio ácido como básico. Los compuestos fenólicos son de interés en este aspecto dado que son tóxicos incluso a concentraciones bajas (Mojiri *et al.*, 2015).

2.5.3 Surfactantes en RSU

Los compuestos que pertenecen a la categoría de surfactantes tienen la particularidad de llevar en su estructura un grupo hidrofílico y otro (por lo general una cadena orgánica) que es hidrofóbico (**Figura 2.5.3**). Su presencia en los rellenos sanitarios se atribuye a la utilización de jabones y detergentes (Bakraouy *et al.*, 2015). Los surfactantes presentes en el mercado hoy en día se consideran no tóxicos o levemente tóxicos. Su nivel de toxicidad está relacionado con la hidrofobicidad de la molécula y la longitud y ramificación de la cadena carbonada. La literatura aún no llega a un acuerdo en torno al impacto de estos compuestos sobre el medio ambiente, aunque algunos estudios han confirmado su incidencia en organismos acuáticos (Ivanković *et al.*, 2010). Se ha demostrado que los surfactantes no iónicos y catiónicos se descomponen más lentamente en comparación con los surfactantes aniónicos y que estimulan las actividades enzimáticas de los organismos acuáticos.

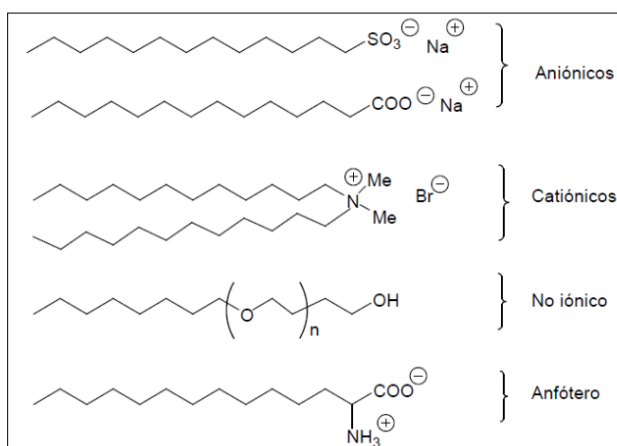


Figura 2.5.3: Estructuras moleculares de distintos tipos de surfactantes.

III. MATERIALES ARCILLOSOS: PROPIEDADES, ESTRUCTURA Y CLASIFICACIÓN

Los primeros esfuerzos por obtener colaboración internacional en la temática de nomenclatura y clasificación de minerales arcillosos, se inicia en 1950 en el Congreso Internacional de Suelos, en Ámsterdam. Desde entonces se han formado grupos nacionales de arcillas en los cuales se han debatido los cambios sugeridos para ser presentados en las Conferencias Internacionales de Arcillas, dando lugar a la AIPEA (Association Internationale pour l'Etude des Argiles) y la CMS (Clay Minerals Society) (Guggenheim *et al.*, 2006). Como corolario de estos encuentros se define a las arcillas como todo material de origen natural, que está compuesto principalmente por minerales con tamaño de grano fino el cual es generalmente plástico a contenidos de agua apropiados y que se endurece cuando se seca o calcina. Las fases asociadas en una arcilla pueden incluir materiales que no imparten plasticidad, así como también materia orgánica.

Por su parte, el término “mineral arcilloso” corresponde a los minerales del grupo de los filosilicatos que imparten plasticidad a la arcilla y que se endurecen cuando se secan o calcinan. Este término no incluye en su definición ni el origen de los minerales ni el tamaño de los mismos.

De acuerdo a la disciplina de que se trate, y desde el punto de vista textural, el término “arcilla” es utilizado para denominar a los sedimentos que poseen un tamaño de partícula que varía entre $< 4 \mu\text{m}$ (geología, sedimentología y geingeniería), $< 2 \mu\text{m}$ (pedología) y $< 1 \mu\text{m}$ (ciencias coloidales).

3.1 Estructura y clasificación

Los filosilicatos están conformados por estructuras cristalinas que son el resultado de la alternancia de láminas tetraédricas y octaédricas (Brigatti *et al.*, 2006; Sposito, 2008,). Cada tetraedro (T) (*Figura 3.1-0*) está formado por un catión coordinado con cuatro átomos de oxígeno.

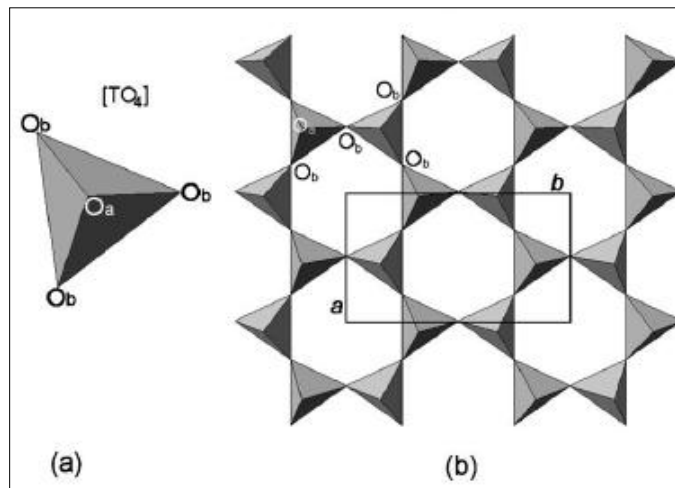


Figura 3.1-0: a) Tetraedro. b) Hoja tetraédrica. O_a y O_b refieren a los átomos de oxígeno apicales y basales respectivamente y los parámetros de la celda unidad están representados por a y b . (Fuente: Handbook of clay science, 2006)

Mientras que tres de esos átomos (oxígenos basales) se enlazan a su vez con las unidades tetraédricas vecinas (en dirección cristalográfica a , b), un cuarto átomo de oxígeno (oxígeno apical) vincula cada tetraedro con los octaedros adyacentes en un plano ortogonal a las direcciones cristalográficas anteriores. Los cationes tetraédricos más comunes son Si^{4+} , Al^{3+} o Fe^{3+} . Por otro lado, las capas octaédricas son el resultado de la secuencia de octaedros (**Figura 3.1-1**) formados por un catión central coordinado a seis átomos de oxígeno o grupos oxhidrilos. Además, cada octaedro así formado se enlaza lateralmente compartiendo bordes octaédricos, formando una hoja con simetría hexagonal. Los cationes octaédricos más comunes son Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} y Fe^{3+} .

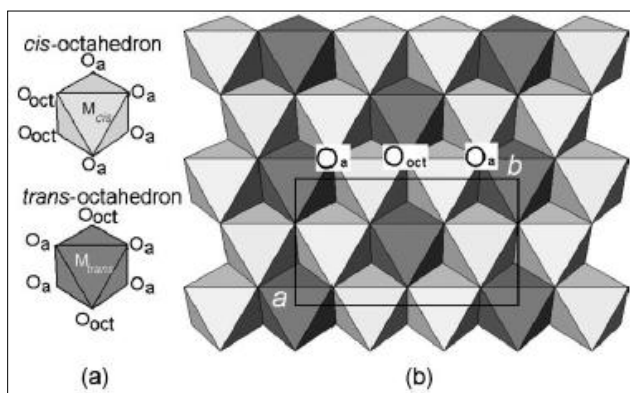


Figura 3.1-1 a) Octaedros con posición cis o trans. b) Hoja Octaédrica. O_a y O_b refieren a los átomos de oxígeno apicales y basales respectivamente y los parámetros de la celda unidad están representados por a y b . (Fuente: Handbook of clay science, 2006)

De acuerdo a la secuencia de hojas octaédricas y tetraédricas se distinguen dos tipos de capas, las capas 1:1, y las capas 2:1 (**Figura 3.1-2**). Los filosilicatos con arreglo 1:1 corresponden a minerales en los cuales hay una hoja tetraédrica unida a una octaédrica (TO), mientras que las capas 2:1, corresponden a secuencias donde hay dos hojas tetraédricas unidas a una hoja octaédrica (TOT). En el primer caso, los aniones no compartidos de cada octaedro son grupos OH⁻. Además la celda unitaria en estos casos está conformada por seis sitios octaédricos y cuatro tetraédricos. En el caso de la capa 2:1, los planos aniónicos tienen igual composición de O y OH⁻, estando la celda unitaria formada por seis sitios octaédricos y ocho tetraédricos. Esto es importante porque la unión entre las hojas tetraédricas y octaédricas se deben a los iones oxígeno, por lo que son uniones de tipo covalentes y muy fuertes desde el punto de vista químico. Por otro lado, las capas son eléctricamente neutras, debido a que el exceso de cargas se neutraliza por efecto de intercambio catiónico en las cercanías a los planos externos de O²⁻ u OH⁻ (los cationes más comunes para este intercambio son K⁺, Ca²⁺, Na⁺).

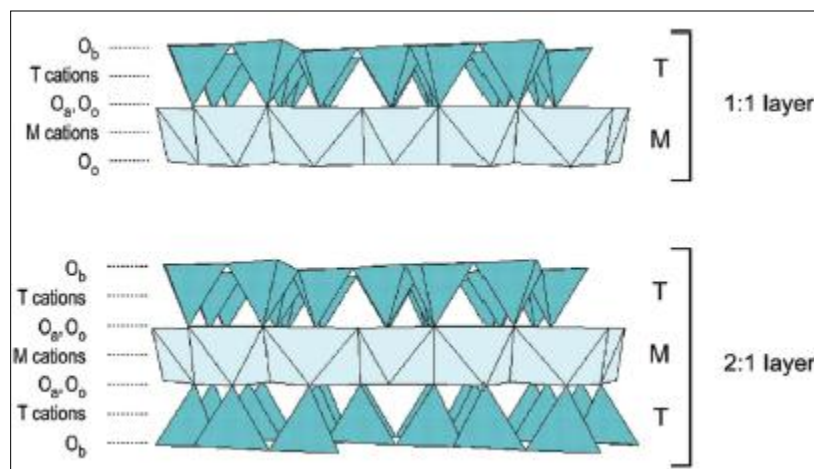


Figura 3.1-2: Modelos de las estructuras laminares 1:1 y 2:1. O_a, O_b y O_o representan las posiciones de los tetraedros basales, apicales y los octaedros aniónicos respectivamente. M y T indican los cationes octaédricos y tetraédricos. (Fuente: Brigatti et al., 2011)

En consecuencia, varios planos de átomos dan lugar a una hoja, mientras que varias hojas forman una capa. En base a estas estructuras los filosilicatos pueden ser clasificados. En la **Tabla 3.1** se sintetizan estas características y se brindan los nombres comunes para los minerales arcillosos de estos grupos.

Tabla 3.1: Clasificación de filosilicatos relacionados con minerales arcillosos. (Bailey, 1980)

TIPO DE CAPA	GRUPO (z= carga por fórmula unitaria)	SUBGRUPO	ESPECIES
1:1	Serpentina-caolin (z=0)	Serpentinas (Tr)	Crisolito, Antigorita, Lizardita, Bertierita, Odinita
		Caolines (Di)	Caolinita, Dickita, Nacrita, Halloysita
2:1	Talco-pirofilita (z=0)	Talco	
		Pirofilitas	
	Esmectita (z=0.2-0.6)	Esmectitas trioctaédricas	Saponita, Stevencita, Hectorita
		Esmectitas dioctaédricas	Montmorillonita, Beidellita, Nonronita
	Vermiculita (z=0.6-0.9)	Vermiculita trioctaédrica	
		Vermiculita dioctaédrica	
	Illita (z=0.6-0.9)	Illitas trioctaédricas	
		Illitas dioctaédricas	Illita, Fe-illita, Glauconita, NH ₄ -Illita
	Mica (z=1)	Mica trioctaédrica	Bionita, Ilogopita, Wonesita
		Mica dioctaédrica	Muscovita, Paragonita, Phengita, Celadonita
Mica frágil (z= 2.0)	Micas frágiles dioctaédricas	Marganita	
Clorita (z variable)	Tri, Tri cloritas	Ciinocloro, Chamosita, Simita	
	Di, Di cloritas	Donbasita	
	Di, Tri cloritas	Cookeita, Sodoita	
2:1 Cintas invertidas	Sepiolita-paligorskita (z variable)		Sepiolita, Loughlinita, Palygorskita

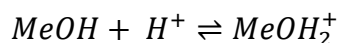
3.2 Origen de las cargas superficiales en las arcillas

La existencia de carga en los minerales arcillosos es la base para el intercambio de cationes y las propiedades de hinchamiento características de los mismos. La estructura laminar de los filosilicatos da lugar a superficies eléctricamente neutras (capas 1:1) o cargadas negativamente (capas 2:1) (Sposito, 2008). Estas cargas pueden ser permanentes, cuando están originadas por sustituciones isomórficas, o variables cuando se originan en el borde de las láminas.

Por un lado, las cargas estructurales se generan por sustituciones isomórficas en las hojas tetraédricas u octaédricas generalmente en las superficies basales, con lo cual no dependen del entorno químico y por eso se denominan permanentes. Estas sustituciones consisten usualmente en cationes con distintas cargas que pueden intercambiarse, por ejemplo, un catión Si^{+4} puede intercambiarse por un catión Al^{3+} en una hoja tetraédrica, o un catión Al^{3+} intercambiarse por uno de Mg^{2+} en el caso de una octaédrica. Como resultado de estos intercambios se evidencia un

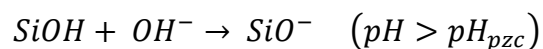
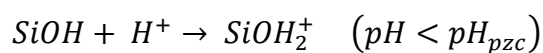
exceso de carga, que será el causante de la carga negativa superficial. Para mantener la electroneutralidad, las arcillas que presentan este fenómeno, suelen poseer cationes compensadores interambiables (en general Na^+ , K^+ , Ca^{2+}), los cuales se alojan en las proximidades de la superficie, específicamente fuera de la capa, cercanos a los planos de O^{2-} y OH^- (Schoonheydt y Johnston, 2011).

Por otro lado, las cargas de borde, son dependientes del medio químico ya que surgen como resultado de la disociación de grupos superficiales, mediante reacciones de protonación-desprotonación. Esto ocurre por la reacción química entre los grupos superficiales de la arcilla y los protones de la solución. Expresado en modo genérico, estaría representada por la siguiente reacción:



Si el pH es muy bajo, el equilibrio estará desplazado hacia la derecha mientras que si es suficientemente alto estará desplazado hacia la izquierda. Las cargas de borde negativas se deben, de este modo, a la presencia de OH^- y O^{2-} , los cuales completan su coordinación con moléculas de H^+ y H_2O u OH^- (esto dependerá de la fuerza iónica del medio). Esto genera una carga variable, fuertemente dependiente del pH del medio en que se encuentre la arcilla.

El pH al cual la carga neta superficial es nula se denomina punto de carga cero (PCZ). Cuando el pH es superior al valor de PCZ la superficie queda con un exceso de carga negativa, mientras que cuando el valor es inferior, la carga superficial es positiva. .



Si la superficie cambia su carga de positiva a negativa solo por la presencia de H^+ u OH^- (cargas de borde) entonces el valor de pH al cual la carga neta se anula, recibe el nombre de punto isoeléctrico (IEP).

Para determinar los valores de cargas estructurales, suele recurrirse a la capacidad de intercambio catiónico del mineral (CIC), valor que puede estimarse cuando los otros efectos de carga superficial son despreciables ya que la capacidad de intercambio catiónico es una medida

de la capacidad de los minerales arcillosos de intercambiar cationes en solución, pero también es una medida de la concentración de cationes libres en las intercapas y capas superficiales (Ismadji *et al.*, 2015). La reacción de intercambio está gobernada principalmente por la concentración relativa de las diferentes especies iónicas en cada fase y está expresada por la ley de acción de masas. Por ejemplo, para dos especies monovalentes A y B, adquiere la siguiente expresión:

$$\frac{[A]_c}{[B]_c} = K \cdot \frac{[A]_s}{[B]_s}$$

Donde $[A]_s$ y $[B]_s$ son las concentraciones moleculares de las dos especies iónicas en la solución y $[A]_c$ y $[B]_c$ son las respectivas concentraciones iónicas en la arcilla y K es la constante de equilibrio de intercambio catiónico. Cuando K es mucho mayor a la unidad, implica que el ion A será preferencialmente adsorbido (Karpíński *et al.*, 2015 Caenn *et al.*, 2017).

3.3 Mecanismos de neutralización de cargas

Las cargas de las partículas de un sólido pueden clasificarse en las siguientes tres categorías (Sposito, 1998):

- Densidad de carga estructural (σ_{str}).
- Densidad de carga de adsorción de protones (σ_H).
- Densidad de carga de adsorción de iones (Δq).

Para alcanzar la condición de electroneutralidad, debe satisfacerse que la suma de todas estas cargas sea nula, esto es $\sigma_{str} + \sigma_H + \Delta q = 0$.

De acuerdo al tipo de carga, el mecanismo que operará para mantener la electroneutralidad del material arcilloso será distinto. Además, en función de la estructura que presente la arcilla, prevalecerá un tipo de densidad de carga por sobre la otra, por ejemplo, para minerales del tipo 2:1, la contribución a la carga neta de la capa superficial es inferior al 1%, mientras que para las arcillas 1:1, su valor contribuye en gran medida (Ismadji *et al.*, 2015).

Dos de los mecanismos más importantes para neutralizar las cargas consisten en la formación de complejos de esfera externa y complejos de esfera interna (Sposito, 1981, 1989, 1999).

Un complejo de esfera externa (**Figura 3.3**) es una asociación que resulta de la unión entre un catión hidratado y un grupo funcional situado en la superficie del mineral arcilloso que actúa como adsorbente. Los iones al estar rodeados de moléculas de agua no pueden acercarse lo suficiente a la superficie de modo que no pueden compartir electrones. La unión en este caso, ocurre por atracciones electrostáticas, las cuales son más débiles que las interacciones covalentes. Esta es la razón principal por la cual los complejos de esfera externa son poco estables y la reacción es de carácter reversible (Porta *et al.*, 2014). Los cationes ingresan en el espacio interlaminar formando las denominadas esferas de hidratación. La cantidad de esferas de hidratación formadas equivalen a la cantidad de carga de cada ion, por ejemplo para cationes Ca^{2+} se formarían dos esferas y para cationes Na^+ se formará solo una. Este proceso depende de muchos factores algunos de los cuales son: la reversibilidad, la equivalencia de cargas (un mol de carga se intercambia por un mol de carga) la relación de radios (posteriormente a ser alcanzado el equilibrio, el radio de especies en solución debe ser igual al radio de especies adsorbidas en el complejo), efectos aniónicos, la selectividad de cada especie iónica y los efectos de iones complementarios (Karpíński *et al.*, 2015). Los principales cationes intercambiados por este proceso son Ca^{2+} , Na^+ , K^+ y Mg^{2+} (Schoonheydt y Johnston, 2006).

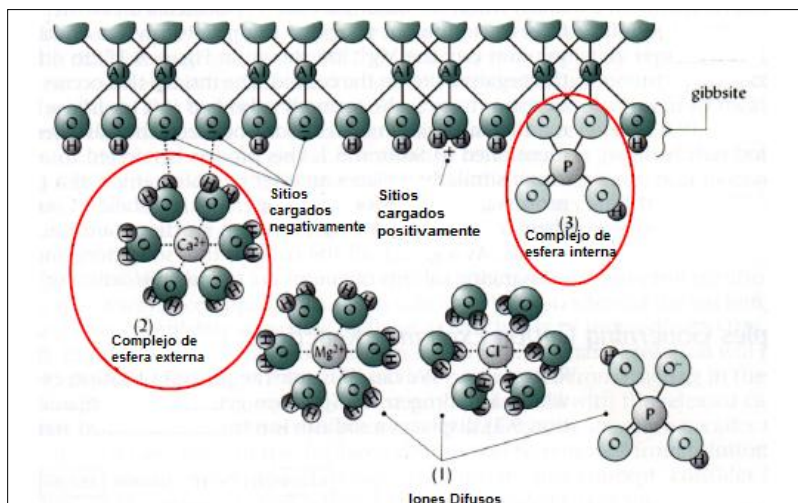


Figura 3.3: 1) Iones Difusos 2) Complejo de esfera externa 3) Complejo de esfera interna

Por otro lado, un complejo de esfera interna (**Figura 3.3**) es el resultado de una unión directa entre un ion no hidratado y un grupo funcional situado en la superficie del mineral arcilloso. Estos complejos forman iones que presentan una alta afinidad con los sitios activos superficiales, lo cual origina enlaces covalentes. Dado el tipo de enlace presente, las uniones

serán muy fuertes y los complejos formados muy estables; las reacciones serán irreversibles o con el equilibrio muy fuertemente desplazado hacia la derecha (Porta *et al.*, 2014). Entre los cationes que pueden presentar este tipo de complejo se encuentran los metales pesados: Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} y Pb^{2+} , los oxianiones: PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , MoO_4^{2-} , $\text{H}_4\text{B}_4\text{O}^-$, entre otros (Porta *et al.*, 2014).

En la **Tabla 3.3** se ejemplifican algunos valores de referencia para aéreas superficiales y valores de CIC de varias especies de minerales arcillosos.

*Tabla 3.3: Área superficial y CIC de minerales arcillosos (Fuente: Karpinski *et al.*, 2015)*

Tipo de mineral	Área superficial (m ² /g)			CIC (meq/100g)
	Interna	Externa	Total	
Esmectita	750	50	800	80-150
Illita	5	15	20	10-40
Caolinita	0	15	15	1-10
Clorita	0	15	15	<10

3.4 Reactividad de la superficie de los minerales arcillosos.

Los minerales arcillosos poseen un tamaño de grano muy pequeño y estructuras porosas complejas con elevada área superficial específica, lo cual les confieren propiedades físicas y químicas de interés, sobre todo con especies disueltas. Las interacciones que presentan se originan a causa de las repulsiones electrostáticas, la estructura laminar y la adsorción o reacciones de intercambio catiónico.

Analizar la reactividad de un mineral arcilloso implica considerar los grupos funcionales superficiales presentes en cada uno de los planos de la superficie. En forma análoga a las macromoléculas biológicas, estos grupos son reconocidos como sitios activos de la superficie del mineral. Un sitio activo se caracteriza por la localización, arreglo geométrico y composición química de los átomos superficiales (Parolo, 2010). Para una arcilla de estructura 2:1, los grupos funcionales principales son cuatro: grupos siloxanos, cationes metálicos intercambiables, moléculas de agua correspondientes a la capa de hidratación de cationes y sitios de borde.

Grupos siloxanos

Los grupos siloxanos ocupan la posición basal [001] y están compuestos por un ión óxido unido a dos Si^{4+} . El sitio reactivo asociado con esta superficie es la cavidad hexagonal formada por las bases de las seis esquinas compartidas. La reactividad de la cavidad siloxánica depende de la naturaleza de la distribución de cargas en la capa. Si no hay sustituciones isomórficas en cercanías para crear una carga negativa en la capa subyacente, los átomos de O que rodean la cavidad siloxánica funcionarán como dadores de electrones que pueden unir moléculas neutras a través de interacciones de van der Waals. Algunos minerales en los cuales el grupo siloxano tiene carácter neutro son hidrofóbicos, a causa de que sus superficies no polares están limitadas para la formación de puentes de hidrógeno (Schoonheydt y Johnston, 2006).

Cationes metálicos intercambiables

En cuanto a los cationes metálicos, estos se adsorben en las superficies basales de la arcilla para compensar las sustituciones isomórficas en la estructura cristalina. Los cationes y los aniones también se mantienen en las posiciones de borde, porque la interrupción de la estructura cristalina da como resultado la ruptura de enlaces de valencia. De modo que en medio acuoso ambos conjuntos pueden intercambiarse con iones presentes en el seno de la solución (Caenn *et al.*, 2017). La preferencia de un sitio de adsorción por sobre otro de cada ión metálico, depende de muchos factores como por ejemplo el pH, la fuerza iónica y la presencia de compuestos iónicos en la solución (Undabeytia *et al.*, 2002).

Moléculas de agua correspondientes a la capa de hidratación de cationes

Cuando las arcillas se dispersan en agua, las moléculas que hidratan los cationes de intercambio y los grupos estructurales de los bordes quedan polarizadas, de modo que su movilidad queda restringida y dependerá de la naturaleza del catión de la intercapa (Schoonheydt y Johnston, 2006). Esto genera que las moléculas de agua coordinadas a estos cationes suelen presentar mayor acidez que las moléculas del resto de la solución. Los complejos de hidratación que se forman serán más o menos estables en función del valor de energía de hidratación que presenten.

Sitios de borde

Los sitios de borde pueden imaginarse como cortes en la dirección normal al plano [001], los cuales ocurren de tal manera que rompen los enlaces más débiles. Estos cortes dejan átomos con un número de coordinación menor lo que da lugar a la formación de una superficie reactiva actuando como base de Brønsted. Son los grupos que más actividad presentan al intercambiar protones con el medio (Al-O, Al-OH, Al₂-OH, Si₂-OH, Si-O, entre otros) (Avena, 2006). Su reactividad depende en gran medida del valor de pH del medio, de la naturaleza del catión unido al oxígeno y de la existencia de sustituciones isomórficas cercanas a la superficie.

La superficie basal y la superficie de los bordes de las partículas de un mineral arcilloso (**Figura 3.4**) contribuyen a la reactividad total, que depende de la fracción de cada superficie expuesta a la solución. La contribución de cada superficie a la reactividad del mineral depende del tamaño y forma de la partícula.

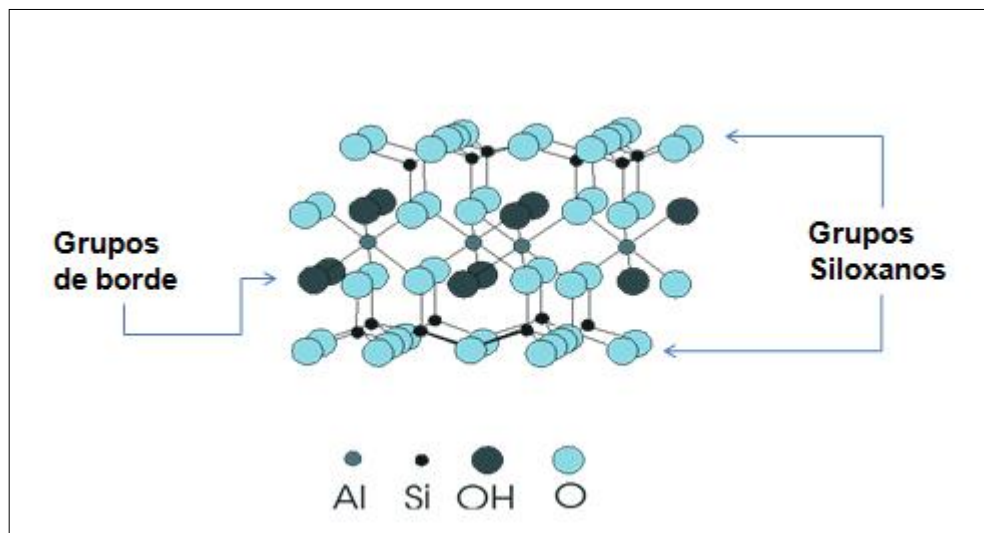


Figura 3.4. Grupos superficiales de una capa 2:1 de mineral arcilloso.

IV. QUÍMICA DE LA INTERFASE SÓLIDO LÍQUIDO

4.1 Sistemas coloidales

Un sistema coloidal representa un sistema heterogéneo multifásico, formado por una fase continua (también llamada fase dispersante o medio de dispersión) y una dispersa (o discontinua) en el que al menos una de ellas existe en forma de partículas muy pequeñas (usualmente entre 1 μm y 1 nm). Las partículas coloidales presentan un tamaño mayor que las moléculas del solvente pero son lo suficientemente pequeñas como para experimentar movimiento browniano. Este movimiento, altamente aleatorio, es causado por el constante bombardeo de las moléculas de solvente sobre la superficie de las partículas coloidales (Dijkstra, 2015).

El tamaño de partícula del mineral arcilloso esmectita varía entre 2 y 0,1 μm , con un tamaño promedio de 0,5 μm (Odom, 1984). Por lo tanto, en solución, estas partículas forman dispersiones coloidales. Una característica de las partículas dispersas en agua de montmorillonita es la delaminación y exfoliación que sufren las capas de los sílico aluminatos individuales o paquetes muy finos de ellas cuando los cationes de intercambio son cationes alcalinos como el Na^+ y la concentración salina de la solución es lo suficientemente baja: $< 0.2 \text{ mol/L}$ (**Figura 4.1**).

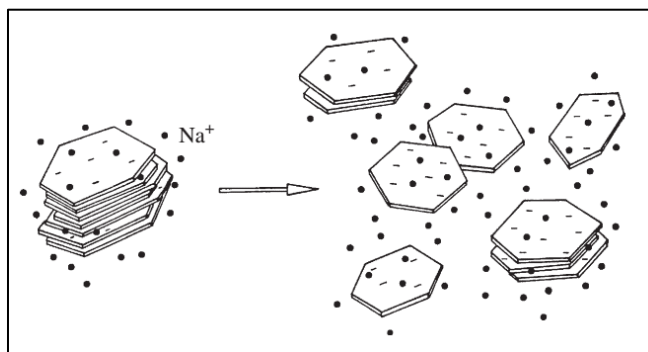


Figura 4.1: Exfoliación de partículas de esmectita alcalinas en dispersiones acuosas (Fuente: Jasmund y Lagaly, 1993).

4.1.1 Clasificación.

Los sistemas coloidales pueden ser clasificados según distintos criterios, por ejemplo: el tamaño de partícula coloidal (clasificación de Ostwald), la afinidad con el medio dispersante (clasificación de Freundlich) y según el estado de agregación de las fases dispersas y continuas

Los criterios más utilizados en la bibliografía (Duncan, 1992; Uskokovic, 2007; Schramm, 2014) incluyen los dos últimos. En función de la afinidad con la fase dispersante se distinguen dos tipos de sistemas coloidales (Walstra *et al.*, 2006):

- Coloides lipofóbicos: Las partículas dispersas repelen a la fase dispersante. Estos sistemas en principio son inestables, aunque la velocidad con que varían puede llegar a ser muy pequeña. Las partículas lipofóbicas constituyen una solución verdadera. Cuando el medio dispersante es agua, suelen denominarse coloides hidrofóbicos.
- Coloides lipofílicos: Las partículas dispersas poseen afinidad por la fase dispersante. Son en principio termodinámicamente estables y tienden a interactuar espontáneamente. Cuando el medio dispersante es agua, la denominación cambia a hidrofílico.

Por otro lado, en la **Tabla 4.1.1** se presenta la clasificación recomendada según el estado de agregación de las fases continua y dispersa (Uskokovic, 2007).

Tabla 4.1.1: Diferentes tipos de dispersiones coloidales, divididos de acuerdo al estado de agregación de la fase y medio disperso. (Fuente: Uskokovic, 2007)

Fase dispersa	Medio de dispersión	Tipo
Sólida	Líquido	Solución
Líquida	Gaseoso	Aerosol
Sólida	Gaseoso	Aerosol
Líquida	Líquido	Emulsión
Líquida	Sólido	Gel
Sólida	Sólido	Solución solida
Gaseosa	Líquido	Espuma
Gaseosa	Sólido	Espuma sólida
Partículas macromoleculares	Líquido	Látex

4.1.2 Interacciones coloidales

La estabilidad de las soluciones coloidales puede describirse a través de las fuerzas intervinientes entre las partículas de la fase continua y la fase dispersa. Las mismas, se explican por la existencia de fuerzas de Van der Waals y por las fuerzas repulsivas de la doble capa eléctrica a través del modelo DLVO (Matusiak y Grzadka, 2017).

Si bien el término “fuerzas de Van del Waals” se encuentra habitualmente asociado a un solo tipo de interacción, en realidad estas incluyen tres tipos separados de fuerzas atómicas y moleculares, cada una de las cuales tiene sus propias características, base teórica y limitaciones.

Las fuerzas que se incluyen en este grupo son: dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido y fuerzas de London (Myers, 1999).

Las fuerzas repulsivas de la doble capa eléctrica, se dan en sustancias que presentan la posibilidad de tener cargas superficiales. Esta idea fue propuesta inicialmente por Helmholtz, quien desarrolló el concepto de un sistema con cargas ubicadas en dos planos paralelos (**Figura 4.1.2-0**).

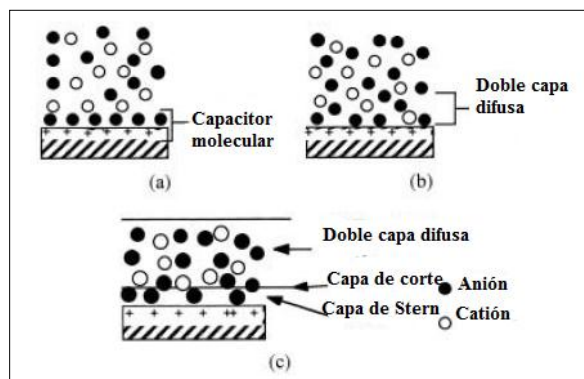


Figura 4.1.2-0 Modelos de superficies con cargas. a) Modelo de Helmholtz de planos cargados o capacitor molecular. b) Modelo de la doble capa difusa. c) Modelo de Stern. (Fuente: Myers, 1999)

El efecto de las cargas superficiales en los coloides, promueve a la formación de una capa de iones con carga opuesta (contraion) en sus inmediaciones; vinculadas por fuerzas de tipo electrostática, a esta capa se la denomina capa de Stern. Como existe un impedimento de tipo estérico y además está presente el aumento de entropía por efectos térmicos, una vez formada la capa de Stern, los contraiones restantes en solución presentan un equilibrio dinámico en el cual por una lado están presentes las fuerzas atractivas de la superficie cargada del coloide y por el otro los efectos repulsivos de los iones de la capa de Stern. Lo anterior se conoce como capa difusa. (**Figura 4.1.2-1**). El resultado global de estos fenómenos es la formación de una doble capa eléctrica, la cual al tener origen en las fuerzas electrostáticas, disminuye su intensidad a medida que los iones de la solución se alejan del núcleo coloidal.

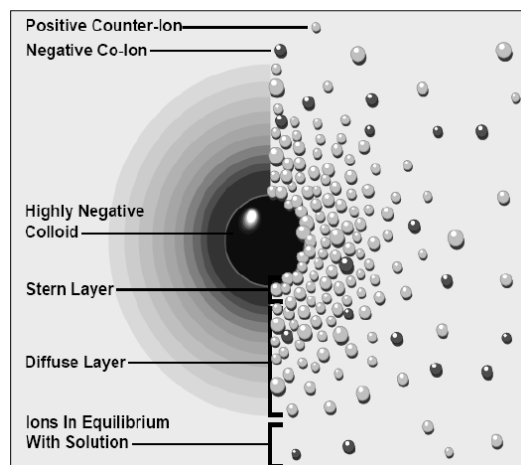


Figura 4.1.2- 1 Descripción esquemática del modelo de la doble capa difusa de acuerdo a la teoría DLVO. (Fuente: Uskokovic, 2007)

El modelo propuesto por Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek (DLVO) en los '40 sugiere que la estabilidad de los sistemas coloidales persiste por el equilibrio de las fuerzas antes mencionadas. Si la suma de las fuerzas de repulsión es mayor que las fuerzas atractivas, el sistema será estable. En otras palabras, cuando las fuerzas de atracción sean más fuertes que las de repulsión, entonces las partículas se adherirán unas con otras y ocurrirá la floculación (Matusiak y Grzadka, 2017). En la **Figura 4.1.2-2**, se muestra esquemáticamente varios tipos de potenciales interacciones que pueden ocurrir entre dos superficies con similares cargas superficiales o partículas coloidales en una solución electrolítica 1:1, bajo la acción combinada de ambas fuerzas. Como puede observarse, la repulsión de la doble capa y la atracción de Van der Waals *per se* forman las cotas energéticas de este modelo.

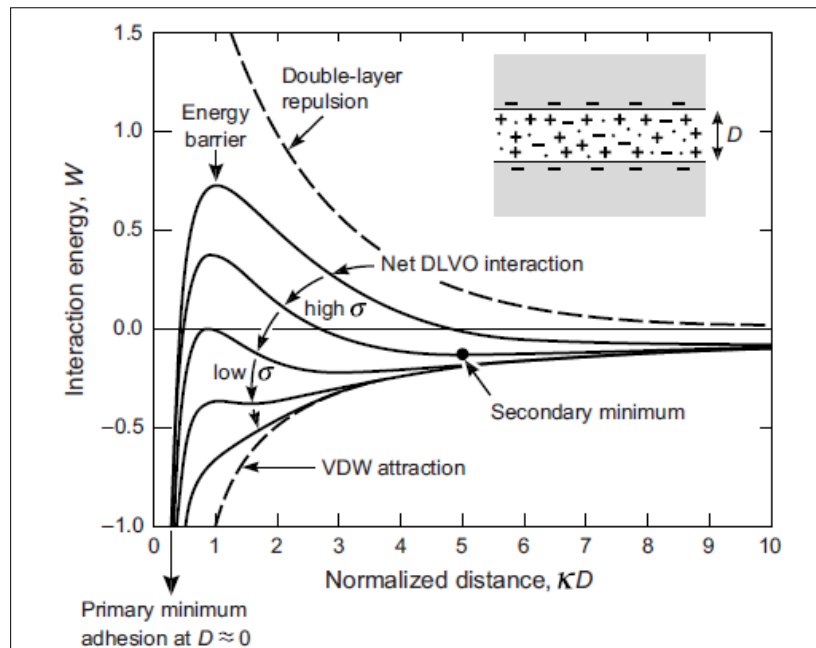


Figura 4.1.2-2 Perfil de energía vs. distancia en la interacción DLVO. La magnitud de la energía, será proporcional al tamaño de partícula (radio) o al área de interacción (en dos superficies planas). σ Es la densidad de carga superficial (C/m^2). (Fuente: Israelachvili 2011)

Dependiendo de la concentración electrolítica y de la densidad de carga superficial puede ocurrir:

- Para superficies altamente cargadas en electrolito diluido, hay una fuerte repulsión de largo alcance que alcanza un pico a cierta distancia, generalmente entre 1 y 5 nm, conocido como la fuerza o barrera de energía, que a menudo es alta.
- Cuando la solución electrolítica está más concentrada, suele observarse la presencia de un mínimo secundario (generalmente más allá de los 3 nm de separación, antes de llegar a la barrera de energía). La energía potencial mínima de contacto es conocida como mínimo primario. Para un sistema coloidal, aunque el equilibrio termodinámico pueda darse con partículas en contacto en el mínimo de energía (representado por el pozo), la barrera de energía puede ser demasiado alta para que las partículas puedan vencerla en un tiempo razonable; cuando esto ocurre, las mismas se asentarán en el mínimo secundario más débil o bien permanecerán dispersas en solución (en este caso se dirá que el coloide es cinéticamente estable).
- Por otro lado, para superficies con bajo potencial o densidad de carga, la barrera de energía será menor. Esto conduce al fenómeno de agregación lenta conocido como

floculación o coagulación. Por debajo de una cierta carga o potencial, o por encima de cierta concentración de electrolito (conocida como la concentración crítica de coagulación) la barrera de energía caerá por debajo de cero en el eje W y las partículas coagularán rápidamente (coloides inestables).

- A medida que la carga superficial o el potencial se aproximan a cero, la curva de interacción se acerca a la curva de Van der Waals pura (curva discontinua inferior), y las dos superficies ahora se atraen fuertemente entre sí (Israelachvili, 2011).

La relevancia de las interacciones en la interface adquiere notoriedad ya que muchos de los efectos aplicados al control del comportamiento de los sistemas coloidales se basan en principios que involucran modificaciones en esta zona, como es el caso de la variación del pH, la fuerza iónica, el tamaño de partícula, el agregado de agentes químicos que promuevan interacciones estéricas, entre otras. Por ejemplo, los cambios de pH modifican la carga superficial de las partículas, incrementando la densidad de carga (o potencial Z) a medida que el pH aleja al sistema de su punto isoeléctrico, y disminuyéndola cuando ocurre en la dirección opuesta. Además, el aumento de la fuerza iónica, obtenido mediante el agregado de sales, puede utilizarse para evidenciar las repulsiones de Coulomb y compactar la doble capa que rodea a las partículas cargadas. En sentido contrario, cuando la concentración de las especies iónicas es reducida, el espesor de la doble capa eléctrica se incrementa, por lo que el rango de las fuerzas de repulsión aumenta. Otro factor importante es la reducción del tamaño de las partículas coloidales, lo cual puede aumentar la estabilidad del sistema por el aumento de los movimientos brownianos que superará la tendencia de las partículas coloidales a asociarse, crecer en tamaño y eventualmente segregarse y separarse de fases (Uskokovic, 2007).

4.2 Fenómenos interfaciales y adsorción

Las moléculas que están ubicadas dentro de la mayor parte de un líquido están, en promedio, sujetas a fuerzas de atracción iguales en todas las direcciones, mientras que aquellas ubicadas en una interfaz experimentan fuerzas de distinta magnitud y sentido que las anteriores (Duncan, 1999). De este modo, la separación de fases genera una variación de la energía de Gibbs en el área interfacial, con la consiguiente variación de reactividad.

Un fenómeno característico de la interfase es la adsorción, la cual consiste en el enriquecimiento (*adsorción positiva* o simplemente *adsorción*) o agotamiento (*adsorción negativa*) de uno o más componentes en una interfase (IUPAC, 2006). Los conceptos básicos detrás de los factores que gobiernan los procesos de adsorción, pueden describirse a través de las isothermas de adsorción de Gibbs, las cuales relacionan el exceso de concentración superficial, con la tensión superficial del sistema (Myers, 1999). Existen dos tipos de adsorciones posibles, determinadas por el tipo de fuerzas involucradas en el proceso: la adsorción química y la adsorción física (Ruthven, 1984; Kralik, 2014). La fisisorción o adsorción física, ocurre cuando las fuerzas de atracción entre el adsorbato y el adsorbente son del tipo Van der Waals. En estos casos es común la formación de multicapas (**Figura 4.2-0**), con reacciones exotérmicas, con valores de entalpías muy bajos (20 a 40 kJ/mol), lo cual se observa también en los valores bajos de energía de activación, que facilitan la reversibilidad de estos procesos (Inglezakis y Zorpas, 2012).

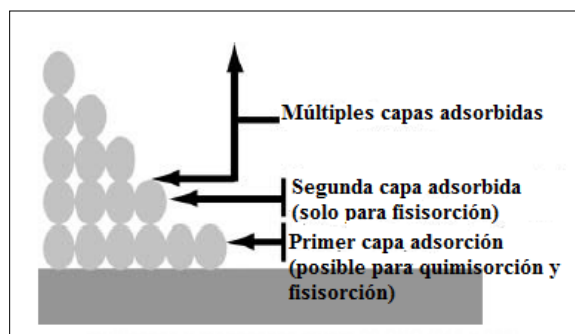


Figura 4.2-0 Adsorción multicapas sobre una superficie sólida. La primera capa puede deberse a adsorción física o química, las subsiguientes solo pueden ser fisisorciones. (Myers, 1999)

Por otro lado, la quimisorción o adsorción química, es característica de los procesos en los cuales las fuerzas de atracción son más fuertes que las del tipo Van der Waals, como es el caso de las presentes en los enlaces covalentes. Además, en estos casos lo usual es la formación de monocapas. Las entalpías de adsorción tienen valores elevados (80 a 240 kJ/mol), siendo también reacciones exotérmicas. La quimisorción tiene una barrera de energía cinética mayor que la fisisorción (Myers, 1999), por lo que muchas veces esta antecede a la primera (**Figura 4.2-1**)

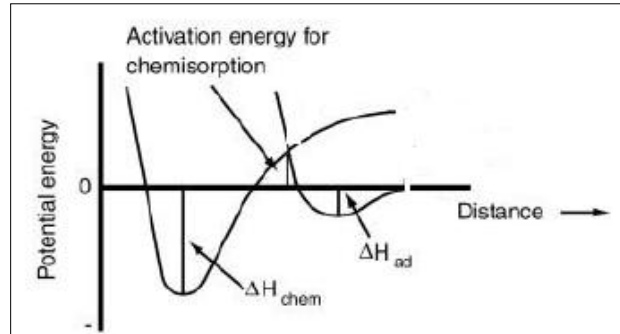


Figura 4.2-1 Los perfiles energéticos de una adsorción física y química son diferentes. El fenómeno de una quimisorción fuerte puede ser precedido por una fisisorción. (Fuente: Myers, 1999)

Se define la adsorción como el proceso de acumulación espontánea de materia sobre una interface. Sin embargo, el concepto de adsorción también se emplea para referirse a la cantidad de materia retenida. Se define como adsorbible a los componentes que son susceptibles a ser adsorbidos en la fase sólida, la cual se denomina adsorbente, y una vez que una sustancia queda retenida, se le denomina adsorbato (Norde, 2003). Si el adsorbato es inmovilizado en la superficie del adsorbente en un largo periodo de tiempo, en comparación con los movimientos difusivos del adsorbible, el adsorbato, en conjunto con el sitio de la superficie del adsorbente al cual está unido, se denomina complejo de adsorción.

La adsorción de metales pesados sobre minerales arcillosos depende de las características de carga del adsorbente (magnitud de la carga superficial y tipo de carga), es decir, la composición de los grupos funcionales, la topología y la pureza de la fase sólida así como también de las propiedades del metal como radio iónico y carga y sus características de fuerte-levé ácido base (Newman y Brown, 1987). Otros factores como concentración del metal, pH, fuerza iónica, tipo y concentración de iones competidores, la relación sólido/líquido y la temperatura, también afectan los procesos de adsorción (Ding *et al.*, 2009). La adsorción de iones metálicos sobre la superficie de un mineral arcilloso es responsable del efecto de retardo observado durante el transporte de masa en un medio poroso (Fetter, 2002; Francisca *et al.*, 2012).

Algunos estudios (Ghomri *et al.*, 2013; Boujelben *et al.*, 2015) dan cuenta de que la adsorción de metales sobre minerales arcillosos alcanza el equilibrio a tiempos que varían entre

los 15 y 360 minutos para condiciones normales (temperatura ambiente). El proceso por el cual una molécula de adsorbible se adhiere sobre la superficie de un material adsorbente responde a cuatro mecanismos de difusión posibles o pasos (difusión del adsorbible desde el seno de la fase líquida hacia la película líquida que rodea al sólido, la difusión a través de la película líquida, la difusión intrapartícula y la adsorción del adsorbato sobre los sitios internos del adsorbente). De las anteriores la difusión del adsorbato en los sitios internos es muy rápida por lo que suele despreciarse y de este modo el control de la cinética está vinculado a los procesos difusivos involucrados en las primeras etapas (Achla y Singh, 2017).

Al ser la adsorción el resultado de un proceso dinámico entre la velocidad de adsorción propiamente dicho y la velocidad de desorción del adsorbato en el adsorbente (*Figura 4.2-2*), es de interés analizar el tiempo en el cual dicha reacción alcanzará el equilibrio, como así también, el rendimiento en términos de la capacidad de adsorción, que presentará el adsorbente. Con el fin de obtener estos parámetros, se desarrollan a continuación los modelos cinéticos que contribuyen a ajustar el efecto del tiempo de contacto sobre el proceso de adsorción y también un análisis de las isotermas de adsorción, las cuales ayudan a comprender el tipo de interacciones posibles entre adsorbato-adsorbente en condiciones de equilibrio.

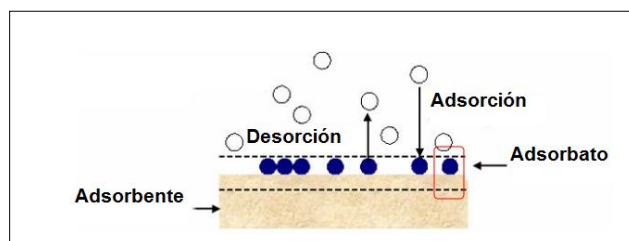


Figura 4.2-2. Representación de los equilibrios de adsorción-desorción.

4.2.1 Modelos cinéticos

Para explicar el comportamiento cinético, existen variados modelos teóricos (por ejemplo pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, pseudo orden “n”, Langmuir, Elovich entre otros). En este sentido, numerosos estudios realizados para los procesos de adsorción metal-mineral arcilloso, ajustan los resultados reales con los modelos de pseudo-primer orden y

pseudo-segundo orden (Turan *et al.*, 2011; Sdiri *et al.*, 2014; Ugwu e Igbokwe., 2019; Ghnimi y Srasra, 2019). Ambos modelos tienen las siguientes hipótesis (Largitte y Pasquier, 2016):

- La adsorción solo puede ocurrir en sitios localizados y no involucran la interacción entre los iones adsorbidos.
- La energía de adsorción no depende de la extensión de la superficie.
- La máxima adsorción corresponderá a una monocapa saturada de adsorbato sobre la superficie del adsorbente.
- La concentración de metal se considerara constante.

Las expresiones matemáticas para describirlos se obtienen de la integración de la ecuación general (Moussout *et al.*, 2018):

Ec. 4.0

$$\frac{dq_t}{dt} = k_n(q_e - q_t)^n$$

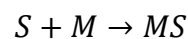
Donde q_e y q_t son las cantidades de adsorbato consumido por masa de adsorbente en el tiempo de equilibrio y a cualquier momento “t”, respectivamente; mientras que k_n es la constante de velocidad de reacción para pseudo-n-orden y n representa el orden de la reacción. Los valores de q_e se obtiene a partir de datos experimentales de acuerdo a la expresión:

Ec. 4.1

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m_{ads}} \times V_{sol}$$

Siendo C_0 y C_e las concentraciones iniciales y de equilibrio del adsorbible en la fase líquida (mg/L) respectivamente, m_{ads} es la masa de adsorbente (g) y V_{sol} es el volumen de la solución (L).

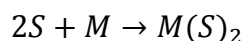
El **modelo de pseudo primer orden** presentado por Lagergren en 1898, es descrito a partir de la siguiente reacción irreversible:



Donde S son los sitios de adsorción (sustrato), M es el adsorbible (en este caso ión metálico) y MS es el complejo formado por la adsorción.

Se obtiene a partir de la resolución de la ecuación (Ec. 4.0) para $n = 1$, con las condiciones de contorno respectivas (cuando $t=0$, $q_t = 0$ y cuando $t= t$, $q_e = q_t$), el modelo matemático para este orden particular de reacción (Ec. 4.2) admite su forma no lineal (Ec. 4.3)

Por otro lado, el **modelo de pseudo segundo orden** estudiado por Ho y McKay (1999) y Ho, (2004), está representado por la siguiente reacción:



Donde análogamente, S son los sitios de adsorción (sustrato), M es el adsorbible (en este caso ión metálico) y $M(S)_2$ es el complejo formado por la adsorción.

Del mismo modo, la obtención de la expresión matemática que describe esta cinética se consigue integrando la ecuación diferencial (Ec. 4.0) para el caso particular en que $n = 2$, sujeto a las mismas condiciones de borde (cuando $t=0$, $q_t = 0$ y cuando $t= t$, $q_e = q_t$). La solución obtenida (Ec. 4.4) admite su forma linealizada (Ec. 4.5).

En la **Tabla 4.2.1** se sintetizan las expresiones matemáticas para ambos modelos, en sus expresiones no lineales y lineales.

Tabla 4.2.1. Resumen de las expresiones matemáticas desarrolladas para los modelos cinéticos PFO y PSO

Modelo	Expresión lineal	Expresión no lineal
Pseudo primer orden (PFO)	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$ (Ec. 4.2)	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$ (Ec. 4.3)
Pseudo segundo orden (PSO)	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$ (Ec. 4.5)	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{q_e k_2 t + 1}$ (Ec. 4.4)
Observaciones:	q_e (mg/g) q_t (mg/g)	t (min) k_2 (g/mg.min) k_1 (min ⁻¹)

4.2.2 Isotermas de adsorción

Normalmente en los equilibrios de adsorción, ajustar una reacción a una determinada expresión matemática es importante en el análisis de modelos, el diseño operacional y la práctica aplicable de los sistemas de adsorción. Habitualmente, suelen representarse expresando

gráficamente la fase sólida contra su concentración residual (Inglezakis y Zorpas, 2018). Los parámetros fisicoquímicos asociados, junto con los supuestos termodinámicos subyacentes, proporcionan una visión general del mecanismo de adsorción, las propiedades superficiales y el grado de afinidad por los adsorbentes. A través de los años se han desarrollado una variedad de modelos de isothermas (Langmuir, Freundlich, Branauer-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).

En general, una isoterma de adsorción es una curva que describe el fenómeno que rige la retención o movilidad de una sustancia desde medios acuosos hacia una fase sólida a temperatura y pH constante. El equilibrio de adsorción se establece cuando la fase que contiene al adsorbato es contactada con el adsorbente un tiempo suficiente, el cual garantice alcanzar el equilibrio dinámico entre las concentraciones del adsorbible en solución y en la interface (Foo y Hameed, 2010). Típicamente, una isoterma de adsorción se describe en términos de la relación entre la cantidad de adsorbato en la superficie de un sólido Q_e (mg/g), representado en el eje de las ordenadas y la concentración de equilibrio remanente C_e (mg/L), representado en el eje de las abscisas. 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 4.2.2**) las cuales a su vez se dividen en otros cuatro subgrupos, para equilibrios en solución (Spaltro, 2017).

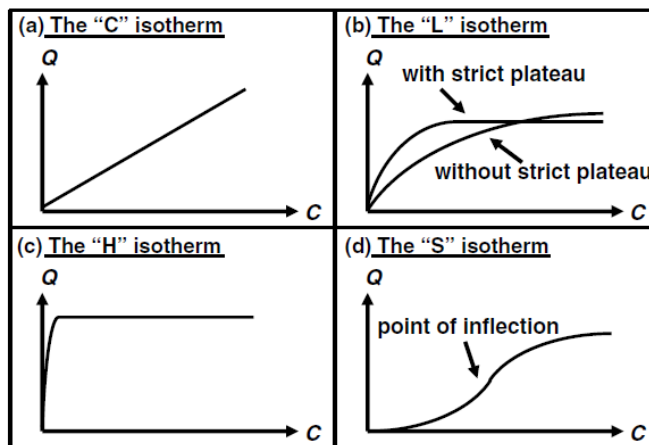


Figura 4.2.2 Clasificación general de los tipos de isothermas según Giles *et al.*, 1974 (Fuente: Limousin *et al.*, 2007)

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.*, 1975). 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 4.2.2**) (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 isoterms.
- **Tipo H** (High affinity alta afinidad): 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 isoterms 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). En la siguiente tabla se resumen los mismos (**Tabla 4.2.2**)

Tabla 4.2.2. Algunos modelos clásicos de isotermas de adsorción y sus fórmulas analíticas. (Fuente: compilado por Limousin et al., 2007)

Tipo de Curva	Modelo	Fórmula
Curva "C"	Lineal	$Q = K_d C$
	Lineal para la especie i, en competencia con otras especies	$Q_i = \frac{K_d C_i}{\sum_{j=1}^n a_{i,j} C_j}$
Curvas "L" o "H"	Freundlich	$Q = FC^n$
	Freundlich con competencia entre dos especies i y j	$Q_i = F_i C_i (a_{i,j} C_j)^{n-1}$
	Freundlich con competencia entre m especies	$Q_i = F_i C_i \left(\sum_{j=1}^m a_{i,j} C_j \right)^{n-1}$
	Temkin	$Q = K_1 \ln(C) + K_2$
	Rothmund-Kornfeld (intercambio entre dos iones i y j)	$\frac{Q_i}{Q_j} = K_{ex} \left(\frac{C_i}{C_j} \right)^n$
	Langmuir	$\frac{Q}{Q_{max}} = \frac{LC}{1 + LC}$
	Langmuir con competencia entre dos especies i y j	$Q_i = Q_{max,i} \frac{L_i C_i}{1 + L_i C_i + L_j C_j}$
	Langmuir con competencia entre q especies	$Q_i = Q_{max,i} \frac{L_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^q L_j C_j}$
	Langmuir-Freundlich	$\frac{Q}{Q_{max}} = \frac{LC^n}{1 + (LC)^n}$
	Langmuir generalizada	$\frac{Q}{Q_{max}} = \left(\frac{LC}{1 + LC} \right)^n$
Redlich-Peterson	$\frac{Q}{Q_{max}} = \frac{LC}{1 + (LC)^n}$	
Toth	$\frac{Q}{Q_{max}} = \frac{LC}{[1 + (LC)^n]^{\frac{1}{n}}}$	

	Hinz	$Q = Q_{max} \sum_{i=1}^{\omega} f_i \prod_{j=1}^{r_i} \left(\frac{A_{i,j} C^{p_{i,j}}}{1 + B_{i,j} C^{q_{i,j}}} \right)^{r_{i,j}}$
Curva “S”	Langmuir sigmoidal	$\frac{Q}{Q_{max}} = \frac{LC}{1 + LC + \frac{S}{C}}$
Observación::	C: Concentración del adsorbible en equilibrio	Q: cantidad de adsorbato retenida en el sólido

Para el desarrollo y análisis de las adsorciones en las cuales el adsorbente es un mineral arcilloso, suele recurrirse a las isothermas de Langmuir y de Freundlich (Djebbar *et al.*, 2012; Boujelben *et al.*, 2015; Veli y Alyüz, 2017).

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 (Q_{max}) 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 obtenida es la siguiente:

Ec. 4.6

$$L = \frac{[\text{complejo superficial}]}{[\text{soluta}][\text{sitio libre}]} = \frac{Q}{C(Q_{max} - Q)}$$

Aquí, Q es la concentración del sólido con el componente retenido y $Q_{max} - Q$ representa la concentración del sólido con los sitios libres de adsorción. Despejando lo anterior la expresión de Langmuir se expresa del siguiente modo:

Ec. 4.7

$$Q = Q_{max} \frac{LC}{1 + LC}$$

La cual suele linealizarse:

Ec. 4.8

$$\frac{Q}{C} = Q_{max}L - LQ$$

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:

Ec. 4.10

$$Q = FC^n$$

Donde F y n son los coeficientes de Freundlich, siendo n adimensional y menor a la unidad y F expresado en L/kg .

Esta ecuación puede linealizarse fácilmente:

Ec. 4.11

$$\log Q = \log F + n \cdot \log C$$

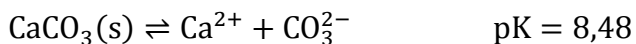
4.3 Química de la interfase calcita- H_2O

Uno de los materiales arcillosos de este estudio, posee en su composición una importante proporción de calcita. La calcita es un polimorfo termodinámicamente estable del $CaCO_3$ y uno de los minerales más reactivos de la superficie terrestre. Numerosos estudios han demostrado que los elementos traza se pueden adsorber sobre la superficie de la calcita y posteriormente ser incorporados en la estructura cristalina de la misma (Cheng *et al.*, 1997,1999; Curti 1999; Elzinga *et al.*, 2006; Rouff *et al.*, 2006). La reactividad de su superficie hace que la calcita sea un importante contenedor de metales pesados, metaloides y otros contaminantes en acuíferos (Dong *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2005) suelos (Wang y Liu, 2005; Zheng *et al.*, 2003) y en plantas de purificación de agua. El comportamiento de la carga superficial de la calcita puede determinar su eficacia en aplicaciones industriales y tener gran influencia en la adsorción de contaminantes. La reactividad de la calcita esta exclusivamente controlada por las propiedades de la interface la

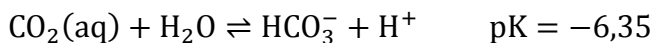
cual está a su vez controlada por la estructura atómica/molecular, la composición química y la nano-topografía de la superficie mineral.

En sus investigaciones, Heberling *et al.* (2014) sostienen que las siguientes reacciones son las que básicamente gobiernan el comportamiento de la calcita en solución:

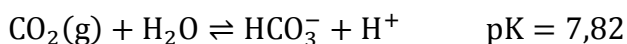
1. Disolución o precipitación:



2. Protonación/ deprotonación de especies carbonatadas (causantes de las propiedades buffer):



3. Disolución del CO_2 en agua:



4. Reacciones de complejación de cationes con ligandos carbonatados.

La calcita consiste en iones Ca^{2+} y CO_3^{2-} expuestos en la superficie. La relación de Ca^{2+} vs CO_3^{2-} y la geometría con la cual los iones CO_3^{2-} se exponen, principalmente los átomos de oxígeno en el límite de fase, depende de la orientación cristalográfica de la cara cristalina. De acuerdo a estudios teóricos, la cara (104) del romboedro de calcita es la más estable en contacto con agua (Massaro *et al.*, 2008). Debido a la gran abundancia de esta cara en los cristales que crecen de una solución, se asume que todas las propiedades de interface de la calcita son similares a las que ocurren en esta cara.

Una coordinación incompleta de los iones superficiales, comparada con los iones en el seno del cristal, es la causante de la presencia de cargas parciales, la disponibilidad de sitios de enlace en la superficie del mineral y finalmente, la energía superficial. Se han realizado numerosos estudios (difracción superficial, microscopia de fuerza atómica) para caracterizar la estructura 3D de la interface calcita (104)-agua (Heberling *et al.*, 2011b). Los resultados indican que uniones sin saturar de la superficie son saturadas por moléculas de agua adsorbidas, las cuales resultan en dos capas de agua encima de la cara 104 y que los átomos de superficie están levemente más relajados en comparación con los del seno del cristal. También observaron que el

Ca^{2+} forma complejos de esfera externa por encima de la capa de hidratación superficial, mientras que es menos claro lo que sucede con el anión CO_3^{2-} .

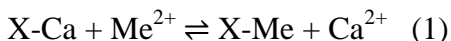
Las mediciones de potencial zeta de la calcita revelaron que la carga superficial de la misma esta principalmente determinada por la adsorción de Ca^{2+} (y CO_3^{2-}). El pH tiene un efecto menor en la carga superficial en términos de protonación/deprotonación de sitios superficiales (Heberling *et al.*, 2014). Basado en los datos de potencial zeta, estos autores desarrollaron un modelo de complejación superficial Basic-Stern. Este modelo sugiere que existe una carga negativa permanente relativamente alta en el plano-0 (que es el que está localizado alrededor de los átomos de O orientados hacia afuera y la primera capa de moléculas de agua). Para compensar esta carga negativa, la adsorción de cationes en el plano-b (localizado más allá de las capas de hidratación) es generalmente alta. Esto constituye las bases para entender las interacciones entre la calcita y los elementos traza.

La sorción de elementos traza por parte de la calcita incluye numerosos procesos que han sido identificados y caracterizados a escala molecular en la década pasada. Los más comunes son adsorción de iones en la interfase calcita-agua por complejos de esfera externa e interna, reacciones de intercambio iónico en la monocapa superficial de la calcita o incorporación de elementos traza dentro de la calcita ya sea en sitios dislocados o desordenados o sustituyendo al calcio o carbonato en diferentes sitios en el seno del cristal de la estructura de la calcita. Adsorción por complejos de esfera interna ha sido demostrado para Cu(II) y Zn(II) (Elzinga *et al.*, 2006; Heberling *et al.*, 2011a).

Otros estudios atribuyen carga negativa a la superficie de calcita debido a la mayor proporción de iones CO_3^{2-} . Esto se debe a que la diferencia de radios entre el Ca^{2+} y el CO_3^{2-} promueve la existencia de vacancias en la red cristalina. Como es más probable, por el tamaño y la energía involucrada, una vacancia de Ca^{2+} (puesto que posee menor tamaño), la estructura de la calcita tendrá carga negativa (Monfared *et al.*, 2015).

Para Gaskava *et al.*, 2009 la remoción de metales pesados por la calcita puede ocurrir principalmente por adsorción y co-precipitación, siendo la formación de soluciones sólidas menos comunes ($\text{ZnCO}_3\text{-CaCO}_3$). Zachara *et al.* (1991) midieron la sorción de siete metales bivalentes a fuerza iónica constante (0,1 M) y a amplios rangos de concentraciones metálicas y

pH, de suspensiones agua-calcita. El modelo de sorción incluye “intercambio iónico” en posiciones específicas y estimación de especies catiónicas en solución acuosa (distribución por especies):



Donde X es la posición de intercambio en la superficie del mineral. Ellos no consideraron la naturaleza química de los complejos superficiales sino que asumieron que las posiciones X-Ca y X-Me y las constantes ($\log^c K_{ex}$) calculadas eran específicas para todos los tipos de interacción, desde adsorción hasta coprecipitación, incluyendo intercambio iónico o formación de soluciones sólidas. La constante de la reacción anterior (1) (el superíndice c implica que es condicional) queda expresada del siguiente modo:

$${}^cK_{ex} = \frac{[X - Me](Ca^{2+})}{[X - Ca](Me^{2+})}$$

Donde las concentraciones de los cationes en la solución y en la superficie de la fase sólida están expresadas en mol/L. Obviamente ${}^cK_{ex}$ no difiere de Kd pero para el Zn(II) sus valores son muy diferentes por causa de la no linealidad de las isothermas de sorción. Zachara *et al.* (1991) no pudieron explicar este fenómeno y lo relacionaron con la estructura electrónica específica del Zn(II). Estudios recientes de espectroscopia EXAFS (Elzinga y Reeder, 2002; Elzinga *et al.*, 2006; Rouff *et al.*, 2005, 2006) mostraron que todos los cationes estudiados reemplazantes del Ca^{2+} en la posición octaédrica estaban presentes en la superficie de la calcita formando complejos con diferentes configuraciones (**Figura 4.3**). Datos previos permiten establecer una conclusión importante: la opinión generalizada de que los cationes se adsorben rápidamente sobre la fase sólida y luego se incorporan lentamente dentro de la red cristalina requiere de una verificación exhaustiva. Para las reacciones que se desarrollaron en el equilibrio calcita-solución (pH= 8,3), las experiencias desarrolladas a lo largo de 2,5 años mostraron solamente la formación de complejos de adsorción de esfera interna, sin evidencias de formación de soluciones sólidas ($Me_xCa_{1-x}CO_3$).

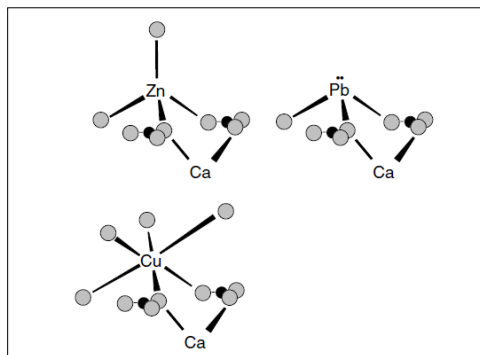
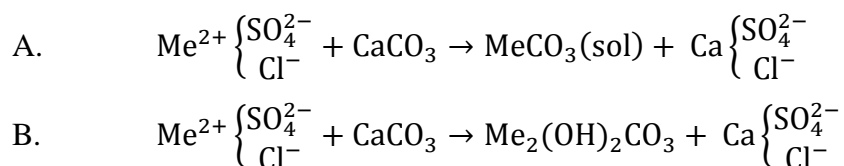


Figura 4.3 Uniones entre iones Cu^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} y la superficie de calcita. En gris y negro se representan los átomos de oxígeno y carbono respectivamente. (Fuente: Elzinga et al., 2006)

El modelado de coprecipitación implica que (1) las concentraciones de los elementos traza son más bien altas, pero insuficientes para la precipitación de sus fases individuales, (2) todos los centros de adsorción o de intercambio estén saturados y (3) el seno de la nueva fase del componente traza (superficie precipitada) tiene distinta solubilidad que el mineral (la energía libre de Gibbs de la fase en formación es usualmente menor en algunas Kcal/mol de la del mineral).

Por otro lado, Perez- Sirvent *et al.* (2019) han investigado la retención de metales pesados (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , As^{5+}) sobre piedra caliza. Ellos sugieren que la calcita, en contacto con soluciones metálicas, puede producir precipitados en forma de carbonatos e hidroxicarbonatos de acuerdo a los siguientes mecanismos:



En estos casos, la prevalencia de un precipitado por sobre el otro dependerá del pH alcanzado cuando las soluciones metálicas se contactan con el adsorbente y alcanzan el equilibrio. Ellos encontraron que para el caso de Cu(II) y Zn(II), como la diferencia de pH entre la solución metálica (pH 3,22) y el pH luego del equilibrio (8,1) fue muy elevada, entonces prevalece la hidrólisis de formación de $\text{Me}(\text{OH})^+$, es decir, el mecanismo más probable es el (B).

Otros autores, han manifestado la importancia del carbonato de calcio en la adsorción de Cu(II) y Zn(II), mediante ensayos en columna con este mineral en polvo. Sus resultados muestran que este mineral posee capacidades máximas de adsorción de 569,92 mg/g para el Cu(II) y 609.34 mg/g para el Zn(II) (Ahmad *et al.*, 2012).

V. SECCIÓN EXPERIMENTAL

5.1 Materiales

5.1.1 Materiales adsorbentes

En el presente estudio se utilizaron como materiales adsorbentes arcilitas naturales extraídas de los alrededores de la ciudad de Neuquén. Específicamente, consisten en una bentonita comercial de la formación Allen, perteneciente al yacimiento Castiglione & Cía, ubicado en las inmediaciones de la zona del lago Pellegrini, denominada comercialmente CATAE y una fangolita calcárea de la formación Roca, cuyos afloramientos están ubicados en el sector este de la cuenca sedimentaria Neuquina, en la Norpatagonia Argentina; de denominación NTOL. Ambas arcilitas tienen la consistencia de una roca dura y para los ensayos de esta investigación se utilizó todo el material, sin previa separación de la fracción menor a 2 micrones, molido a tamiz pasante malla N° 80, ya que son las condiciones en las que se comercializan habitualmente. Las caracterizaciones físicas, químicas y mineralógicas de estos materiales han sido estudiadas con anterioridad por Musso *et al.* (2010) y Musso *et al.* (2014). Sus principales propiedades se sintetizan en la **Tabla 5.1.1**.

Tabla.5.1.1 Caracterización de las arcillas en estudio.

	PROPIEDAD	CATAE	NTOL
MINERALOGÍA (%)	Esmectita	90	-
	Illita	-	10
	I/S	-	80
	S en I/S	-	75
	Cuarzo	2±0.5	7±1
	Yeso	1,5-2	-
	Ceolita	3-4	2
GRANULOMETRÍA (%)	Calcita (carbonatos)	0,4	10
	Arcilla	90	30
	Limo	8	69
	Arena	2	<1
PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS	Superficie específica externa ⁽¹⁾ (m ² /g)	42	99
	Superficie específica total ⁽²⁾ (m ² /g)	754	642,8
	Capacidad de intercambio catiónico ⁽³⁾	105,9	97,61
	pH ⁽⁴⁾	7,04	8,97
CARACTERÍSTICAS GEOTÉCNICAS	Peso específico ⁽⁵⁾	2,7	2,64
	Contenido Humedad ⁽⁶⁾ (%)	11,3	5,5
	Límite líquido ⁽⁷⁾ (%)	340	117
	Actividad	3,14	0,28
	Conductividad Hidráulica ⁽⁸⁾ (m/s)	2,02x10 ⁻¹²	1,80x10 ⁻¹¹

Métodos aplicados: (1) adsorción de N₂ (BET) (2) adsorción molécula EGME (3) Meier y Kahr (1999) (4) pH suspensión arcilla-agura (6,41%)(5) Método del pictómetro en arcilla secada a 105°C. (6) ASTM D2216. (7) ASTM D4318. (8) ASTM D2434.

5.1.2 Reactivos

Para la preparación de las soluciones metálicas se utilizaron sales de Cu(NO₃)₂.3H₂O y Zn(NO₃)₂.6H₂O, a las cuales se les reguló la fuerza iónica con una solución de NaCl 0,08 M.

Para la preparación de las soluciones de calibración del equipo de espectroscopia de absorción atómica, se utilizaron soluciones estándar de cobre y zinc de concentración 1000 mg/L (Fluka-analitical) y grado analítico. Las diluciones se realizaron con HNO₃ al 3% en agua miliQ.

Para el ajuste de pH se prepararon soluciones de HCl y NaOH en un rango de concentraciones que varía entre 0,001 N y 1 N

Para analizar el efecto de la presencia de compuestos orgánicos, se prepararon soluciones madre de concentración 100 mg/L a partir de las respectivas sales, utilizando como diluyente una

solución electrolítica de NaCl 0,08 N. En la **Tabla 5.1.2** se brindan las especificaciones técnicas de las mismas.

Tabla 5.1.2: Especificaciones técnicas de los reactivos utilizados como aditivos.

Aditivo	Características
Ácido Húmico	Leonardite provisto por IHSS (International Humic Substances Society)
Fenol	Fórmula Química C_6H_5OH Peso Molecular 94.11 g/mol Solubilidad en agua 83 g/mL (a 20°C)
Surfactante Aniónico: Dodecibencenosulfonato de Sodio (LAS)	Fórmula Química $C_{18}H_{29}NaO_3S$ Peso Molecular 348.477 g/mol CMC 815 mg/L

5.2 Metodología

Todas las experiencias en este trabajo fueron del tipo *batch*. Los experimentos en contactores *batch* proveen información fundamental sobre el comportamiento de los adsorbentes utilizados en los estudios de adsorción. Los sistemas *batch* permiten realizar estudios cinéticos y termodinámicos de un proceso. La solución a tratar y el adsorbente se contactan hasta alcanzar las condiciones de agitación perfecta en un contactor durante un tiempo preestablecido que garantice la aproximación al equilibrio a determinadas condiciones de temperatura, presión y (cuando el sistema lo requiera) fuerza iónica y pH. Luego la muestra se filtra para separar el adsorbente sólido y el adsorbato en equilibrio de la solución que es cuantificado aplicando métodos analíticos apropiados. Además de esto, dado que los contactores *batch* son sistemas cerrados, en ellos se puede controlar con relativa facilidad otros parámetros de interés para los procesos de adsorción como por ejemplo el pH, la fuerza iónica, temperatura, etc. Asimismo la técnica brinda la ventaja de ser sencilla, económica y fácilmente reproducible (Crini *et al.*, 2018).

En todos los ensayos de adsorción en *batch* del presente trabajo se ha mantenido la relación arcilla/solución en 1,25 g/L por tratarse del dosaje óptimo para el caso de soluciones monometálicas (El-Bayaa *et al.* 2009). La fuerza iónica del medio se reguló con una solución de NaCl 0,08 M. En todos los casos se midió y se fijó el pH de las soluciones de contacto a 5,5. Los

valores de fuerza iónica y pH se seleccionaron de manera de simular las condiciones de un lixiviado joven en la fase acidogénica (Carey *et al.*, 2000) (condición más desfavorable desde el punto de vista ecológico). La lectura de los valores de pH se realizó con un pHmetro digital y soluciones de calibración a pH 4 y 7. La cantidad de metal adsorbida se calculó por diferencia a través de la concentración del metal en equilibrio y la concentración de metal en la solución inicial previo al contacto (**Ec.4.1**). Dichas lecturas se realizaron en un equipo de absorción atómica de llama modelo AAnalyst 200, marca Perkin Elmer, con software de procesamiento y control, modelo AA WINLAB y lámparas de Zn(II) y Cu(II) (**Figura 5.2**).



Figura 5.2 Equipo de Adsorción Atómica (EAA) Perkin Elmer 200.

5.2.1 Experimentos cinéticos para la adsorción de Cu(II) y Zn(II)

Se pesaron 0,635 g de cada adsorbente (CATAE y NTOL) y se los dispersó en 400 mL de solución de electrolito. A esta dispersión se le ajustó el pH a 5,5. Posteriormente, se contactó con 100 mL de solución de Cu(II) o Zn(II) concentradas, de modo que al adicionarse a la arcilla en dispersión, las concentraciones fueran de 3 mg/L y 1 mg/L respectivamente, y se llevó a agitación constante. A intervalos regulares de tiempo, se extrajeron alícuotas de 10 mL con

jeringa, con el fin de no exceder el 10% del volumen inicial del contactor (Largitte *et al.* 2016). La separación se filtró utilizando filtros de membrana microporosa de celulosa de 0,45 μm . La concentración de esta solución (concentración de metal en equilibrio) se midió con un espectrofotómetro de absorción atómica.

La cantidad adsorbida de cada metal se calculó de acuerdo a la siguiente expresión:

Ec. 4.1

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m_{ads}} \times V_{sol}$$

Donde:

- q_e es la concentración del metal retenido en el sólido (mg/g).
- C_0 es la concentración inicial de la solución metálica en fase líquida (mg/L).
- C_e es la concentración de equilibrio de la solución metálica en fase líquida (mg/L).
- m_{ads} es la masa de adsorbente (arcilla) (g).
- V_{sol} es el volumen de la solución (L).

Se realizaron ajustes de *pseudo* primer orden y *pseudo* segundo orden tanto en las expresiones no lineales como en sus respectivas linealizaciones (**Tabla 5.2.1**) con el objetivo de comparar y extraer conclusiones. La validación de los ajustes se realizó teniendo en cuenta el coeficiente de determinación R^2 , de este modo el mejor ajuste es aquel que presente un coeficiente más cercano a la unidad.

Tabla 5.2.1. Expresiones matemáticas de los modelos utilizados para ensayos de cinética de adsorción

Modelo	Expresión matemática no lineal	Expresión matemática linealizada
Pseudo primer orden (PFO)	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$
Pseudo segundo orden (PSO)	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{q_e k_2 t + 1}$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$

En las expresiones anteriores se definen:

- q_t = Cantidad adsorbida al tiempo “t” (mg/g)
- q_e = Cantidad adsorbida en el equilibrio de adsorción (mg/g)

- k_1 =Constante de velocidad para una cinética de pseudo-primer orden (min^{-1})
- k_2 = Constante de velocidad para una cinética de pseudo-segundo orden ($\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$)

5.2.2 Isotermas de adsorción de Cu(II) y Zn(II)

Se contactaron 0,031 g de la fracción total de cada arcilla (NTOL o CATAE según el caso) con 25 mL de solución metálica cuyas concentraciones variaron entre 3 a 220 mg/L para el Cu(II) y entre 1 a 210 mg/L para el Zn(II). Las muestras se colocaron en un agitador plano orbital durante 24 hs a fin de asegurar que se alcance el equilibrio de adsorción. Se trabajó en condiciones ambientales, es decir, temperatura de 25 °C y presión atmosférica. Una vez alcanzado el tiempo de equilibrio de adsorción, cada muestra se centrifugó a 3600 rpm durante 20 minutos. El sobrenadante se filtró utilizando filtros de membrana microporosa de celulosa de 0,45 μm . Las soluciones se guardaron en botellas de polipropileno en condiciones refrigeradas hasta posterior lectura en el espectrofotómetro de absorción atómica (EAA).

La cantidad de metal removido se calculó por diferencia entre las concentraciones iniciales y finales de cada metal en fase líquida, según la siguiente expresión:

Ec. 4.1

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}$$

Donde.

- q_e = Cantidad de iones metálicos adsorbidos por la arcilla (mg/g).
- C_0 = Concentración inicial de la solución metálica (mg/L).
- C_e = Concentración de equilibrio del metal en fase líquida (mg/L).
- V = Volumen de la solución líquida (L)
- m = Masa de la muestra de arcilla (g).

Con los datos obtenidos se realizaron ajustes según los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich en sus expresiones no lineales con el objetivo fundamental de que todos los datos tengan la misma ponderación en el cálculo de las constantes. En la **Tabla 5.2.2** se sintetizan las expresiones matemáticas de los modelos utilizados. La validación de los mismos

puede realizarse con numerosos parámetros estadísticos, sin embargo, por tratarse de un sistema arcilla natural/metal, Foo Y Hameed (2010) sugieren que es suficiente utilizar como criterio de validación el coeficiente de determinación R^2 , de modo que el modelo que mejor aproxime la situación experimental corresponderá a aquel que presente un valor de R^2 más próximo a la unidad.

Tabla 5.2.2 Modelos matemáticos para isotermas de adsorción.

Modelo	Expresión Matemática
LANGMUIR	$q_e = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L C_e}$
FREUNDLICH	$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$

En estas expresiones:

- q_e = Cantidad de iones metálicos adsorbidos por la arcilla en el equilibrio (mg/g).
- C_e = Concentración de equilibrio del metal en fase líquida (mg/L).
- Q_m = Máxima capacidad de cobertura de la monocapa (mg/g)
- K_L = Constante de isoterma de Langmuir. (L/mg)
- K_F = Constante de Freundlich (mg/g). (L/mg)^{1/n}
- n = Parámetro de Freundlich, intensidad de adsorción.

5.2.3 Efecto de la presencia de compuestos orgánicos en la adsorción de Cu (II)

Se prepararon soluciones de Cu(II) de concentración 3 mg/L para evaluar el efecto de la presencia de los compuestos orgánicos seleccionados. Las concentraciones de los compuestos orgánicos fueron: 1-10-50 mg/L para ácido húmico, 1-5-10 mg/L para fenol y 1-25-50 mg/L para el surfactante. Las condiciones de pH, fuerza iónica y tiempo de contacto son las mismas que las descriptas en puntos anteriores.

En los ensayos de adsorción en presencia de ácido húmico, se realizaron además ensayos de adsorción en *batch* en las mismas condiciones sobre la fracción menor a 2 μm a fin de comparar el comportamiento con la fracción total.

Con los datos obtenidos se calculó la concentración y el porcentaje de cobre adsorbido para cada ensayo.

Ec. 5.2.3.A

$$C_{Cu}^{ads} = C_0 - C_{eq}$$

Ec. 5.2.3.B

$$\% ads = \frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \times 100$$

Donde:

- C_{Cu}^{ads} = Concentración de Cu(II) adsorbida (mg/L).
- C_0 = Concentración inicial de Cu (II) (mg/L).
- C_{eq} = concentración de Cu(II) de equilibrio (mg/L).
- $\% ads$ = Porcentaje de adsorción.

5.2.3.1 Separación de fracción menor a dos micrones

Se pesaron 4 g de muestra granular de cada arcilla y se dispersaron con 200 ml de agua destilada. Cuando fue necesario, se utilizó un ultrasonido cuerno, por un lapso de 1 minuto, a fin de ayudar a dispersar los sólidos. La separación se produjo por centrifugación a 3600 rpm por 6 minutos. Los tiempos de centrifugación se calcularon según la siguiente expresión:

Ec. 5.2.3.1

$$T = \frac{\eta \cdot \log\left(\frac{R_2}{R_1}\right)}{3,81 r^2 N^2 (\rho - \rho_0)} + 2 \left(\frac{t_a + t_d}{3}\right)$$

Donde:

- T = Tiempo total (s)
- t_a = Tiempo de aceleración (s)
- t_d = Tiempo de desaceleración (s).
- η = Viscosidad (Poissee).
- R_2 = Distancia final de la partícula al eje de rotación (cm).

- R_1 = Distancia inicial de la partícula al eje de rotación (cm).
- r = Radio de la partícula (cm).
- N = Velocidad angular (rpm).
- ρ = Densidad del líquido (g/cm^3).
- ρ_0 = Densidad de la partícula (g/cm^3).

El sobrenadante se concentró centrifugando a 3600 rpm por 15 minutos. El sólido se colectó y se extrajo el exceso de humedad en un horno a 60 °C durante 48 hs.

5.2.3.2 Caracterización de los complejos de Cu-Arcilla-Ácido Húmico por UV-Visible

Para esta medición se separaron los sobrenadantes obtenidos luego de haber alcanzado el equilibrio, de las muestras que contenían ácido húmico en una concentración de 50 mg/L y el material adsorbente (CATAE y NTOL ambas en fracción total). Estos sobrenadantes (compuestos por Ácido Húmico y Cu(II)) se analizaron en un espectrofotómetro UV-Visible, lo que permitió calcular la concentración de ácido húmico presente en la fase líquida y por diferencia directa respecto de la concentración inicial del compuesto orgánico que era conocida, se pudo inferir la cantidad del mismo que ha sido adsorbido por la arcilla.

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Cinética de adsorción de Cu(II) y Zn(II)

El estudio sobre cinética de adsorción de metales pesados en minerales arcillosos representa un aporte valioso para determinar la retención de tales contaminantes en medios acuosos y realizar una primera aproximación a mecanismos de reacción posibles. Es importante porque permite determinar la velocidad de adsorción del adsorbible en el adsorbente y el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. Los datos cinéticos se reúnen para comprender la dinámica de la reacción en términos del orden de la constante de velocidad del proceso (Komy *et al.*, 2014). En todos los ensayos de esta sección, los efectos del tiempo de contacto para la adsorción de Cu(II) y Zn(II) sobre la fracción total de CATAE y NTOL se han analizado con concentraciones iniciales bajas de ambos metales (3 mg/L y 1 mg/L para Cu(II) y Zn(II) respectivamente). A concentraciones iniciales bajas de metal, la relación entre los metales y la

masa de adsorbente es baja y entonces la adsorción no depende de la concentración inicial (Malamis y Katsou, 2013).

Los resultados de los ajustes no lineales de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden se presentan en las **Figuras 6.1.1, 6.1.2, 6.1.3 y 6.1.4**. En estos gráficos se observa que los puntos experimentales pueden ser divididos en dos regiones con distintos comportamientos: al inicio, la cantidad adsorbida (q_t) aumenta rápidamente con el tiempo de contacto hasta alcanzar un punto a partir del cual no hay variación de q_t con el tiempo, es decir se alcanza el equilibrio. Este comportamiento coincide con lo reportado por varios autores (Boujelben *et al.*, 2015; Larakeb *et al.*, 2017; Bourliva *et al.*, 2018,) que establecen tiempos de equilibrio para metales en el rango de 20 a 150 minutos (**Tabla 6.1.2**). En el presente trabajo, para el caso de NTOL-Cu(II), la adsorción es prácticamente instantánea, alcanzando el equilibrio antes de los 5 minutos de contacto. En el sistema CATAE-Cu(II) por otro lado, la cinética es algo más lenta, observándose que a los 50 minutos se alcanza el equilibrio. No obstante, en los primeros 25 minutos se alcanza el 90% del valor de remoción final. En el caso del Zn(II), ambos materiales presentaron velocidades similares, alcanzando el equilibrio a los 150 minutos, aunque luego de los 50 minutos se logró el 85-90% de la remoción final (en el equilibrio).

De acuerdo a resultados experimentales, algunos autores que han trabajado en sistemas similares, utilizando arcillas naturales para remover Cu(II) y Zn(II) (Sen y Gomez, 2011; Sen y Khoo, 2013; Melichová y Hromada., 2013; Akpomie y Dawodu, 2016) sostienen que la rápida remoción de metal observada al comienzo de las cinéticas está asociada a la disponibilidad de un gran número de sitios activos al inicio del contacto, lo cual facilita la adsorción. En esta etapa, la velocidad es controlada por los procesos difusivos externos, mientras que al acercarse al equilibrio, la utilización y subsecuente saturación de los sitios activos genera que los procesos difusivos del metal desde la superficie hasta los sitios de intercapa del sólido la ralenticen.

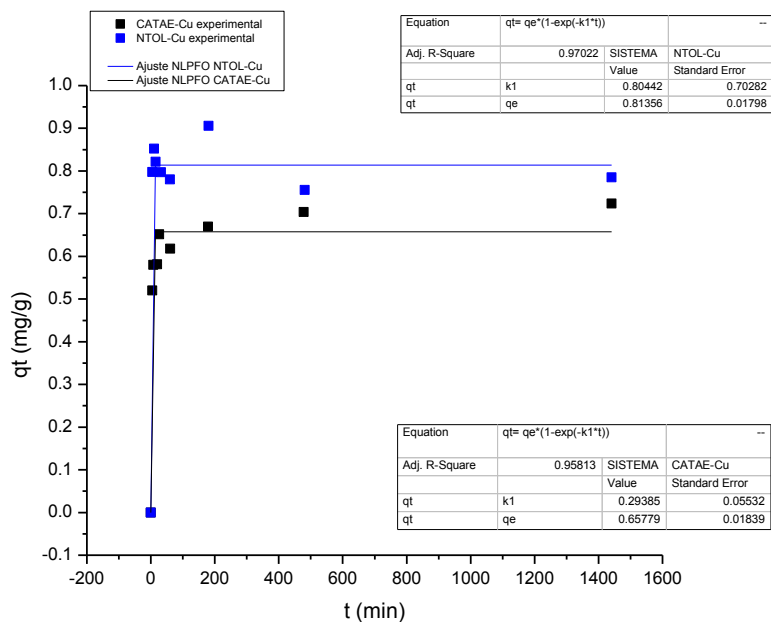


Figura 6.1.1.- Ajuste no lineal de pseudo-primer orden para los sistemas NTOL-Cu(II) y CATAE-Cu(II). Realizado a $T=25^{\circ}\text{C}$, pH 5,5 y Fuerza iónica 0,08 N.

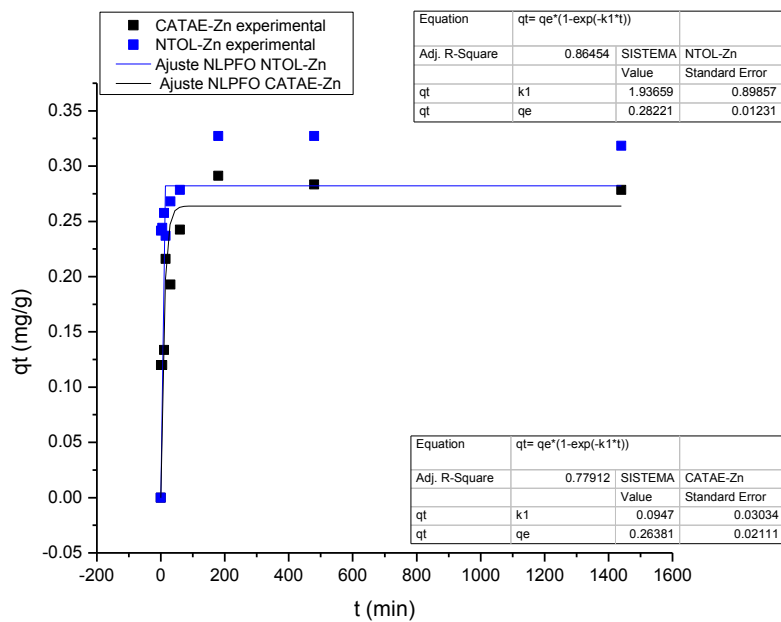


Figura 6.1.2.- Ajuste no lineal de pseudo-primer orden para los sistemas NTOL-Zn(II) y CATAE-Zn(II). Realizado a $T=25^{\circ}\text{C}$, pH 5,5 y Fuerza iónica 0,08 N.

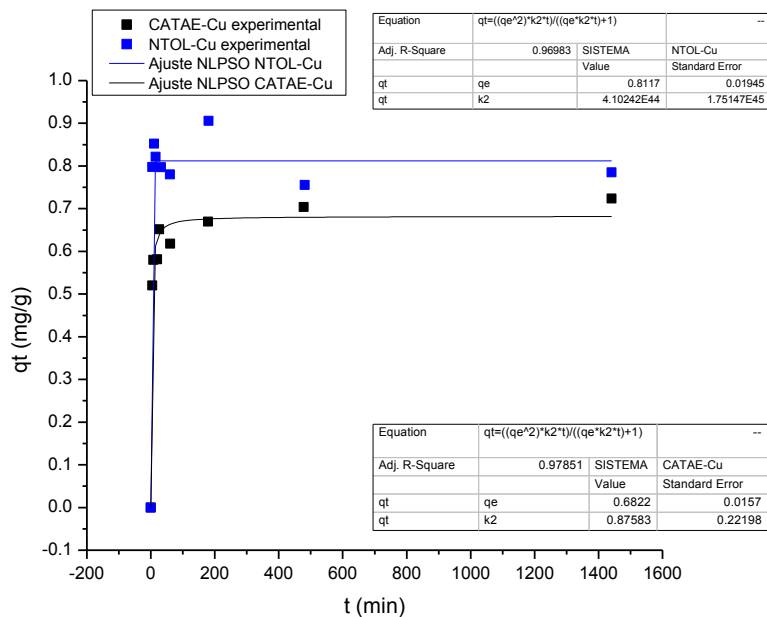


Figura 6.1.3.- Ajuste no lineal de pseudo-segundo orden para los sistemas NTOL-Cu(II) y CATAE-Cu(II). Realizado a T=25°C, pH 5,5 y Fuerza iónica 0,08 N.

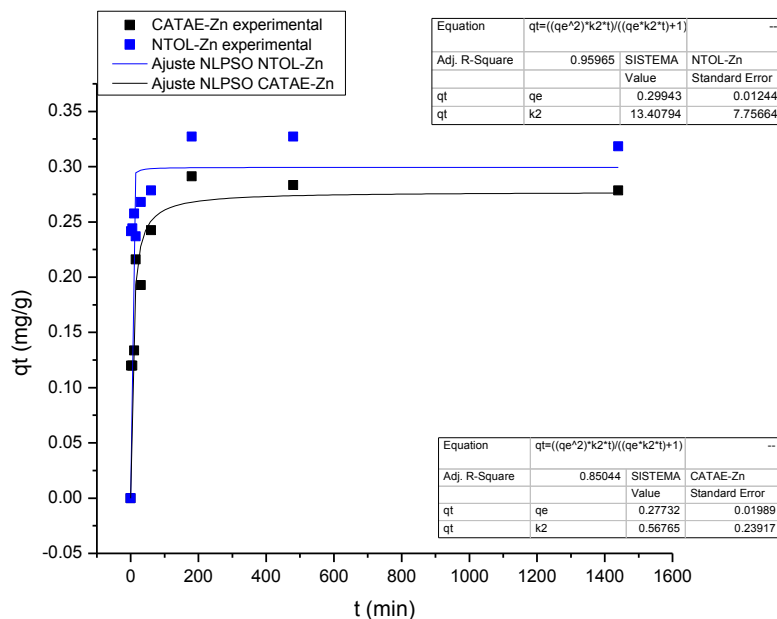


Figura 6.1.4.- Ajuste no lineal de pseudo-segundo orden para los sistemas NTOL-Zn(II) y CATAE-Zn(II). Realizado a T=25°C, pH 5,5 y Fuerza iónica 0,08 N.

Analizando el coeficiente de determinación de cada modelo de ajuste, se observa que:

Para **CATAE-Cu**: ajusta mejor un modelo de pseudo segundo orden, ya sea en su expresión lineal (**Figura 6.1.5**) o no lineal (**Figura 6.1.3**), con valores muy cercanos a la unidad (0,999 y 0,978 para el primer y segundo caso).

Para **CATAE-Zn**: ajusta mejor un modelo de pseudo segundo orden y la linealización del mismo (**Figura 6.1.6**) provee un coeficiente de determinación mucho mayor que el correspondiente a la expresión no linealizada del modelo, **Figura 6.1.4** (0,999 versus 0,850).

Para **NTOL-Zn**: los mejores valores para el coeficiente de determinación se hallan en las expresiones correspondientes al modelo de pseudo segundo orden (**Figuras 6.1.4 y 6.1.6**), especialmente para el desarrollo de la linealización (0,999 vs 0,959 de la expresión no lineal).

La aplicabilidad de un modelo de pseudo-segundo orden muestra, según Ghomri *et al.* (2013), que estos procesos de adsorción son complejos e involucran más de un mecanismo; por otro lado, Melichová y Hromada (2013), expresan que la transferencia externa de masa y la difusión intrapartícula son mecanismos propios de este modelo, el cual también asume que la velocidad límite puede estar asociada a una adsorción química. Como puede observarse en la **Tabla 6.1.2** para las reacciones de adsorción donde el adsorbato es Cu(II) o Zn(II) y el adsorbente se trata de materiales arcillosos, el modelo de pseudo-segundo orden es el que mejor ajuste presenta.

Para **NTOL-Cu**: si bien los coeficientes de determinación favorecen al modelo de pseudo segundo orden, analizando los valores obtenidos de la constante de velocidad de reacción K_2 (g/min.mg) se presenta una contradicción ya que adquieren valores incoherentes con la realidad. En el caso de la expresión linealizada (**Figura 6.1.5**), se trata de un valor negativo para dicho parámetro, y en el caso de la expresión no lineal (**Figura 6.1.3**), se observó un valor excesivamente alto del mismo. Por otro lado, para el modelo de pseudo primer orden no se presenta esta problemática, dando el mismo un ajuste cercano a la unidad (0,970 como valor para R^2). Una expresión de pseudo-primer orden se establece para reacciones de adsorción sólido-líquido que son reversibles (Melichová y Hromada, 2013). Estos resultados podrían estar asociados (Malamis y Katsou, 2013) con la formación de complejos de esfera externa, ya que son usuales en cinéticas rápidas y reversibles.

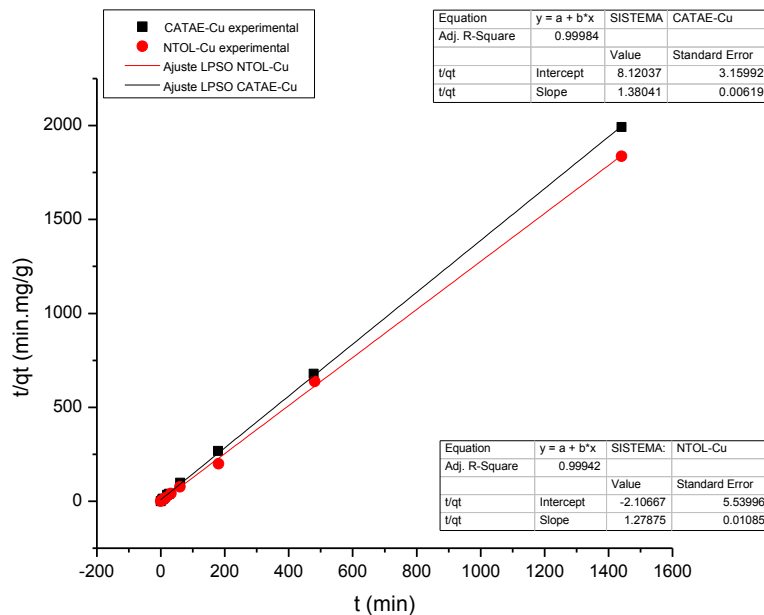


Figura 6.1.5: Ajuste lineal de pseudo-segundo orden para los sistemas CATAE-Cu(II) y NTOL-Cu(II). Realizado a $T=25^{\circ}\text{C}$, pH 5,5 y Fuerza iónica 0,08 N.

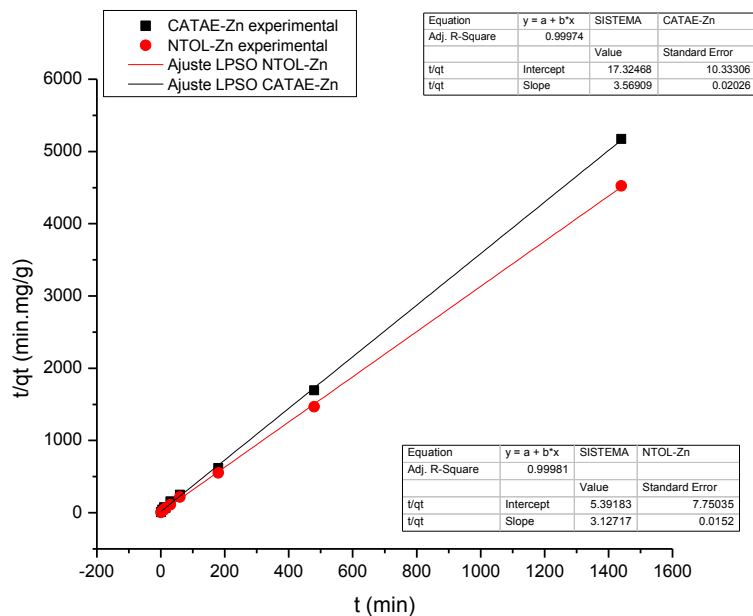


Figura 6.1.6: Ajuste lineal de pseudo-segundo orden CATAE-Zn(II) y NTOL-Zn(II). Realizado a $T=25^{\circ}\text{C}$, pH 5,5 y Fuerza iónica 0,08 N.

En la **Tabla 6.1.1** se sintetizan los valores de los parámetros cinéticos obtenidos con los ajustes realizados. En ella se puede apreciar que los valores de la capacidad de adsorción de equilibrio (q_e) experimental y calculada con los modelos son similares siendo los errores

relativos porcentuales del 9,13%, 0,24%, 7,04% y 12,96% para los contactos CATAE-Cu(II), NTOL-Cu(II), CATAE-Zn(II) y NTOL-Zn(II) respectivamente. Lo anterior indica que los modelos propuestos son apropiados para el estudio cinético (Vhahangwele y Mugera, 2015, Tohdee *et al.*, 2018).

Tabla 6.1.1: Valores calculados y experimentales de q_e para los modelos cinéticos de pseudo- primer y pseudo- segundo orden de iones Cu(II) y Zn(II) sobre CATAE y NTOL a temperatura de 25°C y condiciones de pH y fuerza iónica constante.

Metal	Arcilla	q_e , experimental (mg/g)	Pseudo- primer orden			Pseudo- segundo orden		
			K_1 (min ⁻¹)	q_e (mg/g)	R^2	K_2 (g/mg.min)	q_e (mg/g)	R^2
Cu ²⁺	CATAE	0,723	0,293	0,657	0,9581	0,2346	0,724	0,9998
	NTOL	0,815	0,804	0,813	0,9702	-0,776	0,782	0,9994
Zn ²⁺	CATAE	0,284	0,094	0,264	0,7791	0,7357	0,280	0,9997
	NTOL	0,324	1,936	0,282	0,8645	1,8146	0,319	0,9998

En la **Tabla 6.1.2** se presentan algunos valores cinéticos de referencia para sistemas análogos a los estudiados en el presente trabajo. Como se mencionó con anterioridad, el modelo de pseudo-segundo orden es el que presenta mejor ajuste. Los valores de la constante de velocidad de reacción (K_2) aportados por otros autores difieren incluso en uno o dos órdenes de magnitud (entre ellos y respecto de los obtenidos en este trabajo) para la adsorción de Cu(II), mientras que al comparar con Zn(II) las diferencias son aún mayores. Esto puede estar atribuido a las diferentes temperaturas en que se han realizado los ensayos, ya que este parámetro cinético es sensitivo a los cambios de temperatura. Por ejemplo Gupta y Bhattacharyya (2011) informan que un aumento de 20°C genera un incremento del 67% en el valor de la constante de velocidad (que cambia su valor desde 0,238 a 0,399 g/mg.min) durante la adsorción de Cu(II) sobre una kaolinita natural y desde $4,89 \times 10^{-2}$ a $9,28 \times 10^{-2}$ g/mg.min (alrededor del 89%) cuando el aumento de la temperatura es de 30°C para el mismo metal sobre una bentonita mejorada. A pesar de esto, los valores obtenidos están dentro de los reportados por otros estudios. La capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e) también difiere, siendo menor para los sistemas CATAE y NTOL con ambos metales. Sin embargo, estas discrepancias pueden estar asociadas a las diferentes condiciones en las cuales cada autor ha desarrollado el estudio cinético, esto es, dosaje del adsorbente, pH (entre 5 y 9) y concentraciones iniciales del metal. Por ejemplo, Veli y Alyüz (2007) reportaron que un cambio en la concentración inicial de Cu(II) o Zn(II) de 20 mg/L a 100 mg/L en estudios cinéticos, generaba un cambio en q_e de 4,37 a 23,31 mg/g en el Cu(II) y de 3,6 a 19,6 mg/g en el Zn(II) cuando se contactaban con una arcilla natural. En el presente trabajo las

concentraciones iniciales de cada metal han sido considerablemente más bajas (3 mg/L para Cu(II) y 1 mg/L para Zn(II)) por lo que valores menores de q_e son esperables.

Tabla 6.1.2. Valores cinéticos obtenidos para adsorción de Cu(II) y Zn(II) sobre distintos materiales adsorbentes.

Adsorbato	Adsorbente	Mejor ajuste	$K^{(i)}$ (g/mg.min)	Q_e (mg/g)	t_{eq} (min)	Referencia
Cu²⁺	Bentonita natural	Pseudo-Segundo Orden	0,088	7,32	120	Melichová <i>et al.</i> , 2012
	Arcilla natural	Pseudo-Segundo Orden	0,0181	8,74	60	Bourliva <i>et al.</i> , 2018
	Bentonita natural	Pseudo-Segundo Orden	0,034	28,88	60	Ghomri <i>et al.</i> , 2013
	Montmorillonita con activación ácida	Pseudo-Segundo Orden	0,006	6,85	90	Akpomie <i>et al.</i> , 2019
	Bentonita natural	Pseudo- Segundo Orden	0,140	1,562	-	Turan <i>et al.</i> , 2012
	Bentonita natural	Pseudo-Segundo Orden	2,94	4,60	10	Tohdee <i>et al.</i> , 2018
	CATAE Fracción total	Pseudo- Segundo Orden	0,234	0,72	50	Este trabajo
Zn²⁺	NTOL Fracción total	Pseudo- Primer Orden	0,804	0,81	5	Este trabajo
	Bentonita natural	Pseudo- Segundo Orden	0,025	5,432	-	Turan <i>et al.</i> , 2012
	Bentonita	Pseudo- Segundo Orden	0,013	36,2	-	Sen <i>et al.</i> , 2013
	Bentonita natural	Pseudo- Segundo Orden	2,13	4,76	10	Tohdee <i>et al.</i> , 2018
	Bentonita natural	Pseudo- Segundo Orden	0,033	20,5	150	Ghomri <i>et al.</i> , 2013
	Ca-bentonita	Pseudo- Segundo Orden	0,0949	4,95	60	Larakeb <i>et al.</i> , 2017
	Montmorillonita con activación ácida	Pseudo- Segundo Orden	0,003	9,43	120	Akpomie <i>et al.</i> , 2019
CATAE Fracción total	Pseudo- Segundo Orden	0,725	0,28	150	Este trabajo	
NTOL Fracción total	Pseudo- Segundo Orden	1,814	0,32	150	Este trabajo	

(i) Para ajuste de pseudo primer orden: K_1 (min⁻¹)

Para ajuste de pseudo segundo orden: K_2 (g/mg.min)

6.2 Isotermas de adsorción de Cu(II) y Zn(II)

6.2.1 Isotermas de adsorción de Cu(II) y Zn(II) sobre la fracción total de las arcillas

En las *Figuras 6.2.1-1* y *6.2.1-2* se presentan las isotermas de adsorción de Zn(II) y Cu(II) sobre CATAE. En ambos sistemas se ven representadas isotermas tipo L (Giles *et al.*, 1974). Este tipo de isoterma indica una afinidad relativamente alta de los metales estudiados por

las arcillas a concentraciones bajas (Sposito, 1989). A medida que aumenta la concentración del metal en solución, para el contacto CATAE-Cu(II), se visualiza una tendencia a una meseta asintótica, lo cual indica una capacidad de adsorción limitada (Limousin *et al.*, 2007), mientras que en el caso de CATAE-Zn(II), la adsorción no pareciera presentar un *plateau*.

Los datos experimentales obtenidos para la isoterma de Zn(II) presentaron un buen ajuste tanto al modelo de Langmuir como al de Freundlich, mientras que para la isoterma de Cu(II) el ajuste fue bueno pero menor que en el caso de Zn(II) (**Tabla 6.2.1**) Teniendo en cuenta el ajuste de Langmuir, se evidenció que la capacidad de adsorción máxima en la monocapa ($Q_{m\acute{a}x}$) es mayor para Zn(II) que para Cu(II) (38,10 mg/g versus 6,75 mg/g). El parámetro de adsorción o factor de separación R_L , calculado de acuerdo a la **Ecuación 6.2** (Sdiri *et al.*, 2014; Vhahangwele y Mugeru, 2015; Ayawei *et al.*, 2017), en el caso en que el metal a contactarse es Zn(II), adquiere un valor cercano a la unidad (0,99) lo cual indicaría una adsorción lineal, mientras que en el caso del Cu(II), el parámetro adimensional adopta el valor de 0,86 con lo cual al estar entre 0 y 1 revela una adsorción favorable.

Ecuación 6.2: Factor de separación para isotermas de Langmuir (K_L es el coeficiente de Langmuir y C_0 es la concentración inicial)

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

Analizando los parámetros obtenidos con el modelo de Freundlich, de modo análogo, el valor de la constante n , en ambos casos está incluida en el intervalo de 1 a 10 (1,33 para Zn(II) y 2,42 para Cu(II)) por lo cual según Bourliva *et al.* (2015) también se tratarían de adsorciones favorables.

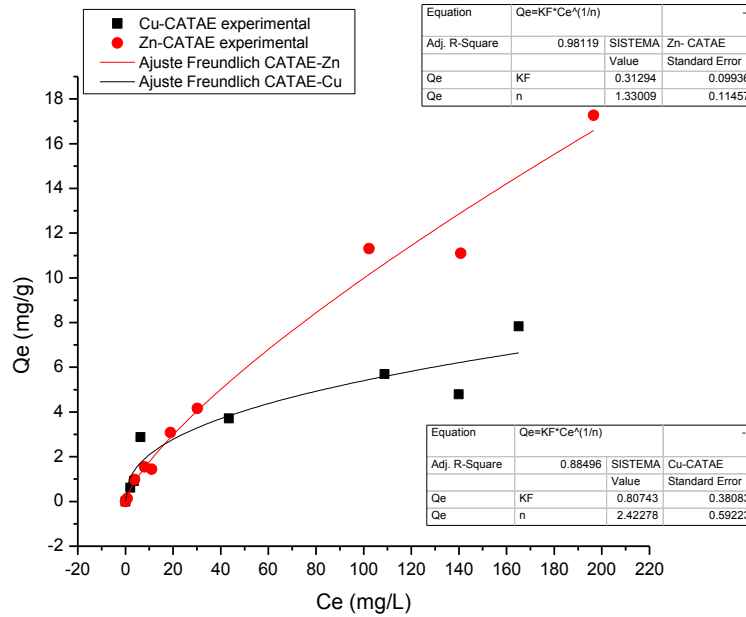


Figura 6.2.1.1.- Isothermas de adsorción de Cu^{2+} y Zn^{2+} sobre CATAE. Ajustes según modelo de Freundlich. (Condiciones: $T=25^{\circ}C$, pH 5,5 y Fuerza iónica 0,08 N)

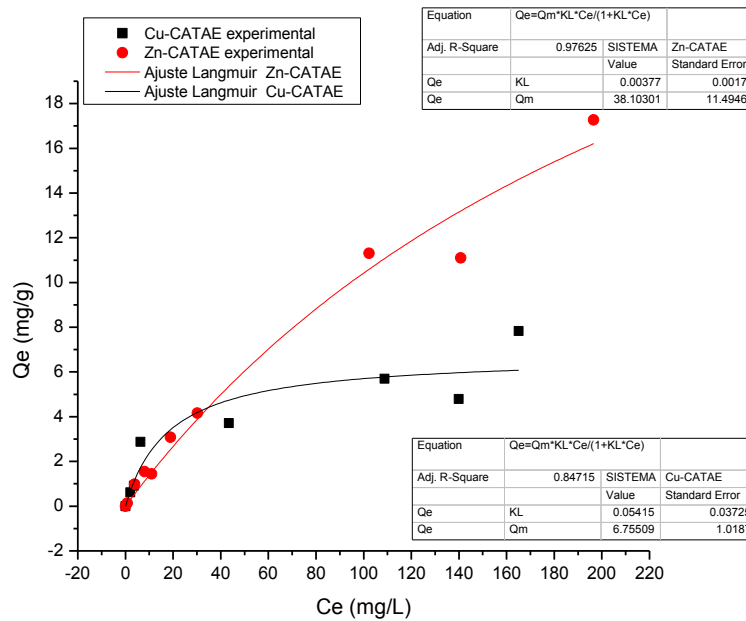


Figura 6.2.1.2.- Isothermas de adsorción de Cu^{2+} y Zn^{2+} sobre CATAE. Ajustes según modelo de Langmuir. (Condiciones: $T=25^{\circ}C$, pH 5,5 y Fuerza iónica 0,08 N)

En las **Figuras 6.2.1-3** y **6.2.1-4** se presentan las isotermas de adsorción de Cu(II) y Zn(II) sobre NTOL. Estas muestran para el caso del Cu(II) una curva tipo L con tendencia a una meseta asintótica, lo cual indicaría una saturación de los sitios de adsorción a concentraciones altas, mientras que la isoterma correspondiente al sistema NTOL-Zn(II), responde al tipo C (constante) lo que podría indicar que el número de sitios permanece constante a lo largo de todo el intervalo de concentraciones de Zn(II) estudiadas (Giles *et al.*, 1975).

El modelo que mejor ajusta los datos experimentales obtenidos para las isotermas de Cu(II) y Zn(II) es el de Langmuir (**Tabla 6.2.1**). De acuerdo a este modelo, la capacidad de adsorción máxima de Zn(II) en la monocapa es de 796,39 mg/g, mientras que para Cu(II) este valor es igual a 103,24 mg/g. Además, el parámetro de adsorción R_L , en el caso de NTOL da resultados análogos a los obtenidos con CATAE: cercano a la unidad para el caso de Zn(II) (0,99), indicando adsorción lineal y para el caso de Cu(II) (0,86) señalando adsorción favorable.

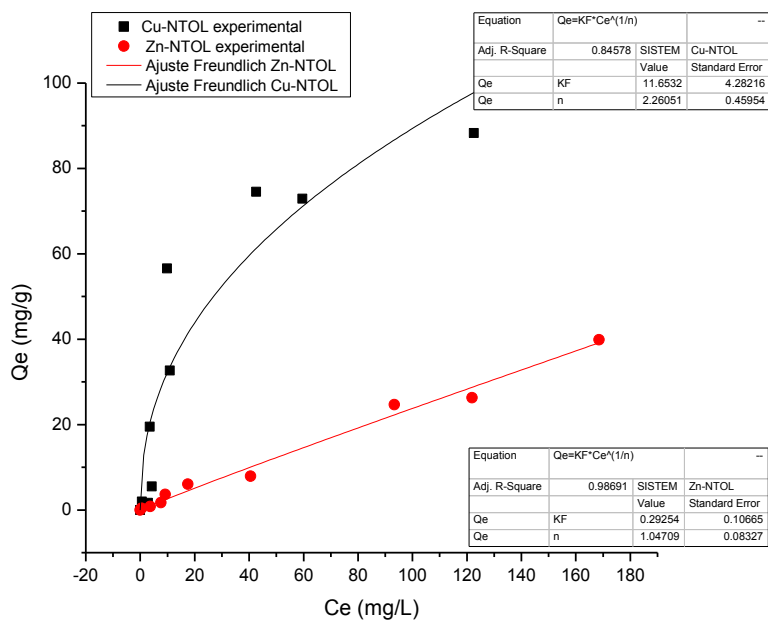


Figura 6.2.1-3.- Isotermas de adsorción de Cu^{2+} y Zn^{2+} sobre NTOL. Ajustes según modelo de Freundlich. (Condiciones: $T=25^{\circ}C$, pH 5,5 y Fuerza iónica 0,08 N)

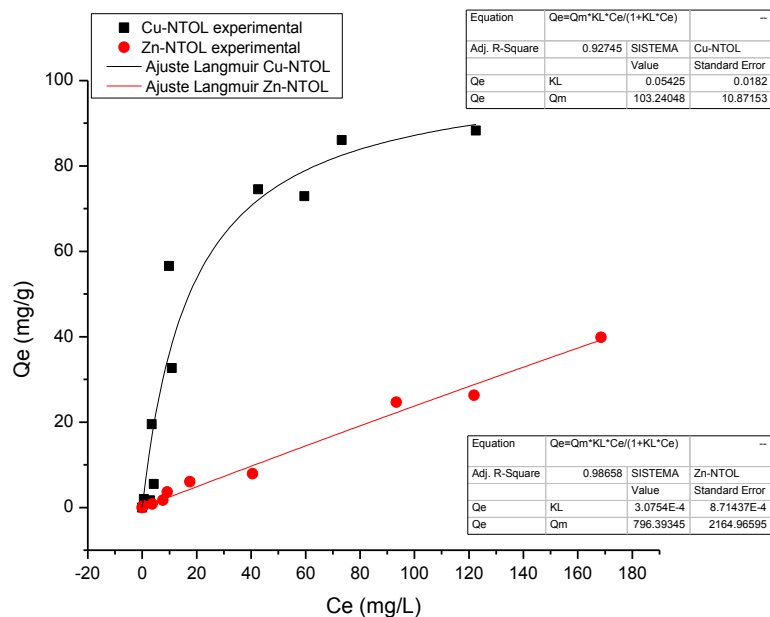


Figura 6.2.1-4.- Isotermas de adsorción de Cu^{2+} y Zn^{2+} sobre NTOL. Ajustes según modelo de Langmuir. (Condiciones: $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH } 5,5$ y Fuerza iónica $0,08 \text{ N}$)

Si bien el modelo de Langmuir predice que la capacidad máxima de adsorción ($Q_{\text{máx}}$) de Zn(II) es mayor que la de Cu(II) para ambas arcillas, en el rango de concentraciones analizadas CATAE adsorbió más Zn(II) que Cu(II) mientras que en NTOL ocurrió lo contrario.

Tabla 6.2.1. Coeficientes de ajuste a isotermas de Langmuir y Freundlich.

Sistema	Modelo Langmuir			Modelo Freundlich		
	K_L	$Q_{\text{máx}}$	R^2	K_F	n	R^2
CATAE-Cu(II)	0,05	6,75	0,84	0,80	2,42	0,88
CATAE-Zn(II)	0,003	38,10	0,97	0,31	1,33	0,98
NTOL-Cu(II)	0,05	103,24	0,92	11,65	2,26	0,84
NTOL-Zn(II)	3×10^{-4}	796,39	0,98	0,29	1,04	0,98

El valor de la constante de equilibrio de Langmuir (K_L) para las isotermas con Cu(II) fue mayor en los dos materiales indicando una mayor afinidad por el adsorbente a bajas concentraciones por parte de este metal (*Tabla 6.2.1*). Estudios de resonancia paramagnética electrónica realizados sobre sílice mesoporosa, indican que el Cu(II) formaría complejos de esfera interna con la superficie a $\text{pH } 5,9$ (Jung *et al.*, 2001). Mientras que en el caso del Zn(II) , la adsorción de este metal se atribuye a la formación de complejos de esfera externa en las superficies basales con carga negativa permanente y a la formación de complejos superficiales en

los grupos oxhidrilos anfóteros localizados en el borde, dependientes del pH (Baeyens y Bradbury, 1997; de Pablo *et al.*, 2011). Estudios previos han relacionado la capacidad de adsorción metálica con propiedades específicas del metal, como por ejemplo el índice covalente (Owsianiak *et al.*, 2014). Este parámetro refleja el grado de interacciones covalentes en los complejos metálicos relacionándolo con las interacciones iónicas (Nieboer y Richardson, 1980). El cálculo de este parámetro para el Cu(II) fue 3,39 y para el Zn(II) 2,01, lo cual estaría de acuerdo con la hipótesis de que el Cu(II) interactúa con la superficie de los minerales arcillosos mediante complejos de esfera interna que implican enlaces covalentes, y por lo tanto mayor energía de enlace y afinidad con la superficie del adsorbente.

Comparando la respuesta de ambas arcillas frente a los mismos metales se puede decir que NTOL presentó mejor adsorción para ambos con respecto a CATAE. La capacidad máxima de adsorción en monocapa para el Cu(II) es 15 veces mayor cuando se contacta con NTOL con respecto a CATAE (103,24 mg/g versus 6,75 mg/g respectivamente), mientras que en el caso de Zn(II) la capacidad máxima de adsorción es casi 20 veces mayor (796,39 mg/g cuando se contacta con NTOL y 38,10 mg/g cuando se contacta con CATAE) (**Tabla 6.2.1**).

Estudios mineralógicos realizados por Musso *et al.* (2014) reportaron que NTOL tiene en su constitución alrededor de un 10% de calcita, un 10% de material illítico y un 80% de un I/S tipo R0 (75%Sm). Aunque CATAE posee una mayor cantidad de esmectita en su composición mineralógica (cercana al 90%) y una CIC superior a la de NTOL, la composición mineralógica heterogénea de esta última sería la responsable de las diferencias de adsorción entre ambas. Por esta razón, se continuará con el análisis por separado para cada arcilla.

6.2.1.1 Interpretación de resultados

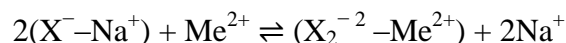
Bentonita CATAE

La bentonita CATAE, está constituida casi en su totalidad por una esmectita dioctaédrica del tipo montmorillonita sódica.

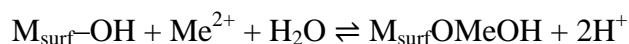
Estudios anteriores que han evaluado el efecto del pH y fuerza iónica en la adsorción de Cu(II) y Zn(II) sobre montmorillonitas, concluyeron que los principales mecanismos de remoción que tienen lugar al pH de las condiciones experimentales de este estudio (pH < 6.5),

son los siguientes (Abollino *et al.*, 2003; Kaya y Ören, 2005; Zhang *et al.*, 2011; Vhahangwele *et al.*, 2015; Musso *et al.*, 2019):

1. Reacciones de intercambio catiónico en la región de intercapa de las esmectitas, con cargas permanentes negativas:



2. Formación de complejos metálicos con los grupos oxhidrilos localizados en la superficie de borde con carga variable:



Donde X^- es la superficie basal con carga negativa, Me^{2+} representa al metal, M_{surf} es el grupo funcional de superficie de borde de la arcilla que está unido a los OH^- .

El intercambio catiónico (1) está caracterizado por una sorción estequiométrica independiente del pH la cual es más importante a pH bajo, baja concentración de electrolito y alta concentración del adsorbato (Dähn *et al.*, 2011). Los sitios activos de borde (2) se tratan de grupos superficiales oxhidrilos (-SOH), los cuales se pueden protonar y deprotonar e interactuar con las especies metálicas en solución de manera muy dependiente del pH.

Estos dos procesos surgen del modelo de sorción denominado “complejación superficial no electrostática de 2 sitios de protólisis e intercambio catiónico (2SPNE SC/CE)” que ha sido utilizado para describir cuantitativamente la retención de metales con estados de oxidación desde II a IV sobre los minerales arcillosos montmorillonita e illita (Bradbury y Baeyens, 1997). Una de las características principales de este modelo es que hay dos categorías amplias de sitios de adsorción anfotéricos: “sitios fuertes” y “sitios débiles”. Estudios recientes, que han aplicado la técnica de espectroscopia P-EXAFS para identificar los complejos superficiales de los iones metálicos formados sobre minerales arcillosos, realizados con Zn(II) sobre montmorillonitas a condiciones de pH 7 y fuerza iónica 0,1 M, han concluido que a baja concentración de Zn(II) (2 mmol/kg) el metal interactúa con sitios de adsorción fuertes, mientras que a alta concentración (30 mmol/kg) predominan las interacciones con sitios de adsorción débiles (Dähn *et al.*, 2011). En los sitios fuertes, el Zn(II) forma complejos superficiales en el borde de la hoja octaédrica de Al en sitios del tipo *Cis* y *Trans* (**Figura 6.2.1-6**). Esto implicaría que los sitios fuertes consisten

en un espectro de sitios de adsorción cristalográficamente bien definidos. Mientras que, en el caso de los sitios débiles, estos serían más desordenados y mucho menos definidos cristalográficamente. No obstante, en las esmectitas, la densidad de los sitios de borde (SOH) es aproximadamente entre el 5-10% de la CIC. Por lo tanto, la adsorción se produce principalmente por reacciones de intercambio iónico.

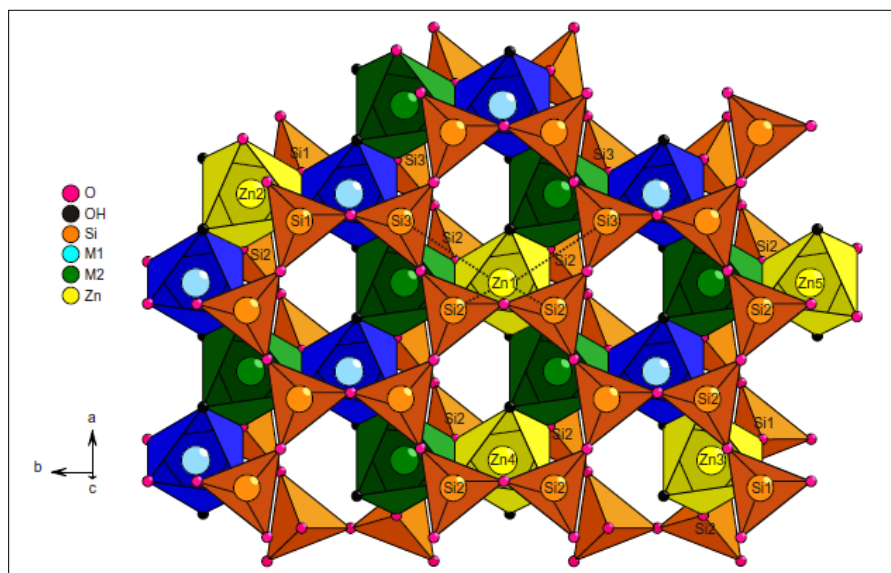
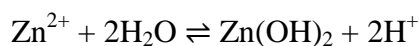
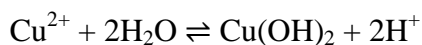
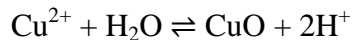


Figura 6.2.1-6.- Vista superior de una lámina de montmorillonita. En ella se representa Zn incorporado a la estructura de la montmorillonita (Zn1) y Zn localizado en los sitios fuertes de borde (Zn2- Zn5). M1 representa octaedros trans (con los grupos OH localizados en esquinas opuestas) y M2 octaedros cis (con los OH localizados en el mismo borde). Fuente: Dähn et al., 2011.

Por otro lado, algunos autores que han investigado la adsorción de Cu(II) y Zn(II) sobre arcillas naturales sugieren que solo a partir de pH mayores a 6 la precipitación juega un rol importante en la remoción mediante las siguientes reacciones (Sdiri *et al.*, 2013; Musso *et al.*, 2019):



En las **Figuras 6.2.1-7** y **6.2.1-8** se presentan los diagramas de especiación realizados para bajas concentraciones, temperatura de 25°C y una fuerza iónica de 0,01 M para el Cu(II) y Zn(II), respectivamente.

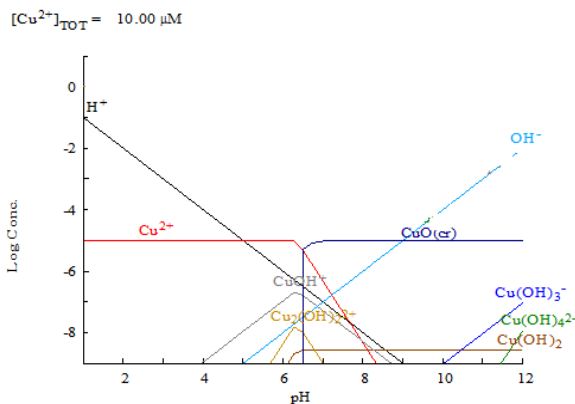


Figura 6.2.1-7: Diagrama de especiación de Cu(II) en solución acuosa. (T=25°C, I=0,01 M, C₀= 10 µM)

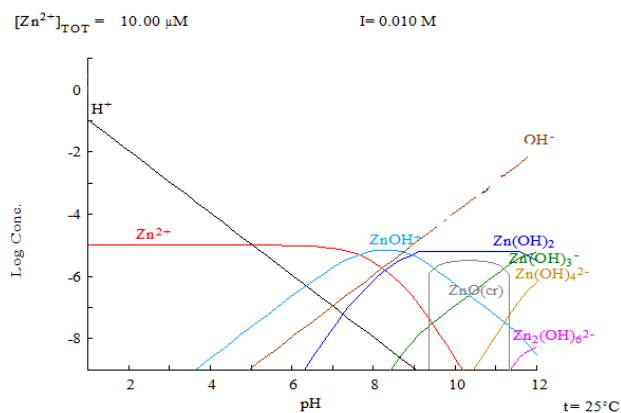


Figura 6.2.1-8.- Diagrama de especiación de Zn(II) en solución acuosa (T= 25°C, I=0,01 M, C₀=10 µM)

En estos diagramas puede observarse que para el caso de Cu(II), a partir de valores de pH superiores a 4, comienza la formación de la especie $CuOH^+$. A pH 5,5 se encuentran en solución Cu^{2+} como especie mayoritaria, en menor proporción $CuOH^+$ y cantidades ínfimas de $Cu_2(OH)_2^{2+}$. Sin embargo a pH superiores a 6,5 la forma iónica (Cu^{2+}) comienza a disminuir su concentración para dar lugar a la formación de la sal CuO , la cual alcanza su constante de equilibrio y precipita prácticamente en su totalidad a este valor de pH.

Por otro lado, en el caso de Zn(II), a pH superiores a 3,8 se inicia la formación de $ZnOH^-$. A valores de pH iguales a 5,5 en solución pueden encontrarse Zn^{2+} (en mayor proporción) y en cantidades menores la presencia de $Zn(OH)^+$. Sin embargo es a pH superiores a 6 cuando en detrimento de la existencia de Zn^{2+} se observa el aumento de la formación de $Zn(OH)_2$. En condiciones más alcalinas, se forma una especie precipitada estable del Zn(II) que es ZnO, estableciendo un pK cercano a 9,4.

En base a lo anterior se sugiere que el mecanismo de intercambio catiónico es el predominante en la adsorción de Cu(II) y Zn(II) por CATAE al pH analizado. Además, dado el mayor valor de K_L para Cu(II), presentado por el modelo de Langmuir, y en función de la bibliografía, el intercambio por formación de complejos de esfera interna sería el más probable para este metal mientras que para el caso de Zn(II) sería a través de la formación de complejos de esfera externa.

Fangolita NTOL

En este material se encuentran tres constituyentes mineralógicos que jugarían un rol importante en el proceso de adsorción: el interestratificado illita-esmectita (I/S), la illita y la calcita. La determinación del tipo exacto del mecanismo de adsorción de los metales en estos adsorbentes naturales heterogéneos, del mismo modo en que se analizan adsorbentes puros, es un procedimiento complejo. Por lo tanto, se analizará la contribución en el proceso de remoción de Cu(II) y Zn(II) de cada componente por separado.

I/S tipo R0 (75% Sm)

La adsorción de Cu(II) y Zn(II) tendría lugar sobre el componente esmectítico del interestratificado. Este I/S contiene un elevado porcentaje de capas expansibles (75%), por lo que se considera que su aporte en la adsorción sería similar al analizado para la esmectita pura, sólo que en menor proporción. No se han encontrado a la fecha trabajos que evalúen el comportamiento de este tipo de minerales frente a la adsorción de metales pesados.

Illita

La illita es una arcilla de tipo 2:1 (T:O:T), es decir, está formada por una alternancia de una hoja octaédrica de Al^{3+} entre dos hojas tetraédricas de Si^{4+} . El exceso de carga está localizado de tal manera que permite la fijación de cationes K^+ que se encuentran ocupando el espacio intercapa en condiciones naturales. Los cationes K^+ no son fácilmente intercambiables impidiendo la expansión de la illita y haciendo que su CIC no sea tan elevada como la de una montmorillonita (los valores medios de CIC en illitas están entre 10 y 40 meq/100g según Karpinski y Szkodo, 2015).

Gu y Evans (2007) investigaron la adsorción de metales pesados como Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} sobre una illita natural. En sus estudios se propone un modelo de adsorción multisitio para la illita que considera dos tipos de sitios protonables, los que tienen lugar en los sitios basales y los de los 'frayed edge' (sitios en los bordes rotos de las hojas tetraédricas que poseen un exceso de carga negativa y en ellos pueden ocurrir reacciones de intercambio iónico) y los que se presentan en los sitios de borde. Estudios sobre el efecto de fuerza iónica y pH en la adsorción de metales sobre illita indican que los mecanismos son similares a los descriptos para las esmectitas: a valores bajos de pH, reacciones de intercambio iónico y a valores de pH mayor a 6 reacciones de formación de complejos de esfera interna. El orden de afinidad para la adsorción que reportaron fue $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} \approx \text{Ni} > \text{Cd}$. Resultados análogos para el efecto del pH fueron demostrados por otros autores (Alvarez-Puebla *et al.*, 2005; Missana *et al.*, 2008; Wu *et al.*, 2011).

Por otro lado, Ksakas *et al.* (2018) analizaron la adsorción de Cu^{2+} sobre un material arcilloso constituido por illita y caolinita. Ellos encontraron que a medida que aumentaba el pH desde 2 a 6 la cantidad adsorbida de metal se incrementaba. Específicamente, a pH 6 la $Q_{\text{máx}}$ obtenida por isoterma de Langmuir era de 163.93 mg/g. Mientras que Latrille *et al.* (2019) compararon la adsorción de Zn^{2+} sobre una muestra de Ca-Illita y una de Ca-Esmectita a distintas concentraciones y valores de pH. Ellos observaron que a pH menores a 7, la illita adsorbe más Zn^{2+} que la respectiva esmectita, sin embargo, a valores superiores a 7 la relación se invierte. En su análisis expusieron que el mecanismo dominante es el intercambio catiónico.

De acuerdo a la bibliografía, en las condiciones en que se desarrollaron las isothermas del presente estudio, el mecanismo de adsorción predominante sería el intercambio iónico. Sin embargo, como la CIC de la illita es baja, no se espera que este mineral contribuya en gran medida a la remoción de metales bajo estas condiciones. Adicionalmente, la fuerza iónica experimental es relativamente alta por lo que se espera que exista una importante competencia entre los iones del electrolito y el metal dificultando aún más la posibilidad de estos de ingresar a la intercapa.

Calcita

La reactividad de la calcita esta exclusivamente controlada por las propiedades de la interfase la cual está determinada por la estructura atómica/molecular, la composición química y la nano-topografía de la superficie mineral. La sorción de elementos traza incluye varios procesos. Algunos de ellos indican la posibilidad de que los iones se adsorban en la interfase calcita-H₂O por medio de complejos de esfera interna (Elzinga *et al.*, 2006; Heberling *et al.*, 2011-a) y externa. La posibilidad de reacciones de intercambio iónico en la monocapa superficial de la calcita a través de sustituciones de iones Ca²⁺ y fenómenos de coprecipitación superficial (Perez-Sirvent *et al.*, 2019) también son reportados por la bibliografía. Incluso algunos autores (Gaskava *et al.*, 2009) sugieren la formación de soluciones sólidas superficiales.

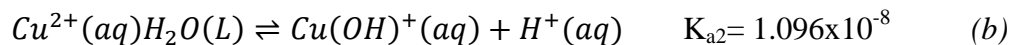
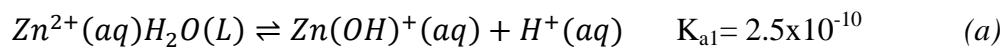
Para Al-Degs *et al* (2006) la remoción de metales en solución por superficies de calcita puede ocurrir por mecanismos vía precipitación a altas concentraciones metálicas y por intercambio catiónico a concentraciones muy bajas. Según este autor, la poca diferencia entre los radios iónicos de los metales en solución y el Ca²⁺ favorece la sustitución de estos iones por los del metal en la estructura de la calcita. En este caso, la relación de radios Ca²⁺/M²⁺ para el Cu²⁺ es 1,19 y para el Zn²⁺ es 1,51. Sin embargo, el zinc ha demostrado tener una afinidad mayor a la esperada en función de su radio iónico, para la adsorción sobre calcita (Elzinga y Reeder, 2002), lo cual indicaría que otros factores, además del radio iónico intervienen en la adsorción de este metal. Por ejemplo, estudios espectroscópicos de RX en superficie extendida de adsorción de estructura fina (SEXAFS) evidenciaron la sustitución de Ca²⁺ por Zn²⁺ sobre superficie de CaCO₃, formando ZnCO₃. Para el Cu²⁺, sin embargo, no se detecto la formación de CuCO₃ en la estructura de la calcita. Los resultados de la adsorción de Cu²⁺ y Zn²⁺ sobre calcita de Elzinga y Reeder (2002) indicaron que ambos metales reemplazan al Ca²⁺ sobre la superficie del mineral,

formando complejos de adsorción de esfera interna donde el Cu^{2+} en solución presenta además distorsiones de Jahn Teller. Otros autores (Sanchez y Ayuso, 2002) encontraron resultados similares para el Zn(II) pero determinaron que el complejo que forma en superficie es hidrozincita ($\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$).

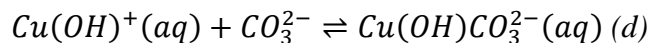
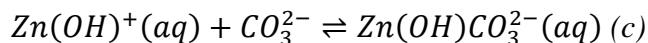
Según Al-Degs *et al.* (2006) frente a la presencia de calcita, se puede producir precipitación de Zn(II) y Cu(II) en forma de carbonatos e hidroxicarbonatos.

Ellos presentan las reacciones de hidrólisis en cada caso y considerando el efecto del pH a través del incremento de H^+ en la expresión del equilibrio, determinan la relación de concentraciones que se establece entre la forma libre del metal (M^{2+}) y la especie M(OH)^+ (Reacciones *a-b*) (donde M representa a cada metal, en este caso Cu^{2+} o Zn^{2+}). Como la formación de los hidroxicarbonatos requiere la existencia de M(OH)^+ (Reacciones *c* y *d*), analizan con esa relación que especie se encuentra en mayor proporción.

Reacciones de hidrólisis:



Reacciones de formación de hidroxicarbonatos:



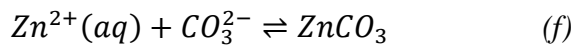
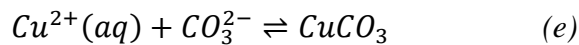
Considerando lo anterior y las condiciones del presente trabajo, se calcularon las relaciones de especies en solución acuosa para Zn^{2+} y Cu^{2+} a $\text{pH} = 5,5$ estableciéndose los siguientes valores:

$$\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}(\text{OH})^+]} = 12649$$

$$\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{OH})^+]} = 288$$

Como la concentración de ambas especies metálicas libres es considerablemente superior a las especies hidrolizadas, puede desestimarse la contribución de la fracción de hidroxicarbonatos de cada metal en el sistema.

Teniendo en cuenta entonces las especies carbonatadas de cada metal ($ZnCO_3$ y $CuCO_3$), se analizó a partir de qué concentración metálica ocurre la precipitación de dichas formas. Teniendo en cuenta la reacción de formación de estos compuestos:



Cuando el producto entre las concentraciones del metal libre y del carbonato en solución supere los respectivos valores de K_{ps} la precipitación tendrá lugar.

Según Harris (2010), el valor de K_{ps} para las reacciones (e) y (f) es $2,3 \times 10^{-10}$ para $CuCO_3$ y 1×10^{-10} para $ZnCO_3$. Con lo anterior se calculó la concentración mínima de cada metal que genera precipitación obteniéndose las siguientes concentraciones: $3,43 \times 10^{-6} M$ para Cu^{2+} y $1,49 \times 10^{-6} M$ para Zn^{2+} .

Utilizando las concentraciones de equilibrio del presente trabajo, se observó que la concentración metálica excede el valor máximo de solubilidad en ambos metales por lo que la existencia de formas precipitadas de $CuCO_3$ y $ZnCO_3$ es altamente probable en todo el rango de concentraciones estudiado y en las condiciones de ensayo.

Basados en este análisis, el mecanismo de sorción de metales puede ser representado por las siguientes reacciones superficiales:

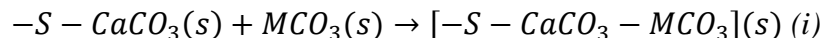
Disolución de la calcita presente en el adsorbente:



Interacción entre el metal libre (M^{2+}) y el CO_3^{2-} en solución:



Deposición de MCO_3 sobre la superficie del sorbente:



Donde M^{2+} representa el catión metálico libre (Cu^{2+} y Zn^{2+}), $-S - CaCO_3$ los sitios superficiales activos para la adsorción y $[-S - CaCO_3 - MCO_3]$ el complejo carbonato-metal sobre la superficie del sorbente.

Esta ruta de reacción implica que la formación de MCO_3 en solución (Reacción *h*) hará disminuir la concentración de CO_3^{2-} , con lo cual (según el principio de Le-Chatelier) el equilibrio de la reacción (*g*) se desplazará hacia la derecha, contribuyendo a una mayor disponibilidad de iones CO_3^{2-} . Esto último contribuiría a que la adsorción de metales sea mayor a la predicha (Al-Degs *et al.*, 2006).

De lo expuesto para los distintos minerales reactivos presentes en NTOL (fracción total) surge que, por un lado, no puede asegurarse un único mecanismo de adsorción de los metales en estudio ya que la coexistencia de las distintas especies de minerales contribuye a que existan diversos sitios de adsorción. Sin embargo, dada la elevada capacidad de adsorción presentada tanto en Zn(II) como en Cu(II) por este material, el constituyente mineralógico principal que contribuiría a los niveles de retención obtenidos es la calcita a través de, principalmente, mecanismos de coprecipitación superficial mediante la formación de carbonatos de cada metal ($CuCO_3$ y $ZnCO_3$).

6.2.2 Comparación con fracción menor a dos micrones

Las isothermas de adsorción de la fracción menor a 2 micrones que se presentan en el trabajo han sido realizadas por Musso *et al.* (2014). La respuesta frente a la adsorción de esta fracción se compara con la correspondiente fracción total. En estos casos se han dispuesto los siguientes modelos de ajuste en las isothermas, por ser los que mejor R^2 presentan:

- CATAE-Cu: Langmuir (**Figura 6.2.2-1**)
- CATAE-Zn: Freundlich (**Figura 6.2.2-2**)
- NTOL-Cu: Langmuir (**Figura 6.2.2-3**)
- NTOL-Zn: Langmuir (**Figura 6.2.2-4**)

En la **Figura 6.2.2-1** se observa que la capacidad máxima de adsorción en monocapa es aproximadamente 8 veces mayor en la fracción menor a 2 micrones que en la fracción total (58.34 mg/g y 6.75 mg/g respectivamente). Además, la cantidad de metal adsorbido por cada gramo de arcilla se incrementa más rápidamente en la muestra menor a dos micrones que en la fracción total, especialmente a concentraciones de equilibrio menores a los 20 mg/L. Esto indicaría que en estos rangos de concentración existe mayor afinidad por los sitios de adsorción en la fracción menor a 2 μm . Cuando se contacta Cu(II) con la fracción total de CATAE, se obtiene una curva tipo L con tendencia a una asíntota o *plateau*, lo que señala un valor límite de la capacidad de adsorción. Por otro lado, cuando se analiza el sistema con la fracción menor a 2 micrones de la misma arcilla, no se visualiza una tendencia asintótica aunque la curva también sea de tipo L. Esto indicaría que los sitios disponibles para la adsorción disminuyen más rápidamente (a menores concentraciones de equilibrio) en la fracción total (Sparks, 2003). En cuanto al parámetro de evaluación de adsorción R_L en ambos casos se encuentra en el intervalo que determina una adsorción favorable (0,96 para la fracción menor a 2 micrones y 0,86 para la fracción total). En el rango de concentraciones estudiado, la fracción menor a 2 micrones posee una cantidad de metal adsorbido por gramo que es 5 veces mayor a la generada por la fracción total de CATAE. Para concentraciones de equilibrio superiores a 10 mg/L la diferencia en la cantidad adsorbida (Q_e) por la fracción menor a 2 μm es un 200% superior a la adsorbida por la fracción total, porcentaje que puede incrementarse hasta en un 400% cuando se observa el rango de altas concentraciones.

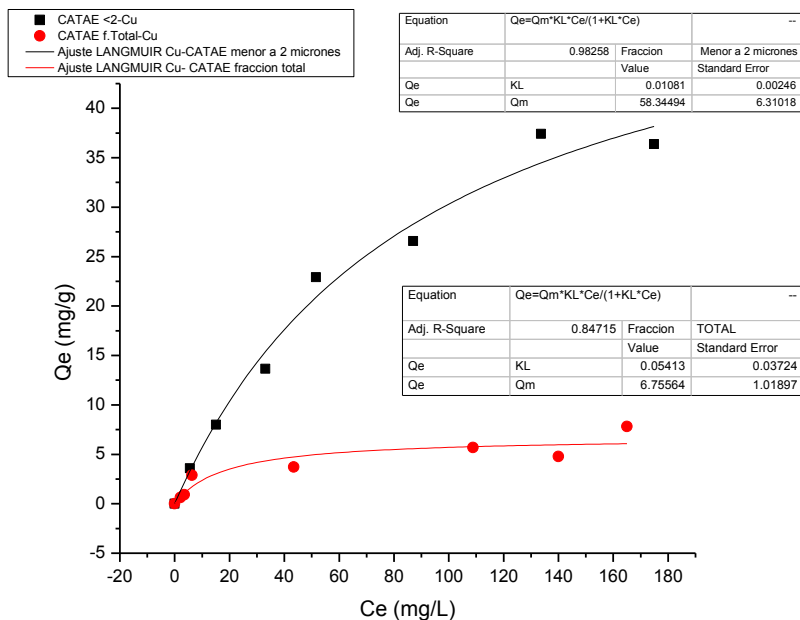


Figura 6.2.2-1.- Isothermas de adsorción de Cu^{2+} sobre CATAE (Fracción total y menor a 2 micrones).

En la **Figura 6.2.2-2** (CATAE-Zn) ambas fracciones parecieran responder a curvas tipo C, siendo la pendiente de la representación de Zn- CATAE fracción menor a 2 micrones, mucho mayor que la del sistema Zn- CATAE fracción total. Aunque el mayor inconveniente de un ajuste tipo Freundlich sea la carencia de información sobre la capacidad máxima de adsorción, suele ser el más conocido cuando se analizan adsorciones reversibles no-ideales, no restringidas a la formación de una monocapa. El rango de la pendiente entre 0 y 1 es una medida de la intensidad de adsorción o de la heterogeneidad de la superficie (más heterogéneo cuanto más cercano sea a cero) (Foo y Hameed, 2010). En función de lo anterior, comparando los valores de la constante de equilibrio K_F de ambas fracciones, la misma no varía en presencia de minerales no arcillosos. Por otro lado, considerando el valor del coeficiente “n” (Bourliva *et al.*, 2015) ambos sistemas responden a una adsorción favorable. Analizando el rango de bajas concentraciones de Zn(II) (menores a 10 mg/L), la cantidad adsorbida por la fracción menor a 2 micrones es cercano al 150% del obtenido por la fracción total. Por otro lado, en el rango de altas concentraciones este valor puede representar el 350%.

Como se discutió en el apartado anterior, el principal mecanismo de adsorción en el caso de la bentonita, al pH analizado, sería el intercambio iónico en la superficie basal con carga negativa permanente de las partículas de montmorillonita. No obstante, no existe una diferencia

importante entre la CIC de la fracción total (95 meq/100g) y la CIC de la fracción menor a 2 μm (115 meq/100g), debido a que el contenido de montmorillonita es del 90% y 100%, respectivamente. Los minerales acompañantes no arcillosos (cuarzo, plagioclasa, feldespato, yeso y ceolitas) presentes en la fracción total no se consideran reactivos por lo que su aporte en los procesos de adsorción sería nulo. En este caso, es la diferencia granulométrica entre los materiales analizados la que sería la causante de la mayor remoción observada en la fracción menor a dos micrones con respecto a la total. La molienda de la fracción total posee una granulometría en la que el 85% de la muestra está constituida por partículas tamaño limo y arcilla (pasante tamiz malla 200, 74 micrones), mientras que el 15% restante corresponde a tamaño arena. La mayor heterogeneidad granulométrica estaría asociada a una menor superficie específica y consecuentemente menor capacidad de adsorción con respecto a la fracción menor a dos micrones.

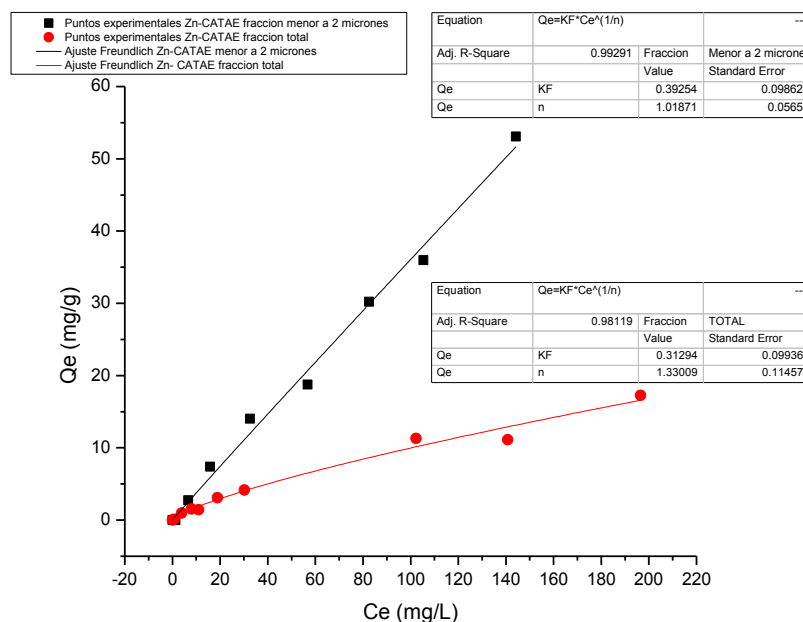


Figura 6.2.2-2.- Isotermas de adsorción de Zn^{2+} sobre CATAE (Fracción total y menor a 2 micrones).

En la **Figura 6.2.2-3**, que representa a los sistemas Cu- NTOL en su fracción total y menor a 2 μm , se evidencia un marcado aumento de la capacidad máxima de adsorción para el caso de la fracción total, que es 12 veces mayor a la capacidad de adsorción presentada por la fracción menor a dos micrones de la misma arcilla (103.24 mg/g y 8.49 mg/g respectivamente). Ambas curvas son del tipo L con tendencia asintótica y la constante de equilibrio K_L es mayor

para la fracción menor a dos micrones indicando una mayor afinidad del metal por el adsorbente a bajas concentraciones en este tamaño. A bajas concentraciones de equilibrio (inferiores a 10 mg/L de Cu(II)) la fracción menor a 2 μm alcanza un valor máximo de adsorción cercano a 10 mgCu/gNTOL, mientras que para la misma concentración de Cu(II), la fracción total está aproximadamente al 50% de su valor máximo de adsorción observado en la isoterma. Para el rango de altas concentraciones (superiores a 100 mg/L), la cantidad adsorbida por gramo de NTOL para la fracción total es más de 8 veces la obtenida con la fracción menor a 2 micrones.

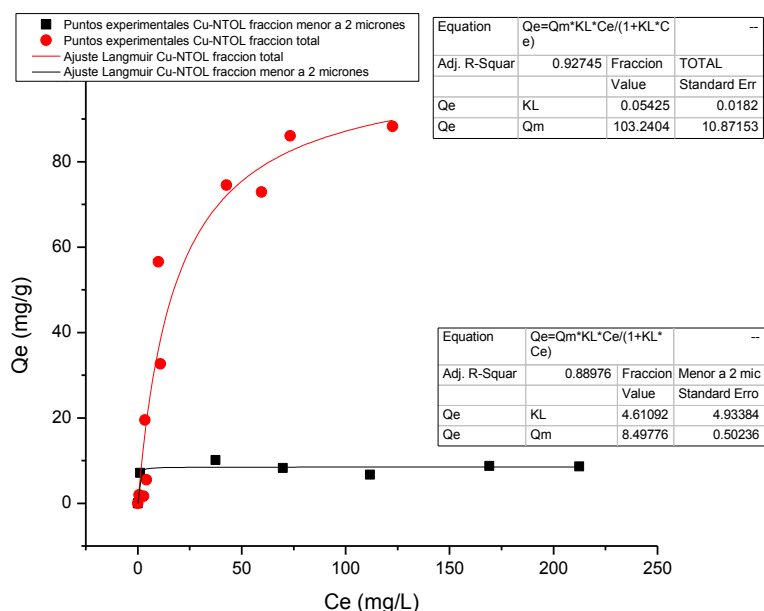


Figura 6.2.2-3: Isotermas de adsorción de Cu^{2+} sobre NTOL (Fracción total y menor a 2 micrones).

Finalmente, en la **Figura 6.2.2-4** (sistema Zn- NTOL, fracción total y menor a 2 micrones) la principal evidencia es la diferencia entre ambas curvas: cuando se trata de NTOL menor a 2 micrones, su representación es del tipo L con tendencia asintótica que se evidencia al alcanzar concentraciones metálicas de equilibrio superiores a 80 mg/L de Zn(II), por otro lado, cuando el sistema contiene NTOL fracción total, la curva es de tipo C. Esto genera tres zonas de comparación: zona de concentraciones bajas (menores a 10 mg/L), zona de concentraciones medias (entre 30 mg/L y 120 mg/L) y zona de concentraciones altas (superiores a 120 mg/L). En las dos primeras zonas (concentraciones de Zn(II) menores a 120 mg/L), la cantidad adsorbida por gramo de NTOL es mayor para la fracción menor a 2 micrones que para la fracción total.

Mientras que en el rango de concentraciones mayores a los 120 mg/L de Zn(II), la fracción total adsorbe mayor cantidad de este metal.

Si bien la fracción total adsorbe mayor cantidad de ambos metales, fundamentalmente en el rango de altas concentraciones, la afinidad (K_L) a bajas concentraciones es mayor en la fracción menor a dos micrones indicando que en la fracción total podría ocurrir un posible enmascaramiento de los sitios activos de los minerales arcillosos por parte de los demás minerales lo que se traduciría en una menor adsorción, como ocurre en el caso del Zn(II), a bajas concentraciones. Esto también podría indicar la posibilidad de que a bajas concentraciones predomine el mecanismo de adsorción sobre el componente esmectítico del I/S mientras que al aumentar la concentración metálica, el mecanismo principal sea la coprecipitación superficial del metal sobre la calcita.

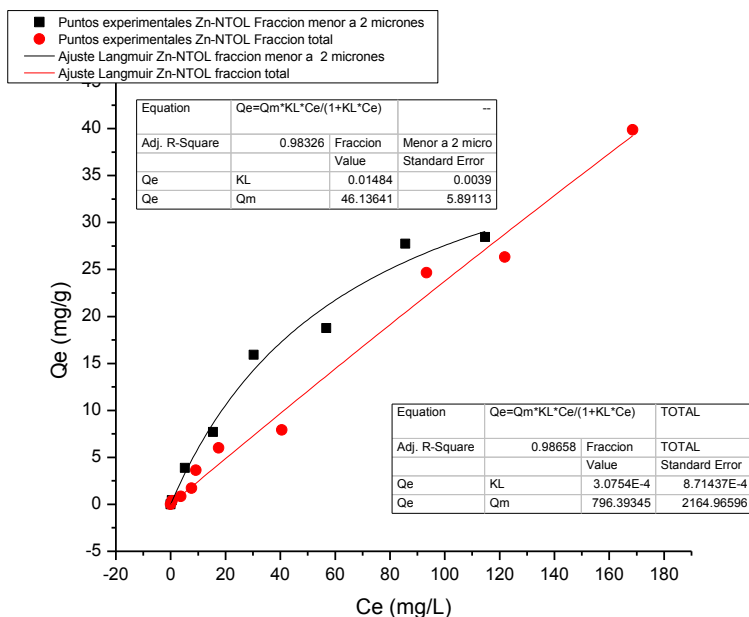


Figura 6.2.2-4.- Isothermas de adsorción de Zn²⁺ sobre NTOL (Fracción total y menor a 2 micrones).

En la **Tabla 6.2** se presentan los valores de las capacidades máximas de remoción para Cu(II) y Zn(II) sobre distintos adsorbentes naturales.

Tabla 6.2.- Valores de capacidad máxima de adsorción de Cu(II) y Zn(II) en distintos materiales adsorbentes según la bibliografía.

Adsorbato	Adsorbente	Referencia	Modelo ajuste					
			Langmuir			Freundlich		
			K_L (L/mg)	Q_{max} (mg/g)	R_L	K_F (L/mg)	n	
Cu^{2+}	Bentonita natural	Melichová <i>et al.</i> , 2012	0,085	11,34	0,189	4,66	6,59	
	Arcilla natural (45% illita)	Boujelben <i>et al.</i> , 2015	0,310	22,22	-	11,01	6,33	
	Arcilla natural	Bourliva <i>et al.</i> , 2015	0,094	12,53	0,068	4,20	5,27	
	Bentonita Natural	Ghomri <i>et al.</i> , 2013	0,207	28,85	0,008	26,82	7,81	
	Arcilla natural (montmorillonita y kaolinita)	Djebbar y Djafri 2016	0,62	12,22	-	-	-	
	Arcilla natural (montmorillonita y kaolinita) con activación ácida	Djebbar y Djafri 2016	0,79	15,40	-	-	-	
	CATAE fracción total	Este trabajo	0,05	6,75	0,860	0,80	2,42	
	Arcilla Natural con $CaCO_3$	Ksakas <i>et al.</i> , 2018	0,004	250	-	7,58	1,87	
	Suelo Calcáreo con 38% $CaCO_3$	Baghernejad <i>et al.</i> , 2015	0,006	45,45	-	2,77	2,63	
	Suelo Calcáreo con 27% $CaCO_3$	Baghernejad <i>et al.</i> , 2015	0,006	50,00	-	2,76	2,50	
	NTOL fracción total	Este trabajo	0,05	103,24	0,866	11,65	2,26	
	Zn^{2+}	Bentonita natural	Ghomri <i>et al.</i> , 2013	0,146	23,45	0,014	12,13	3,82
		Ca-bentonita	Larakeb <i>et al.</i> , 2017	2,16	10,75	-	6,81	1,87
Bentonita modificada con surfactante catiónico		Tohdee <i>et al.</i> , 2018	0,303	35,21	-	10,17	4,20	
Bentonita Natural		Tohdee <i>et al.</i> , 2018	0,177	15,46	-	5,88	5,98	
Ca-Bentonita modificada con HA.		Vhahangwele y Mugeru, 2015	0,80	-0,80	-	2,,1	0,2	
CATAE fracción total		Este trabajo	0,003	38,10	0,996	0,31	1,33	
Calcita		García-Sanchez y Álvarez Ayuso, 2002	0,161	185	-	-	-	
Calcita		Shahwan <i>et al.</i> , 2005	-	-	-	6,76	0,53	
NTOL fracción total	Este trabajo	0,0003	796,39	0,999	0,29	1,04		

Los parámetros K_L (Langmuir) de los sistemas CATAE-Cu(II), NTOL-Cu(II) y NTOL-Zn(II) y K_F y n de Freundlich del sistema CATAE-Zn(II), están dentro de los valores encontrados en otros materiales arcillosos. La capacidad máxima de adsorción ($Q_{m\acute{a}x}$) de Cu(II) y Zn(II) por parte de NTOL es significativamente superior a la de las bentonitas y otros materiales calcáreos. De acuerdo al modelo de Langmuir, esta arcilla posee un gran potencial para adsorber Zn(II) a concentraciones más elevadas que las analizadas en este estudio.

En el caso de la fangolita calcárea NTOL, el factor determinante de la mayor capacidad de adsorción en la fracción total con respecto a la fracción menor a $2 \mu m$ es la presencia de calcita en la primera. En la fracción granulométrica menor a $2 \mu m$, la mineralogía presente son sólo los minerales arcillosos I/S e illita. Mientras que, en la fracción total, además de estos está presente la calcita, que es otro mineral reactivo importante y cuyo principal mecanismo de retención de metales, de acuerdo a las condiciones de este estudio, sería a través de mecanismos

de coprecipitación superficial mediante la formación de carbonatos de cada metal (CuCO_3 y ZnCO_3).

6.3 Efecto de la presencia de compuestos orgánicos en la adsorción de Cu(II)

El rol de los compuestos orgánicos en la retención de metales pesados ha sido estudiado por varios autores (Xu *et al.*, 2002; Yang *et al.*, 2019; Awad *et al.*, 2019). Algunas investigaciones indican que la presencia de compuestos orgánicos en suelos, incluso a concentraciones bajas, puede derivar en un aumento en la adsorción de metales. Los mecanismos que explican este fenómeno están asociados principalmente a los grupos funcionales que predominan en la sustancia orgánica, los cuales suelen poseer mayor CIC que los minerales arcillosos (Sparks, 2003).

6.3.1 Efecto del agregado de Ácidos Húmicos tipo Leonardite.

Las sustancias húmicas se caracterizan por ser macromoléculas con multiplicidad de grupos funcionales. En ellas las interacciones catiónicas están asociadas principalmente a la presencia de grupos carboxilatos ($-\text{COO}^-$) (Tipping, 2002).

En la **Figura 6.3.1-1**, se observa que la remoción de cobre disminuye levemente con el agregado de ácido húmico (AH) cuando el material adsorbente es la fracción total de NTOL. La adsorción disminuye un 11% respecto del sistema en ausencia de AH y el efecto es independiente de la concentración. Por otro lado, la respuesta frente a la fracción total de CATAE es favorable, aumentando la remoción a medida que se incrementa la concentración de AH. Este aumento es proporcional a la cantidad de AH. Cuando la concentración del mismo aumenta 10 veces su valor, el porcentaje de remoción se incrementa en un 6% y cuando la concentración es 50 veces su valor inicial, este porcentaje aumenta un 38%.

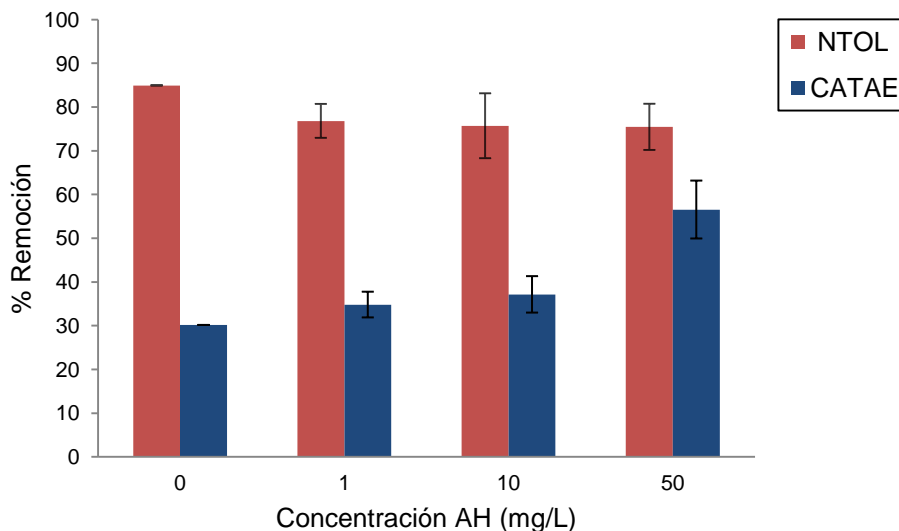


Figura 6.3.1-1.- Porcentajes de remoción de Cu^{2+} sobre NTOL y CATAE (fracción total) con respecto al agregado de ácidos húmicos. Condiciones: $T=25^{\circ}\text{C}$, $p=\text{atm}$, Fuerza iónica 0,08M y $\text{pH}=5,5$.

Cuando se comparan los porcentajes de remoción de cada arcilla con su correspondiente fracción menor a $2\ \mu\text{m}$, se observa que los efectos del agregado de AH favorecen la remoción a medida que la concentración del mismo aumenta, en todo el rango de concentraciones analizado. Por un lado, cuando se contacta NTOL- fracción menor a 2 micrones (**Figura 6.3.1-2**) el porcentaje de adsorción aumenta proporcionalmente, conforme se incrementa la concentración de AH. Cuando esta concentración aumenta 10 veces, el porcentaje de remoción crece un 6% y cuando la concentración se eleva a 50 veces su valor inicial, la remoción se ve favorecida en un 26%.

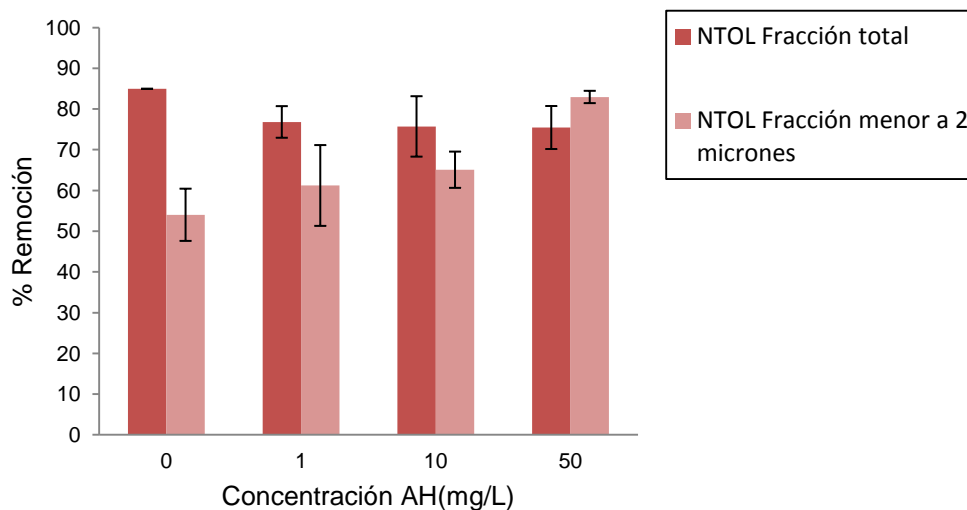


Figura 6.3.1-2.- Porcentajes de remoción de Cu^{2+} sobre NTOL (fracción total y menor a 2 μm) con respecto al agregado de ácidos húmicos. Condiciones: $T=25^\circ\text{C}$, $p=\text{atm}$, Fuerza iónica 0,08M y $\text{pH}=5,5$.

Esta tendencia también se manifiesta con la fracción menor a 2 micrones de CATAE. En este caso para concentraciones de 10 mg/L y 50 mg/L los porcentajes de remoción de la fracción total y menor a 2 micrones en presencia de AH fueron similares (**Figura 6.3.1-3**)

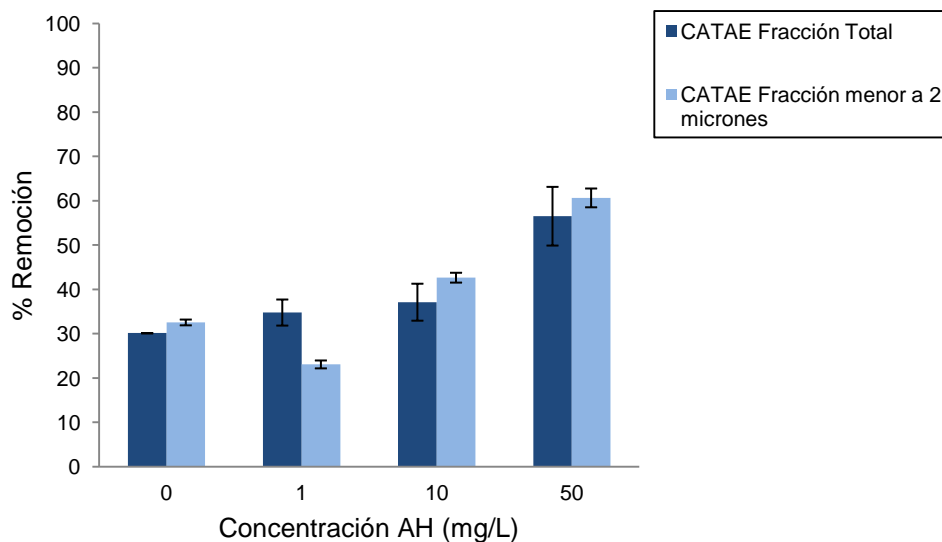


Figura 6.3.1-3: Porcentajes de remoción de Cu^{2+} sobre CATAE (fracción total y menor a 2 μm) con respecto al agregado de ácidos húmicos. Condiciones: $T=25^\circ\text{C}$, $p=\text{atm}$, Fuerza iónica 0,08M y $\text{pH}=5,5$.

En resumen, la adición de AH en todos los casos, favorece la retención de cobre, excepto en el caso de la fracción total de NTOL, donde disminuye cerca del 11% y permanece constante para todas las concentraciones analizadas.

Por otro lado, en la **Figura 6.3.1-4** se visualiza el porcentaje de Ácido Húmico que ha sido adsorbido por la arcilla luego de alcanzado el equilibrio, para una concentración de Cu(II) de 3 mg/L y 50 mg/L de AH. En este caso se cuantificó por medio de espectroscopia UV-Visible la concentración del compuesto orgánico en el sobrenadante para el caso en que se contactan las fracciones totales de cada arcilla (NTOL y CATAE) con las respectivas concentraciones de Cu(II) y AH. Las diferencias en el porcentaje de AH presentes una vez alcanzado el equilibrio, indican que un elevado porcentaje del mismo ha sido retenido por cada arcilla (más del 85% en ambas arcillas)

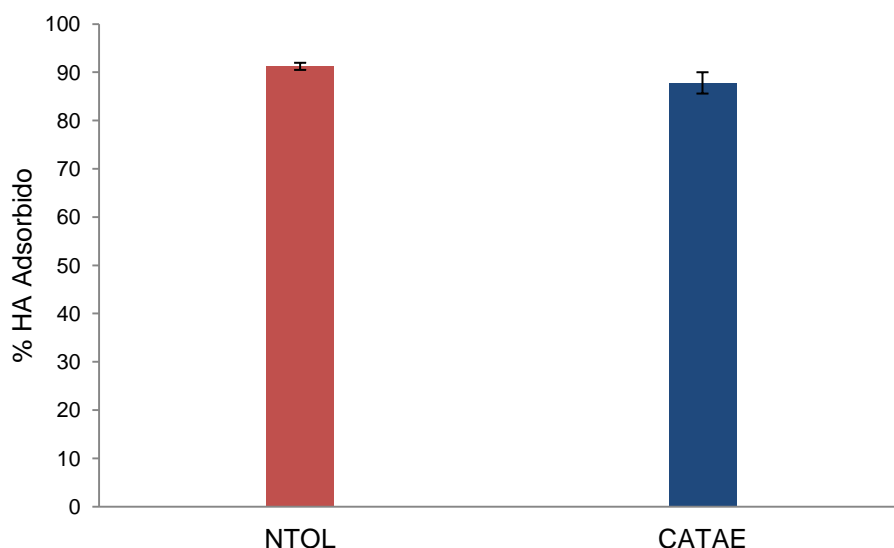


Figura 6.3.1-4.- Porcentaje de Ácido húmico adsorbido luego de alcanzado el equilibrio para cada arcilla (fracción total). Partiendo de una solución de Cu^{2+} (3 mg/L) y AH (50 mg/L).

En conjunto, estos resultados indicarían que la remoción de Cu(II) está influenciada por la capacidad de cada mineral de adsorber sustancias húmicas sobre su superficie. Según Chen *et al.* (2017) debido a la heterogeneidad del AH, la complejidad de su composición y conformación, y las diferentes interacciones con los minerales, se pueden observar varios tipos de mecanismos de adsorción para las interacciones AH-mineral. Como por ejemplo el intercambio de ligandos, el puente catiónico, atracciones electrostáticas, uniones de hidrógeno e

interacciones hidrofóbicas. Ellos afirman que aunque se han realizado varios estudios para interpretar la adsorción de AH sobre minerales, aun no se han encontrado avances acerca de cómo las diferencias en las propiedades de los minerales, afectan la adsorción de estas sustancias húmicas. Sin embargo, se cree que los mecanismos de adsorción a través del intercambio de ligandos y atracción electrostática serían los dominantes para la unión de sustancias húmicas en los bordes de los minerales arcillosos, especialmente a valores de pH bajos.

La adsorción de Cu(II) puede ocurrir sobre la superficie del mineral arcilloso o sobre el AH. Para Tipping (2002) los ligandos macromoleculares con muchos sitios de unión pueden formar complejos con varios metales simultáneamente, lo cual se aplica especialmente para los ácidos húmicos. Además Jada *et al.* (2006) aseguran que la presencia de iones Cu(II) y Zn(II) disminuye la carga superficial de AH, favoreciendo la tendencia para formar complejos entre sí (AH-Me). Otros autores, también han observado un incremento en la adsorción de metales en presencia de AH sobre nanocompositos de magnetita y quitosano y lo adjudican a la posibilidad de que este compuesto provea sitios activos adicionales para la adsorción (Peralta *et al.*, 2018). Es conocido que el AH posee una alta afinidad por los iones metálicos debido a un gran número de grupos funcionales ionizables, los cuales son principalmente grupos carboxílicos y fenólicos (Hernández *et al.*, 2006; Terbouche *et al.*, 2010).

Hay un porcentaje de adsorción de AH similar en las fracciones totales de los dos materiales adsorbentes. Además, la adsorción de Cu(II) en NTOL menor a 2 μm se ve favorecida de la misma forma que ocurre en CATAE, lo cual estaría vinculado a que en esta fracción solo están presentes minerales arcillosos. Por otro lado, en la fracción total de NTOL, donde el principal responsable de la remoción es la calcita a través de procesos de coprecipitación superficial, la disminución de la adsorción de Cu(II) en presencia de AH indicaría la existencia de interacciones que limitan en parte el mecanismo de coprecipitación del metal.

6.3.2 Efecto del agregado de Surfactantes Aniónicos: Dodecibencenosulfonato de Sodio (LAS)

La presencia de surfactantes aniónicos (*Figura 6.3.2*) afecta de distintas maneras la adsorción de cobre frente a adsorbentes como CATAE y NTOL. En el caso de la fracción total de CATAE, el agregado de un agente surfactante no influye significativamente en la adsorción de cobre, ya que los porcentajes de remoción no varían de forma considerable con el agregado de

dicha sustancia. Por otro lado, cuando se analiza la fracción total de NTOL, se visualiza una evidente disminución en los porcentajes de retención a medida que la concentración de surfactante se incrementa. Con el agregado de una concentración baja del mismo (1 mg/L) el porcentaje de remoción disminuye alrededor de un 20% y cuando esta concentración se aumenta 50 veces, el porcentaje puede disminuir incluso en un 35%.

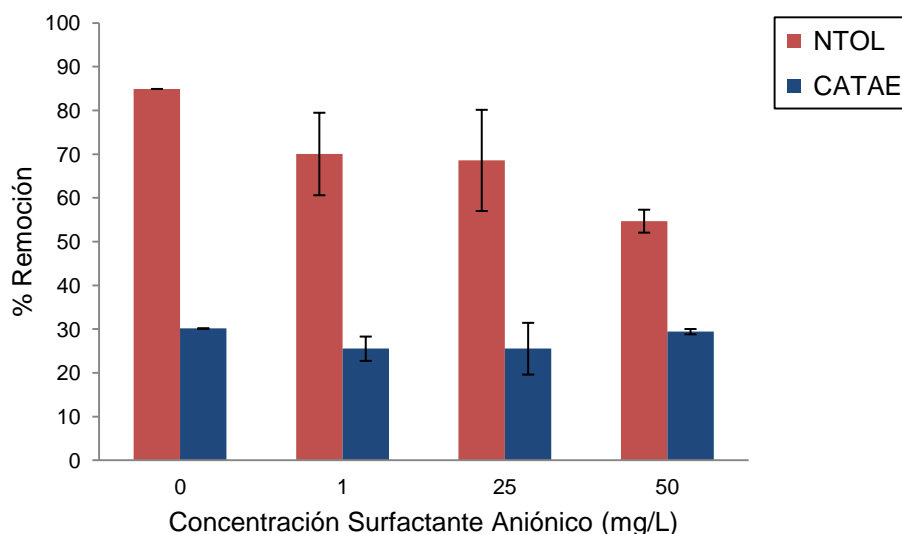


Figura 6.3.2.- Porcentajes de retención de Cu^{2+} sobre CATAE y NTOL (fracción total) en función del agregado de distintas concentraciones de surfactante aniónico. (Condiciones: $T=25^{\circ}\text{C}$, $p=1\text{ atm}$, fuerza iónica $0,08\text{ M}$, $\text{pH}=5,5$)

Los mecanismos sugeridos para la adsorción de este surfactante aniónico sobre suelos y minerales arcillosos son variados. Ou *et al* (1996) mencionan entre las posibilidades, interacciones hidrofóbicas, uniones en sitios específicos, uniones puente de hidrógeno, fuerzas electrostáticas y reacciones de precipitación.

Para el caso de CATAE, cálculos de potencial Z realizados por Musso (2014) indican que posee una alta densidad de cargas negativas a pH 5,5 lo que generaría una repulsión electrostática entre las cargas superficiales negativas de CATAE y el surfactante, razón por la cual no habría interferencia del compuesto orgánico con los sitios activos de CATAE y por lo tanto, la capacidad de remoción de $\text{Cu}(\text{II})$ no se vería afectada.

En el caso de NTOL, existiría algún tipo de interacción entre el surfactante y la superficie de la calcita. Específicamente se plantea que podrían desarrollarse interacciones con los iones Ca^{2+} ya que se ha observado que este surfactante posee cierta afinidad por estos iones. Yang *et*

al. (2007) estudiaron la adsorción de LAS sobre montmorillonitas enriquecidas con Ca^{2+} y con Na^+ y encontraron que la adsorción sobre Na-Montmorillonita no era significativa, mientras que sobre Ca-montmorillonita el efecto de adsorción era muy significativo. Ellos atribuyen estos resultados a la formación de un complejo entre los iones Ca^{2+} y el surfactante. Según su investigación, el surfactante intercambia los iones Na^+ de su estructura por los Ca^{2+} de la montmorillonita.

6.3.3 Efecto del agregado de Fenol

Como se evidencia en la **Figura 6.3.3-1**, la presencia de fenol posee un efecto leve en la adsorción de cobre sobre CATAE y NTOL. Cuando el material adsorbente es la fracción total de NTOL el agregado de 1 mg/L de fenol hace disminuir la retención del metal en aproximadamente un 20 %. Mientras que el posterior aumento en la concentración de fenol representa una disminución en la adsorción de cobre que es inferior al 10 %,

Cuando se contacta el sistema con CATAE (fracción total) el porcentaje de remoción de Cu(II) disminuye menos del 5% para todas las concentraciones.

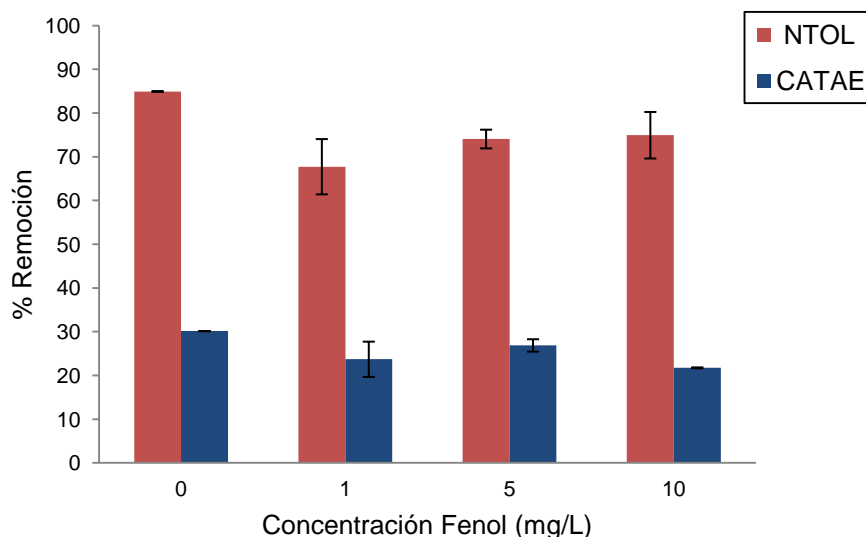


Figura 6.3.3-1.- Porcentajes de retención de Cu^{2+} sobre CATAE y NTOL (fracción total) en función del agregado de distintas concentraciones de Fenol. (Condiciones: $T=25^{\circ}\text{C}$, $p=1\text{ atm}$, fuerza iónica 0,08 M, $\text{pH}=5,5$)

De lo anterior es evidente que el fenol interfiere levemente en la remoción de Cu(II) por parte de ambos minerales arcillosos. Según Awad *et al.* (2019), la estructura del fenol juega un

rol importante en la adsorción sobre superficies bentoníticas. Para ellos la adsorción de fenol sobre bentonita resulta de interacciones tipo puente de hidrógeno que se generan entre los átomos de oxígeno de la superficie siloxano y los OH⁻ del grupo funcional del fenol. Además, la presencia de grupos OH⁻ que captan electrones provoca deficiencia electrónica en el anillo aromático del fenol. Esto inicia un mecanismo dador-aceptor de electrones entre los átomos de oxígeno de la superficie del mineral y la deficiencia de electrones en el anillo aromático, promoviendo la adsorción. De este modo, para estos autores, el fenol presenta una alta afinidad por las arcillas bentoníticas y se adsorben a la superficie formando configuraciones planas. Por otro lado, Djebbar *et al.* (2012) estudiaron la adsorción de fenol sobre la fracción menor a 2 μm de una montmorillonita-Na y reportaron porcentajes de adsorción entre el 70 y 60 %. Ellos también sugieren que a pH 5, el mecanismo de adsorción involucraría la interacción entre la molécula de fenol y los grupos siloxanos, a través de puentes de hidrógeno de acuerdo a la **Figura 6.3.3-2**.

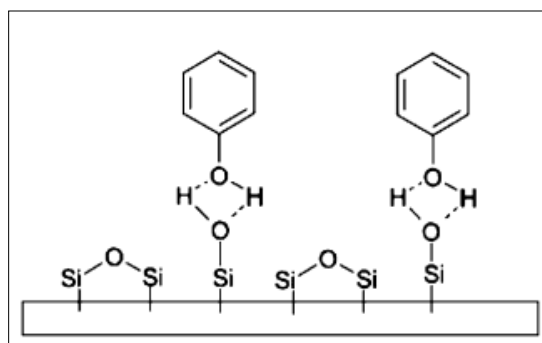


Figura 6.6.3-2: Representación del mecanismo de adsorción de fenol sobre la superficie de montmorillonita. Fuente: Djebbar *et al.*, 2012

Aunque estas interacciones pueden estar presentes tanto en CATAE como en NTOL, su existencia no afecta en gran medida la capacidad de adsorción de Cu(II) que presentan debido a que no interfieren con los mecanismos de remoción principales sugeridos para estos materiales.

6.4 Aplicación práctica

6.4.1 Utilización de las arcillas como agentes de retención de los metales en barreras de contención de RSU.

Las características de los lixiviados de rellenos sanitarios municipales dependen de muchos factores como por ejemplo la edad del relleno, el tipo de residuo que contiene y su composición (Moody y Townsend, 2017), la hidrogeología del lugar, las variaciones climáticas, los efectos de precipitación y el grado de descomposición dentro del relleno (Renou *et al.*, 2008; Han *et al.*, 2016; Mandal *et al.*, 2017). Por otro lado, las investigaciones sobre la composición de los mismos suelen estar basadas solamente en unas pocas muestras de cada uno. Por esta razón, es difícil adoptar un único valor para la concentración de cada uno de los componentes presentes en un lixiviado. En la **Tabla 6.4.1** se compilan algunos rangos de concentraciones para los metales en estudio, reportados en rellenos sanitarios de Argentina y otros países.

Tabla 4.6.1.- Rango de concentraciones de Cu²⁺ y Zn²⁺ en distintos lixiviados de rellenos sanitarios.

	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Referencia
Rango de concentraciones (mg/L)	0,005-10	0,03-1000	Christensen <i>et al.</i> , 2001
	0,14-1,54	0,23-3,1	Roy <i>et al.</i> , 2019
	0,14-2,34	0,01-37,5	Tambien Roy <i>et al.</i> , 2019
	0,20-6,60	1-13,5	Francisca y Glatstein 2010

Adoptando como referencia los valores publicadas por Francisca y Glatstein (2010) para un lixiviado de RSU de Argentina, se realizaron dos simulaciones de la remoción de estos metales por parte de las arcillas estudiadas considerando estas concentraciones iniciales. Tomando en cuenta una concentración máxima y otra intermedia de estos metales en el lixiviado, 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, tomando como base las concentraciones máximas (10 mg/L de Cu(II) y 15 mg/L de Zn(II)) (**Figura 6.4.1-1**), NTOL presenta en ambos casos un porcentaje de remoción mayor que el aportado por CATAE. Aunque los valores obtenidos luego de alcanzado el equilibrio no llegan a ser suficientes para satisfacer los criterios establecidos por US-EPA (United States Environmental Protection Agency) quienes fijan el valor máximo permisible en 1,3 mg/L para agua de consumo humano, en el caso de Cu(II), los porcentajes de adsorción de cada material arcilloso son alentadores (36% para CATAE y 62% para NTOL). Similares resultados se obtienen para Zn(II), que presenta porcentajes de remoción de 26% para CATAE y 38% para NTOL. Es importante destacar que en esta simulación no se tienen en cuenta los

efectos sinérgicos o antagonicos que podrían tener estos metales en presencia de compuestos orgánicos u otros inorgánicos, que es lo que ocurriría en un lixiviado real.

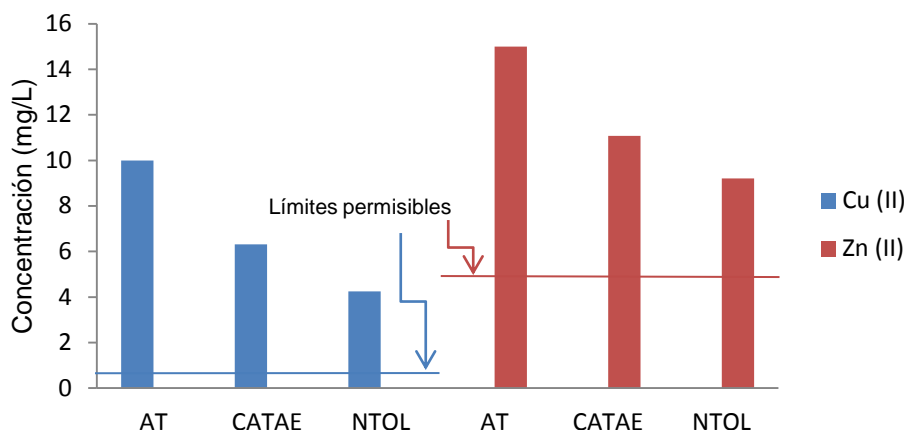


Figura 6.4.1-1.- Concentraciones máximas de Cu^{2+} y Zn^{2+} presentes en lixiviados de RSU, luego de ser contactados con las fracciones totales de CATAE y NTOL. Observaciones: AT: concentración de cada metal antes de tratamiento. (1): límites según criterio de agua para consumo humano.

Tomando como base concentraciones intermedias de ambos metales (en este caso 3 mg/L para Cu(II) y 10 mg/L para Zn(II)) (Figura 6.4.1-2), se observa que también NTOL presenta mayor capacidad de adsorción que CATAE. Los porcentajes de remoción para Cu(II) en este caso fueron 30% para CATAE y 78% para NTOL. Mientras que al analizar Zn(II), se observa que los porcentajes de remoción son 19% para CATAE y 23% para NTOL. En estos casos, la cantidad de Zn(II) removida no fue suficiente para satisfacer el criterio US-EPA para agua de consumo humano. Sin embargo en el caso de Cu(II), NTOL remueve la mayor parte de Cu(II) presente, quedando por debajo del límite máximo establecido.

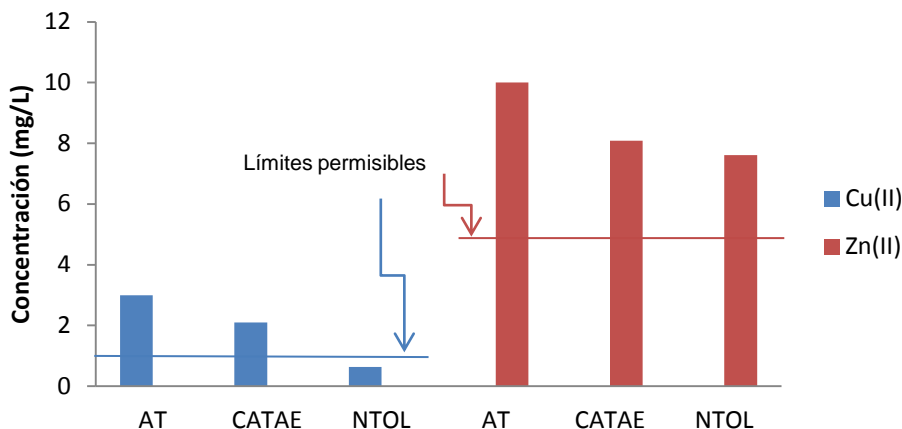


Figura 6.4.1-2.- Concentraciones promedio de Cu^{2+} y Zn^{2+} presentes en lixiviados de RSU, luego de ser contactados con las fracciones totales de CATAE y NTOL. Observaciones: AT: concentración de cada metal antes de tratamiento. (1): límites según criterio de agua para consumo humano.

Considerando una concentración de 3 mg/L de Cu(II), se representa en el siguiente gráfico (Figura 6.4.1-3) una comparación de todas las condiciones analizadas en el presente trabajo.

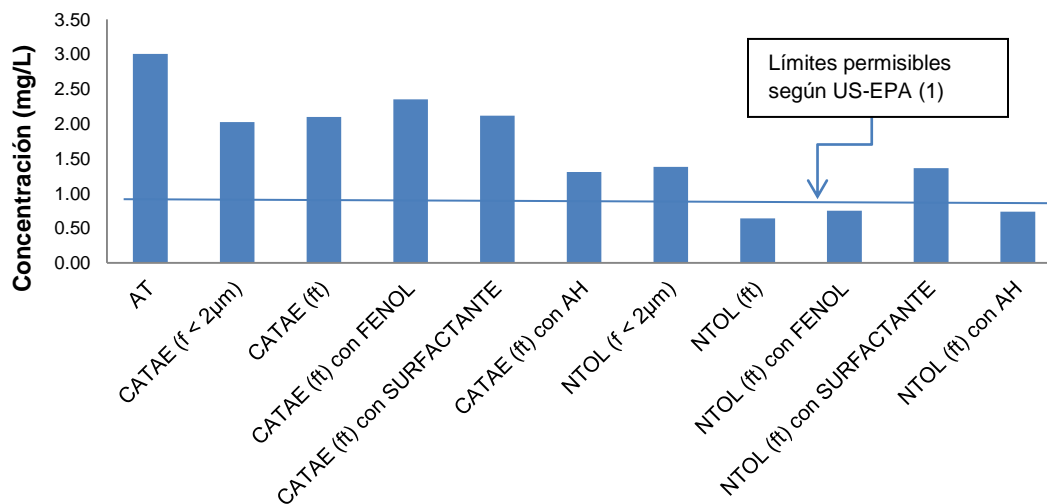


Figura 6.4.1-3.- Comparación de las concentraciones de equilibrio obtenidas luego de contactar Cu^{2+} (3 mg/L) con CATAE y NTOL y en presencia de compuestos orgánicos. Observaciones: AT: concentración de cada metal antes de tratamiento. (ft): Fracción total. (1): límites según criterio de agua para consumo humano.

En este caso, la presencia de AH favorece notoriamente la adsorción de Cu(II) sobre CATAE, haciendo que el porcentaje de remoción pase del 30% al 56,5%. Por el contrario, la coexistencia de compuestos orgánicos en solución es en general una desventaja para la capacidad de adsorción que manifiesta NTOL, el cual tiene un porcentaje de remoción que es máximo

cuando no están presentes dichos compuestos. Sin embargo, a pesar de esta desventaja, NTOL continúa adsorbiendo más Cu(II) que CATAE. Incluso en su condición de adsorción más desfavorable (en presencia de surfactantes aniónicos) es equivalente al mejor valor de adsorción que presenta CATAE (en presencia de AH).

6.4.2 Potenciales aplicaciones

Entre los materiales arcillosos más ampliamente utilizados para remover contaminantes de medios acuosos se encuentran las bentonitas. No obstante, las capacidades de adsorción de Cu(II) y Zn(II) determinadas en este estudio para una fangolita calcárea (NTOL) fueron mayores que para una bentonita (CATAE). Las fangolitas son muy comunes en casi todas las cuencas sedimentarias del mundo, por lo tanto los resultados obtenidos son de fundamental importancia a la hora de considerar geomateriales de bajo costo para aplicaciones ambientales. En el rango de concentraciones analizadas este material posee una alta afinidad y mayor capacidad para remover Cu(II) lo que lo hace atractivo para ser utilizado en sistemas contaminados con concentraciones bajas de este metal.

En función de los resultados obtenidos en los ensayos de isoterma de adsorción, una característica que merece la pena seguir estudiando es la capacidad de adsorción de Zn(II) que presenta la fracción total de NTOL a altas concentraciones. Su elevado valor de Q_{\max} (796,39 mg/g) permitiría sugerir su utilización en sistemas que requieran retener Zn(II) presente en concentraciones elevadas. Algunas de las industrias que generan zinc como residuos y que podrían ser ámbitos en los cuales se apliquen procesos de adsorción con esta arcilla serían en la fabricación de pulpa moldeada, de pigmentos y colorantes, refinerías de petróleo, siderúrgicas, fertilizantes entre otros.

Una mención especial requiere la gestión de pilas y baterías en desuso ya que según el informe brindado por INTI (2016) la composición de zinc en ellas está entre el 10 % y el 30%, dependiendo de la tecnología que utilice. Aunque en la actualidad se están desarrollando procedimientos para reciclar los materiales que constituyen las pilas, durante una etapa de este proceso, un remanente de Zn(II) queda en solución y requiere tratamiento para removerlo. Por otro lado, aunque la gestión de estos residuos habilita la disposición de pilas en rellenos sanitarios, previamente requiere que los componentes de los mismos sean inmovilizados. Al

respecto, algunos antecedentes han demostrado que la inmovilización por medios como vitrificación, cementación y resguardo en recipientes de polipropileno no han sido efectivos en el tiempo. En tales circunstancias, la utilización de esta arcilla como agente de retención de Zn(II) durante los procesos de reciclado y/o formando parte de una barrera contenedora de seguridad en los recipientes de inmovilización, pueden ser usos posibles que requieren mayor investigación.

VII. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se estudió la capacidad de adsorción de Cu(II) y Zn(II) en medio acuoso de diferentes fracciones granulométricas, de dos materiales arcillosos de procedencia regional (CATAE y NTOL), que son aptos para ser usados como barreras aislantes de lixiviados de RSU, y se evaluó la influencia de algunos compuestos orgánicos en dicha retención.

Los resultados cinéticos sobre la fracción total demostraron que a temperatura ambiente (25°C) la adsorción de Cu(II) resultó ser más rápida sobre NTOL que sobre CATAE llegando al equilibrio antes de los 5 minutos en el primer caso y una vez transcurridos 50 minutos cuando el adsorbente fue CATAE. En el caso de Zn(II), tanto CATAE como NTOL alcanzaron el tiempo de equilibrio luego de transcurridos 150 minutos, pero en los primeros 50 minutos las reacciones habían alcanzado el 85-90% de avance. Además, exceptuando el sistema NTOL-Cu(II) que ajustó a una cinética de pseudo-primer orden, todos los demás sistemas en estudio ajustaron correctamente a una cinética de pseudo-segundo orden.

Las isotermas de adsorción de la fracción total de ambas arcillas ajustaron correctamente a los modelos de Langmuir y Freundlich. Si bien el modelo de Langmuir predijo que la capacidad máxima de adsorción ($Q_{m\acute{a}x}$) de Zn(II) es mayor que la de Cu(II) para ambas, en el rango de concentraciones analizadas CATAE adsorbió más Zn(II) que Cu(II) mientras que en NTOL ocurrió lo contrario. No obstante, el valor de la constante de equilibrio de Langmuir (K_L) para las isotermas con Cu(II) fue mayor en los dos materiales indicando una mayor afinidad por el adsorbente a bajas concentraciones por parte de este metal lo que estaría relacionado a su modo de interactuar con la superficie mediante complejos de esfera interna.

La capacidad máxima de adsorción de Cu(II) de la fracción total de NTOL, fue 15 veces superior a la que presenta la fracción total de CATAE y en el caso de Zn(II) fue 20 veces mayor. Esto estaría relacionado a la diferencia mineralógica que existe entre la fracción total de CATAE y NTOL, fundamentalmente a la presencia de calcita en esta última.

En comparación con la fracción menor a dos micrones de cada arcilla, se observó que en CATAE los valores de capacidad de adsorción máxima fueron mayores para la fracción menor a dos micrones, lo cual estaría vinculado a una mayor superficie específica de este material ya que no hay diferencias mineralógicas significativas entre los minerales reactivos presentes en ambas fracciones, que en este caso sólo se trata de una esmectita sódica. En el caso de NTOL, ocurre lo contrario debido a la diferencia mineralógica que existe entre las fracciones total y menor a dos micrones. Mientras que esta última está solo constituida por minerales arcillosos, la fracción total posee en su composición además la calcita que, de acuerdo a la bibliografía es un mineral altamente reactivo, lo cual fue comprobado en este estudio.

Se proponen diferentes mecanismos de remoción de los metales para cada arcilla en función de su composición y de las condiciones experimentales estudiadas (pH = 5,5 y fuerza iónica 0,08 M). Para CATAE, la remoción se produce a través de procesos de adsorción sobre la montmorillonita, mediante mecanismos de intercambio catiónico con la superficie basal con carga negativa permanente. Mientras que para NTOL se propone como principal mecanismo la coprecipitación superficial de los metales mediante la formación de $ZnCO_3$ y $CuCO_3$ sobre la superficie de la calcita.

La presencia de ácidos húmicos tuvo un efecto positivo en la adsorción de Cu(II) de ambas fracciones granulométricas de CATAE y en la fracción menor a dos micrones de NTOL. Los resultados del UV-vis realizados sobre la fracción total dejan en evidencia que más del 80% del AH es adsorbido por la superficie de las arcillas estudiadas. Esto indicaría que el AH interactúa con la superficie de los minerales arcillosos y, a su vez, promueve la formación de complejos con los metales en diferentes sitios de unión con estas macromoléculas. Por otro lado, en el caso de la fracción total de NTOL el porcentaje de remoción disminuyó lo cual revelaría que el AH interacciona inhibiendo los mecanismos principales de remoción de la fracción total de NTOL, que están asociados a la presencia de minerales no arcillosos, específicamente de calcita (sólo presente en la fracción total).

El agregado de surfactante aniónico no modificó la adsorción de Cu(II) por parte de la fracción total de CATAE pero perjudicó la remoción frente a la fracción total de NTOL. En el caso de CATAE, al ser el potencial Z de dicha arcilla negativo, las repulsiones electrostáticas entre el surfactante y la superficie del mineral arcilloso hacen que no existan fuerzas de atracción entre ambos componentes y por lo tanto no se condiciona la disponibilidad de sitios activos para la adsorción de Cu(II). Mientras que en la fracción total de NTOL se cree que el surfactante podría interactuar con la superficie de la calcita formando algún complejo con el Ca(II) y, de esta forma, entorpecer los mecanismos de coprecipitación con el metal.

La adición de fenol no generó cambios apreciables en la remoción de Cu(II) en las fracciones totales de ambas arcillas.

Los resultados globales indican que la capacidad de remoción de Cu(II) y Zn(II) en la fracción total disminuye respecto de la fracción arcilla (menor a 2 micrones) en CATAE, incluso en presencia de AH. Sin embargo, en el caso de la fracción total de NTOL, los elevados valores de capacidad de adsorción máxima para ambos metales indicarían la presencia de mecanismos de adsorción distintos, asociados con los otros constituyentes mineralógicos presentes, específicamente, de la calcita. Este mineral, que está presente en la fracción total de NTOL, interactúa con los metales propiciando reacciones de coprecipitación superficial, lo cual aumenta el porcentaje de remoción siempre que no compita con otros compuestos orgánicos como AH y surfactantes aniónicos.

Entre los materiales arcillosos más ampliamente utilizados para remover contaminantes de medios acuosos se encuentran las bentonitas. No obstante, las capacidades de adsorción de Cu(II) y Zn(II) determinadas en este estudio para una fangolita calcárea (NTOL) fueron mayores que para una bentonita (CATAE). Las fangolitas son muy comunes en casi todas las cuencas sedimentarias del mundo, por lo tanto los resultados obtenidos son de fundamental importancia a la hora de considerar geomateriales de bajo costo para aplicaciones ambientales.

Aunque los ensayos en *batch* son útiles porque permiten operar en condiciones óptimas de contacto entre los reactivos sólidos y líquidos, no permiten recrear las singularidades que poseerá un lecho real. Por ejemplo, parámetros de diseño como grado de compactación, de



humedad y tipos de mezcla pueden arrojar resultados distintos y son mejor simulados con ensayos en columnas.

VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abollino O., Aceto M., Malandrino M., Sarzanini C., Mensasti E., 2003. Adsorption of heavy metal on Na-montmorillonite effect of pH and organic substances. *Water Research* 37: 1619-1627.
- Abouri M., Souabi S., Elmaguiri A., Bakraoui H., Bahlaoui M.A., JadaA., 2016. Anaerobic-Aerobic treatments of leachate from municipal solid waste. *Conference paper, ACSEE*. doi: 10.15224/ 978-1-63248-114-6-15
- Achla K. y Singh SK., 2014. Adsorption Phenomenon and Its Application in Removal of Lead from Waste Water: A Review. *Int J Hydro* 1(2): 00008
- Ahmad K., Bhatti I., Muneer M., Iqbal M., Iqbal Z., 2012. Removal of heavy metals (Zn, Cr, Pb, Cd, Cu and Fe) in aqueous media by calcium carbonate as an adsorbent. *IJCBS*, 2:48-53.
- Akpomie K.G., Dawodu F.A., 2016. Acid-modified montmorillonite for sorption of heavy metals from automobile effluent BENI-SUEF *University Journal of Basic and Applied Sciences* 5: 1-12.
- Al-Degs Y., El-Barghouthi M.I., Issa A.A., Khraisheh M.A., Walker G.M., 2006. Sorption of Zn(II), Pb(II) and Co(II) using natural sorbents: Equilibrium and kinetic studies. *Water research* 40: 2645-2658.
- Alvarez-Puebla E., Dos Santos Jr D.S., Blanco C., Echeverria J.C., Garrido J.J., 2005. Particle and surface characterization of a natural illite and study of its copper retention. *Journal of Colloid and Interface Science* 285: 41-49.
- American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 1992. *Standards methods for the examination of water and wastewater, 18th edition*. USA. ISBN 0-87553-207-1.

- APHA, AWWA, WEF, 2017. *Standards methods for the examination of water and wastewater, 23rd edition*. USA.
- Avena, M.J., 2006. *Acid-Base Behavior of clay surfaces in aqueous media*. En: Taylor y Francis (eds). *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, 17-46.
- Awad A.M., Shaikh S.M.R., Jalab R., Gulied M.H., Nasser M.S., Benamor A., Adham S., 2019. Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review. *Separation and Purification Technology* 228 : 115719.
- Ayala J. Vega J.L, Alvarez R. Loredo J., 2008. Retention of heavy metal ion bentonites from Grau Region (Northern Peru). *Environ Geol*. Vol. 53: 1323–1330.
- Ayawei N., Ebelegi A.N., Wankasi D., 2017. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry*. Volume 2017, Article ID 3039817.
- Baeyens B. and Bradbury M. H. (1997) A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Namontmorillonite. Part I: titration and sorption measurements. *J. Contam. Hydrol.* 27: 199–222
- Baghernejad M., Javaheri F., Moosavi A.A., 2015. Adsorption isotherms of copper and zinc in clay minerals of calcareous soils and their effects on X-ray diffraction. *Archives of Agronomy and Soil Science* 61:8, 1061-1077.
- Bailey, S.W., 1980. Summary and recommendations of AIPEA nomenclature committee. *Clays and Clay Minerals*, 28: 73-78.
- Bakraouy H., Souavi S., Digua K., Pala A., 2015, Removal of phenol and surfactant from landfill leachate by coagulation-flocculation process. *Scientific Study & Research- Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry* 16 (4): 329-341.

- 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., Betsiou M., 2015. Adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II) and Pb(II) onto natural bentonite: study in mono- and multi-metal systems. *Environ Earth Sci* 73: 5435-5444.
- Bourliva A., Sikalidis A. K., Papadopoulou L., Betsiou M., Michailidis K., Sikalidis C., Filippidis A., 2018. Removal of Cu²⁺ and Ni²⁺ ions from aqueous solutions by adsorption onto natural palygorskite and vermiculite. *Clay Minerals*, 53(1), 1-15. doi:10.1180/clm.2017.1
- Brigatti M. F., Malferrari D., Laurora A., Elmi C., 2011. Structure and mineralogy of layer silicates: recent perspectives and new trends. *EMU Notes in Mineralogy*, Vol. 11 . Chapter 1, 1–71.
- Caenn R., Darley HCH., Gray G. R., 2017. *Composition and properties of drilling and completion fluids. (7ma edición)*. Elsevier. ISBN: 978-0-12-804751-4.
- Carey P., Carty G., Donlon B., Howley D., Nealon T., 2000. *Landfill Manuals- Landfill site design*. Environmental Protection Agency ISBN 1 84095 026 9
- Chen H., Koopal L.K., Xiong J., Avena M., Tan W., 2017. Mechanisms of soil humic acid adsorption onto montmorillonite and kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science* 504: 457–467.
- Cheng, L.W., Fenter, P., Sturchio, N.C., Zhong, Z., Bedzyk, M.J., 1999. X-ray standing wave study of arsenite incorporation at the calcite surface. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63: 3153–3157

- Cheng, L.W., Lyman, P.F., Sturchio, N.C., Bedzyk, M.J., 1997. X-ray standing wave investigation of the surface structure of selenite anions adsorbed on calcite. *Surf. Sci.* 382: 690– 695.
- Christensen T.H., Kjeldsen P., Bjerg P.L., Jensen D.L., Christensen J.B., Baun A., Albrechtsen H-J., Heron G., 2001. Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Applied Geochemistry* 16: 659-718.
- Crini G., Lichtfouse E., Wilson L., Morin-Crini N., 2018. Adsorption-oriented processes using conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. *Green Adsorbents for Pollutant Removal*, 18: .23-71
- Curti E., 1999. Coprecipitation of radionuclides with calcite: estimation of partition coefficients based on a review of laboratory investigations and geochemical data. *Applied Geochemistry* 14 :433- 445.
- Dähn R., Baeyens B., Bradbury H., 2011. Investigation of the different binding edge sites for Zn on montmorillonite using P-EXAFS – The strong/weak site concept in the 2SPNE SC/CE sorption model. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75: 5154–5168.
- de Pablo L., Chavez M. L. and Abatal M. (2011) Adsorption of heavy metals in acid to alkaline environments by montmorillonita and Ca-montmorillonite. *Chem. Eng. J.* 171: 1276– 1286.
- Dijkstra M., 2015. Entropy –Driven phase transitions in colloids: from spheres to anisotropic particles. *Advances in Chemical Physics*, Volume 156, First Edition. Edited by Stuart A. Rice and Aaron R. Dinner.
- Ding S., Sun Y., Yang C., Xu B., 2009. Removal of copper from aqueous solutions by bentonites and the factors affecting it. *Mining Science and Technology* 19: 0489–0492.

- Djebbar M., Djafri F., 2016. Adsorption of Cu(II) on natural and treated clays. *Water Quality Research Journal of Canada* 51.1.
- Djebbar M., Djafri F., Bouchekara M., Djafri A., 2012. Adsorption of phenol on natural clay. *Appl Water Sci* 2:77–86.
- Dong, W.M., Ball, W.P., et al., 2005. Influence of calcite and dissolved calcium on uranium(VI) sorption to a Hanford subsurface sediment. *Environ. Sci. Technol.* 39: 7949–7955.
- Dos Santos C.P.F., Melo D.M.A., Melo M.A.F., Sobrinho E.V., 2002. Characterization and uses of bentonite and vermiculite clays for adsorption of copper (II) in solution. *Cerâmica* 48 (308) Out/Nov/Dez 2002.
- Duncan J. Shaw, 1992. *Introduction to colloid and surface chemistry 4th edition*. Elsevier Science Ltd. ISBN 07506 11820.
- Ebdon L., Evans E.H., Fisher A., Hill S.J., 1998. *An introduction to analytical atomic spectroscopy*. Wiley & Sons. Canadá. ISBN 0-471-97418-8.
- El-Bayaa A.A., Badawy N.A., Abd AlKhalik E., 2009. Effect of ionic strength on the adsorption of copper and chromium ions by vermiculite pure clay mineral. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 170: 204–1209
- Elzinga E.J., Reeder R.J., 2002. X-ray absorption spectroscopy study of Cu₂ and Zn₂ adsorption complexes at the calcite surface: Implications for site-specific metal incorporation preferences during calcite crystal growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 66, No. 22: 3943–3954.
- Elzinga E.J., Rouff A.A., Reeder R.J., 2006. The long-term fate of Cu²⁺, Zn²⁺, and Pb²⁺ adsorption complexes at the calcite surface: An X-ray absorption spectroscopy study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 : 2715–2725.

- Eslinger E., Peaver D., 1988. Clay Minerals for Petroleum Geologists and Engineers. SEPM Short Course Notes n° 22, ix + 405 pp. *Society of Economic Paleontologists and Mineralogists*, Tulsa.
- Espinosa-Loréns M.C., Fernández A., López M., Ramos Y., Correa O., Álvarez C., 2012. Determinación de sustancias húmicas en lixiviados de vertederos de residuos sólidos urbanos. *Revista Cubana de Química* vol. 24: 175-180
- European Commission (1999). Council directive on the landfill of waste. *Official Journal of the European Union* L 182. Documento oficial. Bruselas, Bélgica, 19 pp
- Fetter C.W., 2002. *Contaminant Hydrogeology (2nd ed.)*, Prentice-Hall, USA.
- 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., Glatstein D.A., 2010. Long term hydraulic conductivity of compacted soils permeated with landfill leachate. *Applied Clay Science* 49 : 187–193.
- Francisca F.M., Carro Perez M.E., Glatstein D.A., Montoro M.A., 2012. *Contaminant transport and fluid flow in soils* .B. Veress, J. Szigethy (Eds.), Horizons in Earth Research, Nova Science Publishers, New York .
- García Piñón F., Sanfeliu T., Meseguer S., Jordán M.M., 2008. Comparativa de revestimientos de base en vertederos en España y Chile, En: *I Simposio Iberoamericano de Ingeniería de Residuos*, Castellón, Julio de 2008.
- García- Sánchez A., Álvarez- Ayuso E., 2002. Sorption of Zn, Cd and Cr on calcite. Application to purification of industrial wastewaters. *Minerals Engineering* 15: 539–547.

- Gaskova O.L., Bukaty M.B., Shironosova G.P., Kabannik V.G., 2009. Thermodynamic model for sorption of bivalent heavy metals on calcite in natural-technogenic environments. *Russian Geology and Geophysics* 50: 87–95.
- Ghnimi S. y Srasra N., 2019. Removal of heavy metals from aqueous solutions by adsorption using single and mixed pillared clays. *Applied Clay Science* 179: 105- 151.
- Ghomri F., Lahsini A., Laajeb A., Addaou A., 2013. The removal of heavy metals ions (copper, zinc, nickel and cobalt) by natural bentonite. *Larhyss Journal* 12: 37-54
- Giles C. H., Smith D., Huitson A., 1974. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 47, No. 3.
- González, Gisela Laura, 2010. *Residuos sólidos urbanos Argentina : situación actual y alternativas futuras - 1a ed.* - Buenos Aires : FODECO ISBN 978-987-26993-5-2
- Grim, R.E., 1962. *Applied Clay Mineralogy*. McGraw-Hill, New York.
- Gu X., Evans L.J., 2007. Modelling the adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), and Zn(II) onto Fithian illite. *Journal of Colloid and Interface Science* 307: 317–325.
- Guggenheim S., Adams J. M., Bain D. C., Bergaya F., Brigatti M. F., Drits V. A., Formoso M. L. L., Galán E., Kogure T., Stanjek H., 2006. Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the association international pour le etude des argiles (AIPEA) nomenclature committee for 2006. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 54, No. 6, 761–772, 2006.
- Gupta S.S., Bhattacharyya K.G., 2011. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 162: 39–58.

- Han, Z.Y., Ma, H.N., Shi, G.Z., He, L., Wei, L.Y., Shi, Q.Q., 2016. A review of groundwater contamination near municipal solid waste landfill sites in China. *Sci. Total Environ.* 569: 1255–1264.
- Harris D.C., 2010. *Quantitative chemical analysis 8th Edition*. W.H. Freeman and Company. USA. ISBN 1-4292-1815-0.
- Heberling F., Bosbach D., Eckhardt J., Fischer U., Glowacky J., Haist M., Kramar U., Loos S., Muller H.S., Neumann T., Pust C., Schafer T., Stelling J., Ukrainczyk M., Vinograd V., Vucak M., Winkler B., 2014. Reactivity of the calcite–water–interface, from molecular scale processes to geochemical engineering. *Applied Geochemistry* 45:158–190.
- Heberling, F., Scheinost, A.C., Bosbach, D., 2011a. Formation of a ternary neptunyl(V) bicarbonate inner-sphere sorption complex inhibits calcite growth rate. *J. Contam. Hydrol.* 124: 50–56.
- Heberling, F., Trainor, T.P., Lutzenkirchen, J., Eng, P., Denecke, M.A., Bosbach, D., 2011b. Structure and reactivity of the calcite–water interface. *J. Colloid Interface Sci.* 354: 843–857.
- Hernández, D., Plaza, C., Senesi, N., Polo, A., 2006. Detection of Copper(II) and zinc(II) binding to humic acids from pig slurry and amended soils by fluorescence spectroscopy. *Environ. Pollut.* 143: 212–220.
- Hinz C., 2001. Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma* 99 :225–243.
- Ho Y. S. y McKay G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 34: 451–465.
- Ho Y. S., 2004. Pseudo-Isotherms Using a Second Order Kinetic Expression Constant. *Adsorption* 10: 151–158.

US-EPA regulaciones en: <http://epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations>.

Huertos E.G., Baena A.R., 2008. Contaminación de suelos por metales pesados. *Revista de la sociedad española de mineralogía Macla* vol 10: 48-60.

Ijagbemi Olakitan C., Mi-Hwa Baek, Dong-Su Kim, 2009. Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 166: 538–546

Informe del estado del ambiente 2017, Secretaria de Ambiente y desarrollo sustentable, presidencia de la Nación Argentina.

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

INTI- Ambiente, INTI- Química, 2016. *Gestión de pilas y baterías eléctricas en Argentina, Informe. 1a ed .* - San Martín : Instituto Nacional de Tecnología Industrial. ISBN 978-950-532-282-4.

Israelachvili J. N., 2011. *Intermolecular and surface forces 3rd edition*. Elsevier Inc. USA. ISBN 978-0-12-375182-9.

Ivankovic T., Hrenovic J., 2010. Surfactants in the environment. *Arh Hig Rada Toksikol* vol 61:95-110.

Jada A., Ait Akbour R., Douch J., 2006. Surface charge and adsorption from water onto quartz sand of humic acid. *Chemosphere* 64 : 1287–1295.

Jasmund y Lagaly 1993 Koch, D., 1994. Bentonitvergütete Abdichtungen. In: Burkhardt, G., Egloffstein, Th. (Hrsg): *Alternative Abdichtungssysteme im Deponiebau und in der Altlastensicherung. Schr. Angew. Geol. Karlsruhe*, Bd. 30.

- Jung J. , Kim J.A. , Suh J.K. , Lee J.M. , Ryu S.K. , 2001. Microscopic and macroscopic approaches of Cu(II) removal by FSM-16 .*Water Res.*, 35 (4): 937-942
- Kang KH., Shin H.S., Park H., 2002. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications. *Water Research* Vol 36: 4023-4032.
- Karpiński B., Szkodo M., 2015. Clay minerals- Mineralogy and phenomenon of clay swelling in oil and gas industry. *Advances in materials science*, Vol. 15, No. 1 (43): 37-52.
- Karuta Y., Ono Y., 2008. Occurrence of phenols in leachates from municipal solid waste landfill sites in Japan. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 10(2):144-152
- Kaya A., Ören A.H., 2005. Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite. *Journal of Hazardous Materials* B125: 183–189.
- Komy Z.R., Shaker A.M., Heggy S.E.M., El-Sayed E.A., 2014. Kinetic study for copper adsorption onto soil minerals in the absence and presence of humic acid. *Chemosphere* 99: 117-124.
- Králík M., 2014. Adsorption, chemisorptions and catalysis. *Chemical Papers* 68 (12) 1625–1638
- Ksakas A., Tanji K., El Bali B., Taleb M., Kherbeche A., 2018. Removal of Cu (II) Ions from Aqueous Solution by Adsorption Using Natural Clays: Kinetic and Thermodynamic Studies. *J. Mater. Environ. Sci.* 9: 1075-1085.
- Kylefors K., 2003. Evaluation of leachate composition by multivariate data analysis (MVDA). *Journal of Environmental Management*. Vol.68: 367–376
- Lagergren S., 1898. About Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances .K. Sven. Vetenskapsakad. *Handl.*, 24

- Larakeb M., Youcef L., Achour S., 2017. Removal of Zinc from Water by Adsorption on Bentonite and Kaolin. *Athens Journal of Sciences* 4: 47-58.
- Largitte L. y Pasquier R., 2016. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by activated carbon. *Chemical engineering research and design* 109 :495–504.
- Latrille C., Wissocq A., Beaucaire C., 2019. Zn sorption on Ca-illite and Ca-smectite: experiment and modeling. *E3S Web of Conferences* 98, 04008.
- Leroy, P., Revil, A., Coelho, D. 2006. Diffusion of ionic species in bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 296: 248-255.
- Ley N° 24051 Residuos Peligrosos, Boletín oficial de la República Argentina, Buenos Aires, 8 de Enero de 1992.
- Ley N° 25916 Gestión de residuos Domiciliarios, Boletín oficial de la República Argentina, Buenos Aires, 4 de Agosto de 2004.
- Ley provincial N° 2648/09, Legislatura de la provincia de Neuquén, Neuquén, 20 de Mayo de 2009.
- 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.
- Malamis S., Katsou E., 2013. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. *Journal of Hazardous Materials* 252– 253, 428– 461.

- Mandal, P., Dubey, B.K., Gupta, A.K., 2017. Review on landfill leachate treatment by electrochemical oxidation: drawbacks, challenges and future scope. *Waste Manag.* 69: 250–273.
- Massaro, F.R., Pastero, L., Rubbo, M., Aquilano, D., 2008. Theoretical surface morphology of (0112) acute rhombohedron of calcite – a comparison with experiments and (1014) cleavage rhombohedron. *J. Cryst. Growth* 310: 706–715.
- Matusiak J. y Grządka E., 2017. Stability of colloidal systems – a review of the stability measurements methods. *Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska*. Vol LXXII sección AA.
- Melichová Z., Hromada L., 2013. Adsorption of Pb²⁺ and Cu²⁺ Ions from Aqueous Solutions on Natural Bentonite. *Pol. J. Environ. Stud.* 22 (2): 457-464.
- Missana T., García-Gutierrez M., Alonso U., 2008. Sorption of strontium onto illite/smectite mixed clays. *Phys. Chem. Earth*, 33: S156-S162
- Mojiri A., Ziyang L., 2015. Phenols and Manganese Removal from Landfill Leachate and Municipal Wastewater Using the Constructed Wetland. *World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Environmental and Ecological Engineering* Vol:9, No:8
- Monfared A.D., Ghazanfari M.H., Jamialahmadi M., Helalizadeh A., 2015. Adsorption of silica nanoparticles onto calcite: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and DLVO analysis. *Chemical Engineering Journal* 281: 334–344.
- Moody, C.M., Townsend, T.G., 2017. A comparison of landfill leachates based on waste composition. *Waste Manag.* 63: 267–274.

- Mossout H., Ahlafi H., Aazza M., Maghat H., 2018. Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. *Karbala International Journal of Modern Science* 4: 244- 254.
- Musso T. B., Francisca F. M., Parolo M. E. and Roehl K. E., 2013. Potential use of calcareous mudstones in low hydraulic conductivity earthen barriers for environmental applications. *Environmental Technology*. Vol. 34 (17): 2465-2476
- Musso T.B., G. Pettinari, M.E. Parolo, L. Mesquín., 2017. Arcillas esmectíticas de la región Norpatagónica Argentina como barreras hidráulicas de rellenos sanitarios y agentes de retención de metales pesados, *Rev. Int. Contam. Ambie.* Vol. 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. *Pol. J. Environ. Stud.* Vol. 28, No. 4: 2299-2309.
- 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* 146: 50-58.
- Musso T.B., Roehl K.E., Pettinari G., Vallés J.M., 2010. Assessment of smectite-rich claystones from Northpatagonia for their use as liner materials in landfills. *Applied Clay Science*. Vol. 48 (3): 438-445.
- Musso, T.B., Pettinari, G., Francisca, F. 2012. Aptitud de dos sedimentitas rojas cretácicas del departamento Confluencia, Neuquén, para ser usadas como barreras aislantes en rellenos sanitarios. *Revista de Geología Aplicada a la Ingeniería y al Ambiente (ASAGAI)*. Vol. 29: 59-72.

- Myers D. 1999. *Surfaces, interfaces and colloids: principles and aplicatios 2nd edition*. Wiley and sons Inc. ISBNs: 0-471-33060-4 (Hardback); 0-471-23499-0 (Electronic).
- Newman A.C., Brown G., 1987. *Chemistry of clays and clay minerals*. Monograph 6. Mineralogical Society of London.
- Nieboer E., Richardson D.H., 1980. The replacement of the nondescript term “heavy metals” by a biologically and chemically significant classification of metals ions. *Environmental Pollution (Series B)* 1: 3-26.
- Norde W., 2003. *Colloids and interfaces in life Sciences*. Marcel Dekker Inc. New York. ISBN: 0 203 91215 2.
- Odom I.E., 1984. Smectite clay minerals: properties and uses. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, 311 : 391-409
- Ou Z., Yediler A., He Y., Jia L., Kettrup A., Sun T., 1996. Adsorption of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) on soils. *Chemosphere*, Vol. 32, No. 5: 827-839.
- Owsianiak M., Veltman K., Hauschild M., Hendriks A.J., Steinmann Z.J.N, Huijbregt M.A.J., 2014. Elucidating differences in metal absorption efficiencies between terrestrial soft-bodied and aquatic species. *Chemosphere* 112: 487–495.
- Parolo M. E., 2010. *Minerales arcillosos de la NorPatagonia Argentina en la retención de compuestos orgánicos que impactan sobre la salud humana y el medio ambiente*. Tesis doctoral en Química. Universidad Nacional del Sur, Bahia Blanca, Argentina.
- Peralta M., Nisticó R., Franzoso F., Magnacca G., Fernandez L., Parolo M.E., García León E., Carlos L., 2019. Highly efficient removal of heavy metals from waters by magnetic chitosan-based composite. *Adsorption* 25:1337–1347.

- Perez-Sirvent C., Martínez-Sanchez M.J., Veiga J.M., Bech J., García-Lorenzo M.L., 2019. In situ chemical immobilisation by limestone filler of potentially harmful metal(loid) in contaminated soils: Monitoring by Raman spectroscopy. *Applied Geochemistry* 111: 104441.
- Perkin-Elmer, 1996. *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy*. USA.
- Porta J., López- Acevedo M., Poch R., 2014. *Edafología, Uso y protección de suelos (3ra ed.)*. Ediciones Mundi-Prensa, Madrid. ISBN: 978-84-8476-661-2.
- Renou, S., Givaudan, J.G., Poulain, S., Dirassouyan, F., Moulin, P., 2008. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials*, 150, 468–493.
- Robles-Martínez F., Morales-López Y., Piña-Guzmán A.B., Espíndola-Serafín O., Tovar-Galvéz L.R., Valencia-del Toro G., 2011. Medición de pH y cuantificación de metales pesados en los lixiviados del relleno sanitario más grande de la zona metropolitana de la ciudad de México. www.ujat.mx/publicaciones/uciencia 27(2):121-132.
- Roehl, K.E., Czurda K., 1998. Diffusion and solid speciation of Cd and Pb in clay liners, *Applied Clay Science*. Vol. 12: 387-402.
- Rouff, A.A., Elzinga, E.J., Reeder, R.J., 2006. The effect of aging and pH on Pb(II) sorption processes at the calcite–water interface. *Environ. Sci. Technol.* 40: 1792–1798.
- Rouff, A.A., Elzinga, E.J., Reeder, R.J., Fisher, N.S., 2005. The influence of pH on the kinetics, reversibility and mechanisms of Pb(II) sorption at the calcite–water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69: 5173–5186.
- Roy D., Benkaraache S., Azais A., Drogui P., Tyagi R., Leachate treatment: Assessment of the systemic changes in the composition and biodegradability of leachates originating in an

- open co-composting facility in Canada. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7 : 103056.
- Ruthven D., 1984. *Principles of adsorption and adsorption processes*. Wiley & Sons. USA. ISBN 0-471-86606-7.
- Schoonheydt R. A., Johnston C., 2011. The surface properties of clay minerals. *EMU Notes in Mineralogy*, Vol. 11 (10): 337–373.
- Schramm L., 2014. *Emulsions, foams, suspensions and aerosols: microscience and applications 2nd edition*. Wiley- VCH Verlag GmbH and Co.
- Sdiri A.T., Higashi T., Jamoussi F., 2014. Adsorption of copper and zinc onto natural clay in single and binary systems. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 11:1081–1092.
- Sen T.K., Gomez D., 2011. Adsorption of zinc (Zn^{2+}) from aqueous solution on natural bentonite. *Desalination* 267: 286–294.
- Sen T.K., Khoo C., 2013. Adsorption Characteristics of Zinc (Zn^{2+}) from Aqueous Solution by Natural Bentonite and Kaolin Clay Minerals: A Comparative Study. *Computational Water, Energy, and Environmental Engineering* 2: 1-6.
- Shahwan T., Zümbül B., Tunusoglu Ö., Eroglu A.E., 2005. AAS, XRPD, SEM/EDS, and FTIR characterization of Zn^{2+} retention by calcite, calcite–kaolinite, and calcite–clinoptilolite minerals. *Journal of Colloid and Interface Science* 286: 471–478.
- Skoog D.A., Holler F.J., Nieman T.A., 2001. *Principios de análisis instrumental- 5ta edición*. McGraw Hill, España. ISBN 0-03-002078-6.
- 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.

- Sparks D.L., 2003. *Environmental soil chemistry 2nd edition*. Elsevier Science. USA. ISBN 0-12-656446-9.
- Sposito G., 1981. *The thermodynamics of soil solutions*. Oxford University Press, New York. ISBN: 0-19-857568-8.
- Sposito G., 1989. *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York
- Sposito G., 1998. On points of zero charge. *Environmental Science and Technology*, Vol 32 (19): 2815-2819.
- Sposito G., 2008. *The chemistry of soils (2nd edition)*. Oxford University Press, Inc. New York. ISBN 978-0-19-531369-7
- Sposito G., Skipper N. T., Sutton R., Park S. H., Soper A. K., Greathouse J. A., 1999. Surface geochemistry of the clay minerals. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, Vol. 96: 3358–3364.
- Terbouche, A., Djebbar, S., Benali-Baitich, O., Bouet, G., 2010. Characterization and complexing capacity of humic acid extracted from yakouren soil with heavy metals by conductimetry and quenching of fluorescence. *Soil Sediment Contam.* 19: 21–41.
- Tipping E., 2002. *Cation binding by humic substances*. Cambridge University Press, UK. ISBN 0-511-03997-2.
- Tohdee K., Kaewsichan L., Asadullah., 2018. Enhancement of adsorption efficiency of heavy metal Cu(II) and Zn(II) onto cationic surfactant modified bentonite. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6: 2821–2828.
- Tohdee K., Kaewsichan L., Asadullah., 2018. Enhancement of adsorption efficiency of heavy metal Cu(II) and Zn(II) onto cationic surfactant modified bentonite. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6: 2821–2828.

- Turan N.G., Gümüşel E.B., 2013. Utilizing natural liner materials for heavy metal removal in simulated landfill conditions. *Clean, Soil, Air, Water* 41: 403-410
- Uddin M.K., 2017. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*. 308: 438-462.
- Ugwu I. M. e Igbokwe O. A., 2019. Sorption of Heavy Metals on Clay Minerals and Oxides: A Review. DOI: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.80989>.
- Undabeytia T., Nir S., Rytwo G., serban C., Morillo E., Maqueda C., 2002. Modeling adsorption-desorption processes of Cu on edge and planar sites of montmorillonite. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 36: 2677-2683.
- Uskokovic V., 2007. Theoretical and Practical Aspects of Colloid Science and Self- Assembly Phenomena Revisited., *Reviews in Chemical Engineering* 23 (5) 301 - 372
- 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.
- Vhahangwele M., Mugeru G.W., 2015. The potential of ball-milled South African bentonite clay for attenuation of heavy metals from acidic wastewaters: Simultaneous sorption of Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+} ions. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3: 2416–2425.
- Walstra P., Wouters J.T.M., Geurts T.J., 2006. *Dairy Science and Technology* (2nd edition), CRC Press, Boca Raton, FL
- Wang, X.K.y Liu, X.P., 2005. Sorption and desorption of radioselenium on calcareous soil and its solid components studied by batch and column experiments. *Appl. Radiat. Isot.* 62: 1–9.

- Wang, Z.M., Zachara, J.M., McKinley, J.P., Smith, S.C., 2005. Cryogenic laser induced U(VI) fluorescence studies of a U(VI) substituted natural calcite: implications to U(VI) speciation in contaminated Hanford sediments. *Environ. Sci. Technol.* 39: 2651–2659.
- Westall J.C., Chen H., Zhang W., Brownawell B.J., 1999. Sorption of Linear Alkylbenzenesulfonates on Sediment Materials. *Environ. Sci. Technol.* 33: 3110-3118.
- World Health Organization, 2008 *Guidelines for drinking-water quality* [electronic resource]: incorporating 1st and 2nd addenda, Vol.1, Recommendations. – 3rd ed. ISBN 978 92 4 154761 1
- Wu J., West L. J., Stewart D. I., 2002. Effect of humic substances on Cu(II) solubility in kaolin-sand soil. *Journal of Hazardous Materials.* Vol. B94 : 223–238.
- Wu P., Wen Y., Xiang Y., Zhou J., Du J., Zhu N., Li P., 2015. Sorption of Pyrene by Clay Minerals Coated with Dissolved Organic Matter (DOM) from Landfill Leachate. *Hindawi Publishing Corporation, Journal of Chemistry.* Vol. 2015, Article ID 734610.
- Wu P., Zhang Q., Dai Y., Zhu N., Dang Z., Li P., Wu J., Wang X., 2011. Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Cr(III) ions from aqueous solutions on humic acid modified Ca-montmorillonite. *Geoderma* Vol.164 : 215–219.
- Xu D., Zhou X., Wang X., 2008. Adsorption and desorption of Ni²⁺ on Na-montmorillonite: Effect of pH, ionic strength, fulvic acid, humic acid and addition sequences. *Applied Clay Science* 39 :133–141
- Yang K., Zhu L., Xing B., 2007. Sorption of sodium dodecylbenzene sulfonate by montmorillonite. *Environmental Pollution* 145 : 571-576.
- Yang X., Wan Y., Zheng Y., He F., Yu Z., Jun Huang J., Wang H., Sik Ok Y., Jiang Y., Gao B., 2019. Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the

- removal of heavy metals from aqueous solutions: A critical review. *Chemical Engineering Journal* 366: 608–621.
- Zachara, J.M., Cowan, C.E., Resch, C.T., 1991. Sorption of divalent metals on calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55: 1549–1562.
- Zhang W., Zheng J., Zheng P., D.C.W. Tsang, R. Qiu, 2015. The roles of humic substances in the interactions of phenanthrene and heavy metals on the bentonite surface. *J Soils Sediments*. Vol. 15:1463–1472.
- ZhangW, Zhuang L, Yuan Y, Tong L, Tsang DCW, 2011. Enhancement of phenanthrene adsorption on a clayey soil and clay minerals by coexisting lead or cadmium. *Chemosphere* 83:302–310.
- Zheng, Z.P., Tokunaga, T.K., 2003. Influence of calcium carbonate on U(VI) sorption to soils. *Environ. Sci. Technol.* 37: 5603–5608.