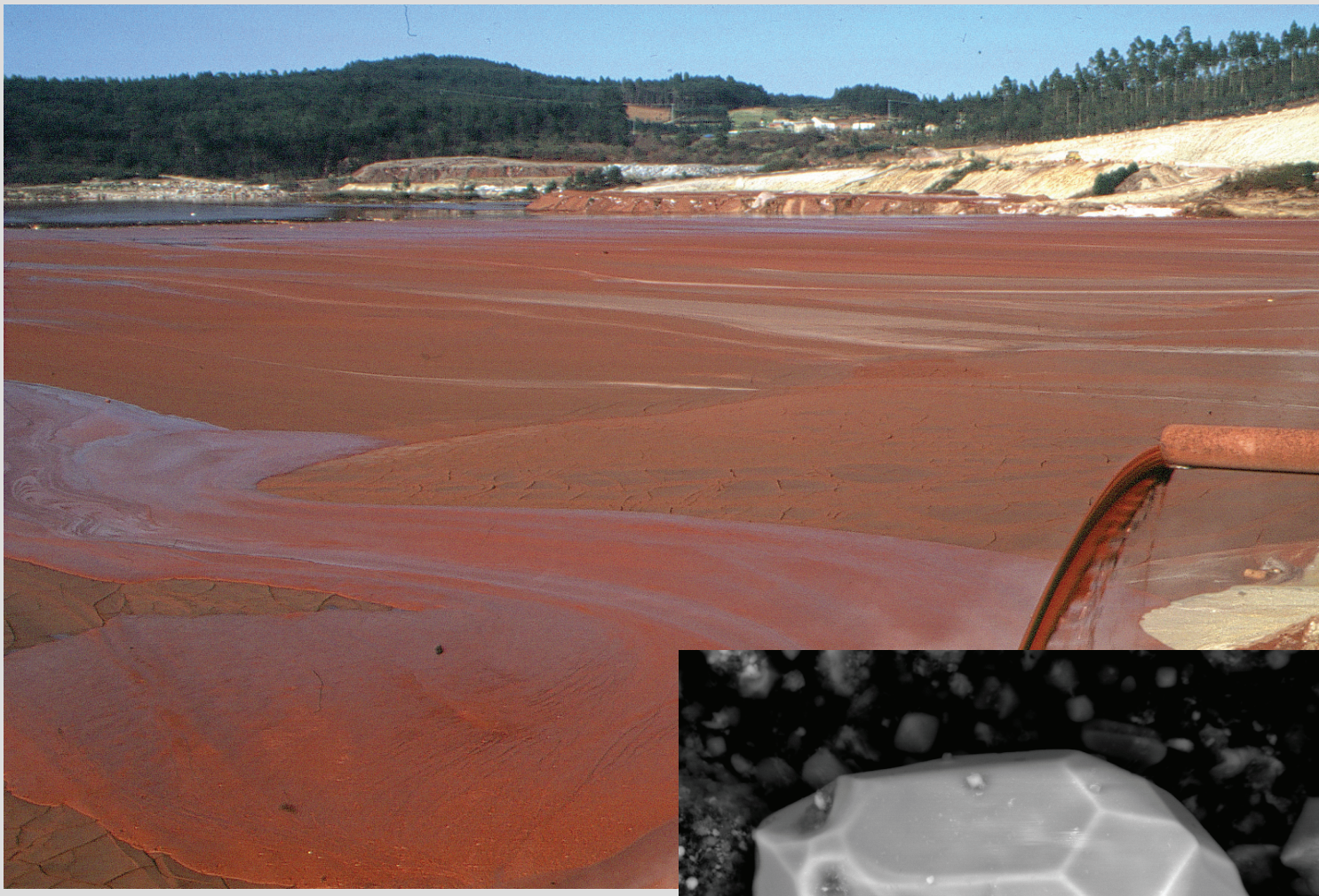


Utilización de lodos rojos de bauxita en la contención e inactivación de residuos tóxicos y peligrosos

David A. Rubinos González
Dpto. Edafoloxía e Química Agrícola

Utilización de lodos rojos de bauxita en la contención e inactivación de residuos tóxicos y peligrosos

David A. Rubinos González

Tesis doctoral, Noviembre 2007

Departamento de Edafoloxía e Química Agrícola
Universidade de Santiago de Compostela

Agradecimientos

A lo largo de todos estos años he tenido la oportunidad de coincidir con muchas personas relacionadas en mayor o menor grado con la realización de este trabajo. A algunas de ellas debo agradecerles su implicación directa con alguna parte del trabajo, mientras que a otras debo agradecerles el haber estado a mi lado.

En primer lugar, agradecer a mis Profesores y Directores de Tesis, los doctores María Teresa Barral y Francisco Díaz-Fierros, su apoyo, consejos e inspiración a lo largo de estos años, incluyendo mis años de licenciatura, donde me ilusioné con la Geología y la Edafología gracias a sus clases.

Gracias a mis compañeros y ex compañeros del Departamento de Edafología de la Facultad de Farmacia. En especial a, Manolo Arias, por sus innumerables comentarios y amistad; Benedicto Soto (gracias por tus esfuerzos con el inicio de las medidas de arsénico), Eugenio López (sin su ayuda hubiera sido imposible realizar los ensayos de permeabilidad), Montserrat Recarey, Rafael Villasuso y Carmen Vila.

Además, desearía agradecer: a la dirección de la factoría de ALCOA – San Cibrao el haberme proporcionado el lodo rojo y permitirme visitar sus instalaciones; al Dr. Vicente Navarro su ayuda con los ensayos de consolidación; a Victor, del Instituto de Cerámica, su ayuda con las medidas BET, a los doctores Carmen Blanco y Arturo López Quintela de la Facultad de Química por la realización de los experimentos cinéticos de salto de presión, y a María Santiso, de la Facultad de Biología (gracias por tu ayuda con el análisis de Hg total en el lodo rojo).

Gracias también a mis amigas Ana (aún recuerdo mi primera beca) y Fátima.

Gracias muy, muy especiales a Noelia y a mi madre y hermanos.

A mi madre

ÍNDICE 7

Prólogo 15

INTRODUCCIÓN 19

1. Planteamiento del problema 21
2. ¿Qué es el lodo rojo? 27
3. Hipótesis de trabajo 29
4. Producción de lodo rojo: la industria del aluminio 30
4.1. Una aproximación histórica a la industrial del aluminio 30
4.2. Producción de aluminio 33
4.2.1. Minería de la bauxita 33
4.2.2. Obtención de alúmina: el proceso Bayer 38
4.2.3. Obtención de aluminio: el proceso Hall-Héroult 44
4.2.4. El producto final: el aluminio 44
4.2.4. Reciclaje del aluminio 46
4.3. Aspectos medioambientales de la industria del aluminio 46
4.4. El lodo rojo de bauxita 48
4.4.1. Propiedades y almacenamiento 48
4.4.2. El lodo rojo: de residuo a recurso 59
4.4.3. La refinería de ALCOA Europa de San Cibrao 72
5. Sistemas de contención y almacenamiento de residuos: barreras y cubiertas arcillosas 81
5.1. Barreras arcillosas ("clay liners") 86
5.2. Cubiertas ("covers") 91
5.3. Barreras geosintético-arcilla 96
6. Propiedades superficiales: la interfase sólido – líquido 98
6.1. Carga superficial y doble capa eléctrica 98
6.1.1. Origen de la carga superficial 98
6.1.2. Carga total de la partícula 99
6.1.3. Distribución de iones en la interfase sólido – líquido: Teoría de la doble capa eléctrica 100
6.2. La superficie de los óxidos 110

6.2.1. El comportamiento ácido-base de los óxidos:
pH del punto cero de carga 110
6.2.2. Complejación superficial 112
6.2.3. Distribución de cargas en la interfase óxido-electrolito:
el modelo de la triple capa 114
6.3. Fuerzas de interacción en las interfases 117
6.3.1. Tipos de enlace interatómico e intermolecular 117
6.3.2. Adsorción 119
6.3.3. Cambio iónico 120
6.4. Importancia de la doble capa eléctrica para las barreras arcillosas 122

OBJETIVOS 125

MATERIALES Y MÉTODOS 129

1. Toma de muestra y preparación 131
2. Propiedades físicas y químicas del lodo rojo 132
2.1. Composición química del lodo rojo 132
2.1.1. Metales (excepto mercurio) y metaloides 132
2.1.2. Mercurio 132
2.1.3. Fósforo total y fósforo asimilable 133
2.1.4. Carbono y nitrógeno totales 135
2.1.5. Carbonatos 135
2.1.6. Agua a 1000 ºC ($Agua^{+}$) 135
2.1.7. Componentes radiactivos 136
2.2. Composición mineralógica 136
2.3. Propiedades físicas 136
2.3.1. Humedad 136
2.3.2. Densidad aparente y peso unitario 137
2.3.3. Peso específico 138
2.3.4. Índice de poros y porosidad 139
2.3.5. Grado de saturación 140
2.3.6. Superficie específica 140
2.3.7. Conductividad hidráulica 142

2.3.8. Susceptibilidad magnética 142
2.3.9. Estudio de la microestructura 142
2.4. Propiedades físico-químicas 142
2.4.1. Determinación del pH 142
2.4.2. Determinación de la conductividad eléctrica a 25 ºC 143
2.4.3. Cationes y aniones solubles en agua 143
2.4.4. Estudio de las propiedades eléctricas superficiales del lodo rojo 143
2.4.5. Estudio de las propiedades de intercambio iónico del lodo rojo 149
2.5. Caracterización del lodo rojo mediante métodos de extracción selectiva 154
2.5.1. Ditionito-Citrato-Bicarbonato 155
2.5.2. Oxálico-oxalato 156
2.5.3. Hidróxido de sodio 0,5M 156
2.5.4. Hierro y Manganeso fácilmente reducibles 156
2.5.5. Especiación de metales mediante un método de extracción selectiva secuencial 156
2.6. Procedimiento extractivo de toxicidad (Método TCLP) 157
3. Propiedades geotécnicas del lodo rojo 158
3.1. Límites de Atterberg 159
3.1.1. Determinación del límite líquido 160
3.1.2. Determinación del límite plástico 161
3.1.3. Índice de plasticidad 162
3.1.4. Índice de liquidez 162
3.1.5. Límite de retracción 162
3.1.6. Actividad 163
3.2. Distribución del tamaño de partícula 163
3.2.1. Método de tamizado en húmedo y sedimentación 164
3.2.2. Método de tamizado en seco 166
3.3. Contracción por secado 166
3.4. Efecto del método de secado sobre el comportamiento mecánico de los lodos rojos 167
3.5. Ensayos de compactación: método Proctor 169
3.5.1. Teoría de compactación 170
3.5.2. Procedimiento experimental 173
3.6. Permeabilidad 175

3.6.1. La ley de Darcy 176
3.6.2. Factores que influyen en la permeabilidad 178
3.6.3. Medida de la permeabilidad: el permeámetro de carga variable 180
3.6.4. Preparación de las muestras de lodo rojo 185
3.7. Variación de la permeabilidad del lodo rojo con la compactación 189
3.8. Resistencia a la penetración 190
3.9. Ensayo de hinchamiento libre 190
3.10. Resistencia al corte 191
3.10.1. Rozamiento 191
3.10.2. Tensión compleja 192
3.10.3. El círculo de Mohr 193
3.10.4. Cohesión 196
3.10.5. La ley de Coulomb de la resistencia al corte del suelo 196
3.10.6. Determinación de los parámetros de resistencia al corte: el ensayo de corte directo 198
3.11. Ensayos de consolidación 200
3.11.1. Teoría de consolidación 200
3.11.2. Ensayos de consolidación para el lodo rojo: la célula edométrica 205
3.11.3. Predicción de la velocidad de asentamiento 207
3.12. Estudio de la resistencia del lodo rojo a las condiciones ambientales extremas: efecto de la desecación y de la congelación en el comportamiento hidráulico del lodo rojo 208
3.12.1. Efecto de la desecación 209
3.12.1. Efecto de la congelación – descongelación 210
3.13. Permeación prolongada 210
4. Ensayos de compatibilidad química 211
4.1. Ensayos índice 212
4.1.1. Líquidos estudiados 213
4.1.2. Límites de Atterberg 214
4.1.3. Ensayos de sedimentación 215
4.2. Ensayos de permeabilidad 216
4.3. Ensayos de solubilidad 220
4.3.1. Disolución en agua 220
4.3.2. Interacción del lodo rojo con ácidos:

neutralización y disolución 220
4.3.3. Interacción del lodo rojo con ácidos: neutralización y disolución 225
4.3.4. Ensayos de disolución en medio reductor 225
4.4. Efectos sobre la microestructura del lodo rojo 226
5. Retención de contaminantes por lodo rojo 227
5.1. Aspectos toxicológicos e importancia ambiental de los contaminantes estudiados 227
5.1.1. Arsénico 227
5.1.2. Mercurio 231
5.2. Procedimiento experimental: los procedimientos tipo batch para la estimación de la adsorción de compuestos químicos 236
5.3. Estudios de retención de contaminantes en sistemas acuosos simples 238
5.3.1. Retención de arsénico (V) 238
5.3.2. Retención de mercurio (II) 263
5.4. Estudios de retención de contaminantes en sistemas acuosos complejos: experimentos con lixiviado de vertedero de RSU 272
5.4.1. Caracterización del lixiviado 273
5.4.2. Retención de arsénico (V) 274
5.4.3. Retención de mercurio (II) 277

RESULTADOS Y DISCUSIÓN 281

1. Propiedades físicas y químicas del lodo rojo 283
1.1. Composición química del lodo rojo 283
1.2. Composición mineralógica 290
1.3. Propiedades físicas 293
1.3.1. Humedad y peso específico 294
1.3.2. Conductividad hidráulica 296
1.3.3. Susceptibilidad magnética de masa 296
1.3.4. Superficie específica, porosidad y microestructura 296
1.3.5. Estudio SEM del lodo rojo 311
1.4. Propiedades físico – químicas 313
1.4.1. pH 313

1.4.2. Conductividad eléctrica a 25 ºC 313
1.4.3. Cationes y aniones solubles en agua 314
1.4.4. Estudio de las propiedades eléctricas superficiales del lodo rojo 315
1.4.5. Estudio de las propiedades de intercambio catiónico del lodo rojo 335
1.5. Caracterización del lodo rojo mediante métodos de extracción selectiva 350
1.5.1. Caracterización de las formas de Fe y Al 350
1.5.2. Especiación de metales mediante extracción selectiva secuencial 354
1.5.3. Procedimiento extractivo de toxicidad (TCLP) 358
2. Propiedades geotécnicas del lodo rojo 360
2.1. Distribución del tamaño de partícula 361
2.2. Límites de Atterberg 364
2.3. Contracción por secado 370
2.4. Hinchamiento libre 373
2.5. Efecto del método de secado sobre el comportamiento mecánico del lodo rojo 375
2.5.1. Límites de Atterberg 377
2.5.2. Distribución del tamaño de partícula 379
2.6. Ensayos de compactación: método Proctor 382
2.7. Permeabilidad 385
2.8. Resistencia a la penetración 391
2.9. Resistencia al corte 393
2.10. Ensayos de consolidación 396
2.11. Estudio de la resistencia del lodo rojo a las condiciones ambientales extremas: efecto de la desecación y de la congelación en el comportamiento hidráulico del lodo rojo 407
2.11.1. Efecto de la desecación 407
2.11.2. Efecto de la congelación – descongelación 409
2.12. Permeación prolongada 410
3. Compatibilidad química del lodo rojo 412
3.1. Ensayos índice 413
3.1.1. Límites de Atterberg 413
3.1.2. Ensayos de sedimentación 417
3.2. Ensayos de permeabilidad 426

3.2.1. Ensayos de permeabilidad con metanol 428
3.2.2. Ensayos de permeabilidad con ácido acético 432
3.2.3. Ensayos de permeabilidad con n-heptano 443
3.2.4. Ensayos de permeabilidad con tricloroetileno (TCE) 446
3.2.5. Ensayos de permeabilidad con cloruro de calcio y agua de mar 450
3.3. Efectos en la microestructura del lodo rojo 456
3.4. Ensayos de solubilidad 466
3.4.1. Disolución en agua 466
3.4.2. Interacción del lodo rojo con ácidos: neutralización y disolución 468
3.4.3. Interacción del lodo rojo con bases: neutralización y disolución 504
3.5. Ensayos de disolución en medio reductor 505
3.6. Sumario de los estudios de compatibilidad 507
4. Retención de contaminantes por lodo rojo 510
4.1. Retención de arsénico (V) 512
4.1.1. Retención de arsénico (V) en sistemas acuosos simples 512
4.1.2. Retención de As(V) en sistemas complejos: adsorción en lixiviado de vertedero de residuos sólidos urbanos 608
4.2. Retención de mercurio (II) 625
4.2.1. Retención de Hg(II) en sistemas acuosos simples 625
4.2.2. Retención de Hg(II) en sistemas complejos: adsorción en lixiviado de vertedero de residuos sólidos urbanos 692
5. Aplicación de los resultados de los ensayos geotécnicos y de retención de contaminantes: estimación del espesor mínimo de la barrera de lodo rojo y transporte de arsénico y mercurio 713

CONCLUSIONES 727

REFERENCIAS 757

PRÓLOGO

El logro de un desarrollo sostenible es uno de los retos principales a los cuales se enfrenta la sociedad actual en el siglo que comienza. Las ramificaciones conceptuales de este término son tales que prácticamente todas las piezas sobre las que se cimienta la organización social se encuentran implicadas de una u otra forma. Esto es, podemos enfrentarnos al concepto de desarrollo sostenible desde diferentes puntos de vista. Dependiendo de este punto de vista, probablemente los medios propuestos para alcanzar este objetivo serán también diferentes. En primer lugar, en el marco del sistema político actual dominante, el libre mercado, los aspectos económicos representan sin duda uno de los puntos clave a considerar al abordar el término "desarrollo sostenible", de tal manera que estos aspectos probablemente condicionan la toma de decisiones dirigidas a alcanzar dicho status. En este sentido, el sistema económico del siglo XIX era una economía en la cual los recursos naturales no constituían esencialmente un factor limitante del desarrollo. En contraste, la sociedad actual debe prepararse para vivir en el futuro bajo una situación muy diferente, una situación en la cual los recursos naturales se erigirán como el factor limitante del desarrollo. Esta situación, visible a corto o medio plazo, obliga una nueva filosofía tendiente a la reutilización y el reciclaje de los materiales como pilares de un adecuado aprovechamiento de los recursos. En la Tierra, el objetivo de "reciclaje total" o "emisiones cero" es obviamente una meta muy lejana, una meta que incluso la biosfera aún no ha alcanzado. A pesar de ello, este objetivo debe tomarse en serio, especialmente para algunos materiales, como ciertos metales, pesticidas, y residuos radioactivos, cuyos efectos a corto y largo plazo son especialmente graves y en algunos casos desconocidos.

Desde la perspectiva económica del desarrollo se ve a los materiales como productos consumibles y, en cierto modo, como residuos y contaminantes. Esta perspectiva solo tiene en cuenta la disponibilidad y/o la escasez de recursos y las implicaciones que esto supone para el crecimiento económico. Desde la perspectiva de este pensamiento económico solo se considera a los materiales como fuente de capital, trabajo y progreso tecnológico, este último aspecto medido en términos de incrementos de productividad. En este pensamiento, la ausencia de materiales solo se tiene en cuenta como causa de un incremento de los precios o de un posible factor de innovación forzada (Ayres *et al*., 2001).

La perspectiva medioambiental a la hora de abordar el concepto "desarrollo sostenible" es muy diferente. En primer lugar, no es necesario defender este punto de

vista con definiciones o declaraciones puesto que es evidente que la explotación sin límite de algunos recursos es insostenible. A este respecto, no me refiero principalmente al agotamiento inmediato de las reservas, si bien: ¿Quién puede asegurar que estas reservas van a durar indefinidamente? Además, las reservas conocidas, y probablemente las desconocidas, de algunos metales imprescindibles en nuestro mundo actual son limitadas. Por otra parte, y quizá más importante, la capacidad de la Tierra para asimilar ciertos productos relacionados con los procesos productivos no es ilimitada, y ya en la actualidad en ciertas regiones se puede observar un grave deterioro del medioambiente, consecuencia de la utilización de los recursos únicamente guiada por la perspectiva económica a la que he hecho referencia anteriormente.

En el caso de los metales tóxicos, el perjuicio sobre el medioambiente no es solo consecuencia de su difusión en el medioambiente, sino también de los procesos de extracción y refinado. Se podrían citar numerosos ejemplos para ilustrar esta afirmación, pero quizás para un lector español el caso más llamativo es el derrumbe de la presa de almacenamiento de lodos tóxicos de la mina de cobre explotada por Boliden en la localidad andaluza de Aznalcóllar. Por otra parte, si bien el uso de otros metales mayoritarios, como el hierro y el aluminio, no se relaciona con problemas de toxicidad (aunque existe controversia sobre la implicación del aluminio en ciertas enfermedades neurodegenerativas), son evidentes los efectos sobre el medioambiente consecuencia de la gran escala de las operaciones de extracción, fundición y refinado, sin olvidar que en estos procesos sí estarán implicados otros metales de los considerados como tóxicos, aspectos que se desgranan en profundidad en este trabajo, y que probablemente constituyen el punto de partida del mismo.

Una cosa está clara, el desarrollo de una sociedad industrial, cada vez más evolucionada, lleva parejo el incremento en el consumo de ciertos metales. Es más, el cambio climático consecuencia del calentamiento global progresivo hace necesaria una transformación del sistema energético actual. Esta transformación se apoya en tecnologías muchas de ellas basadas en materiales avanzados que emplean los metales tóxicos o raros. Por tanto, no sería de extrañar que la demanda de estos metales aumentara en vez de disminuir en los próximos años. En el mismo orden, el empleo de materiales ligeros, como el aluminio, reduciría la energía implicada en los procesos de transporte, pero al mismo tiempo se haría necesario el incremento en la producción de este metal (Ayres *et al*., 2001).

Si se hace necesaria al mismo tiempo una reducción de los procesos extractivos sin límite, y es probable que la demanda de muchos de los metales tóxicos extraídos aumente, la situación se hace ciertamente paradójica. Esta paradoja puede tener solución si se abren nuevas vías dirigidas a la reutilización de los residuos o, dicho de otra forma, se aplica la "minería de los residuos". Cuantos más materiales útiles nuestra sociedad recicle o recupere de sus residuos, menos actividades industriales serán necesarias y por lo tanto se causarán menos daños medioambientales derivados de ellas. Además, los riesgos y daños derivados del almacenamiento de los residuos se minimizan, al mismo tiempo que se reducen los volúmenes de residuos ya almacenados como consecuencia de su reutilización. Sin duda, la reutilización de estos residuos se debe realizar con cautela, siempre teniendo presente los problemas asociados a una dispersión excesiva y sin control de los mismos que puedan convertir el planeta en un enorme basurero.

Volviendo a la perspectiva del pensamiento económico actual, hay que considerar que muchas veces estos procesos de reutilización de residuos no serán considerados rentables, por lo que no serán considerados viables, y por lo tanto no serán llevados a la práctica, eso si solo atendemos a criterios económicos de productividad a corto plazo. Si tenemos en cuenta la perspectiva ambiental, es fácil ver que una adecuada reutilización de los residuos nos proporcionará beneficios económicos a largo plazo y, más importante aun, beneficios derivados de la mejora de nuestro entorno a corto plazo. Según Ayres *et al*. (2001) se debe buscar un punto de encuentro entre ambas perspectivas, puesto que es evidente que la adopción de solo una de las dos puede llevar al colapso de la organización social.

Parece claro que antes de plantearse seriamente la posibilidad de reutilización de un residuo procedente de un proceso industrial, el residuo debe ser sometido a un exhaustivo análisis de sus características. En función de estas características se deben considerar los usos posibles y la potencialidad del material para estos usos. Por tanto, el conocimiento profundo del material residual es una etapa previa imprescindible. Esta afirmación, que parece obvia, se hace necesaria si partimos de la base que muchos de los residuos producidos por nuestra sociedad son únicamente almacenados, no siendo merecedores en muchas ocasiones del estudio de sus propiedades, a no ser en aquellos aspectos relacionados con el rendimiento de la producción del producto comercial final, o cuando la toxicidad de estos residuos es alta (esto último también dependiendo del grado de desarrollo del país y de su legislación).

En este trabajo, se explora la posibilidad de reutilización de un residuo industrial, el lodo rojo de bauxita, generado en el proceso de obtención de aluminio. El argumento inicial del trabajo es sencillo: la reutilización de un residuo que actualmente se almacena en grandes balsas, con la doble finalidad de reducir la cantidad de residuo almacenado y, al mismo tiempo, aprovechar un recurso. Una vez analizadas las propiedades del material, así como los diferentes usos propuestos y posibles, el trabajo estudia a fondo la posibilidad de reutilización de este residuo en sistemas de contención e inactivación de residuos tóxicos y peligrosos, abordando el tema desde dos aspectos: el estudio de sus propiedades geotécnicas y de sus propiedades de reactividad frente a metales y metaloides altamente tóxicos. El trabajo pretende además sentar las bases de un conocimiento profundo del residuo que permita plantear en el futuro otras posibilidades de reutilización diferentes a las aquí propuestas

INTRODUCCIÓN

1. Planteamiento del problema.

El destino de los residuos constituye actualmente uno de los problemas más visibles y complejos de la sociedad. La adecuada ubicación y tratamiento de los residuos tóxicos y peligrosos es objeto de un interés científico y político creciente, suscitando con frecuencia el debate entre diversos sectores de la sociedad. Los bajos umbrales de toxicidad de muchos de los componentes de estos residuos, su alta persistencia en el medio e, incluso la posibilidad de concentración en los organismos y a lo largo de las cadenas tróficas, obligan un estrecho control de estos contaminantes y justifican los numerosos esfuerzos realizados para encontrar sistemas eficaces para su inactivación.

Es evidente que el control de los residuos tóxicos y peligrosos (RTP) es uno de los aspectos fundamentales que se deben afrontar con rigor en los próximos años si se quiere atender la demanda social de una mejor calidad ambiental. Entre los medios naturales, el agua es uno de los que precisan una mayor y estrecha vigilancia en cuanto a su contenido en substancias tóxicas, puesto que una pequeña cantidad de las mismas puede suponer riesgos importantes para vida acuática y para la salud pública. Por esto, es absolutamente necesario realizar un control y seguimiento de los RTP durante su producción, transporte, tratamiento, almacenamiento y ubicación final.

Siguiendo este criterio, la U.S. Environmental Protection Agency (US EPA) publicó en el año 1982 normas específicas en lo referente al tratamiento, almacenamiento y ubicación de residuos peligrosos (LTSD). Estas directrices subrayan la ilegalidad del acto de ubicar residuos peligrosos sin tratar en vertederos de residuos sólidos urbanos (RSU), haciendo explícita la obligatoriedad de tratamiento de todos los residuos tóxicos con la tecnología disponible más avanzada (BDAT) previamente a su ubicación final (US EPA, 1988). En esta línea, la Unión Europea promulgó una normativa específica, plasmada en la Directiva 1999/31/CE del Consejo de 26 de abril de 1999, relativa al vertido de residuos, la cual establece medidas, procedimientos y orientaciones para impedir o reducir los efectos negativos en el medio ambiente del vertido de residuos, en particular la protección de las aguas, el suelo y el aire, y del medioambiente mundial, incluido el efecto invernadero, y los riesgos derivados para la salud humana. Esta normativa incluye además normas acerca de las características técnicas de los vertederos para las diferentes clases de vertederos, lo cual es una función del tipo de residuos almacenados en ellos (Diario Oficial de las Comunidades Europeas, 1999). España, como país miembro de la Unión Europea, promulgó el Real Decreto

1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero. Este Real Decreto incorporó al derecho interno la Directiva 1999/31/CE. España es uno de los países europeos en los que, en gran porcentaje, se utiliza el vertedero para la eliminación de residuos, además de existir un gran número de vertederos incontrolados, por estas razones la adopción de la normativa europea era una necesidad y supone un avance significativo. Como consecuencia de la aplicación de estas normativas, la cantidad de residuos peligrosos ubicados en vertederos de RSU ha disminuido notablemente a nivel global.

Por otra parte, a pesar de que otras alternativas diferentes al simple almacenamiento presentan una tendencia alcista, por ejemplo, la incineración, y sobre todo el reciclado, los esfuerzos realizados han servido más para frenar el ritmo de crecimiento de la cantidad de residuos depositados en vertederos que para reducir la cantidad final que se deposita en los mismos. Por tanto, los vertederos son, y continuarán siéndolo en un futuro inmediato, uno de los principales recursos para la ubicación de los residuos. El diseño de vertederos adecuados para todos los tipos de residuos se hace necesario, puesto que la sociedad industrial nunca podrá deshacerse completamente de todo el material residual que produce. Además, la evolución de la legislación en relación al adecuado destino de los RTPs conduce a un mayor grado de tecnología aplicada a los sistemas de contención de estos residuos.

El principal recurso para proteger el medioambiente y la salud humana de los residuos tóxicos es evitar que los constituyentes peligrosos presentes en la unidad de contención penetren en otras áreas. Para ello existen dos vías, una consiste en minimizar la generación de lixiviados, y la otra consiste en impedir que cualquier líquido presente en la unidad de contención pueda salir de ella, penetrando en los terrenos y acuíferos adyacentes.

Entre los sistemas de contención de residuos, uno de los más usados son las barreras de arcillas compactadas. Los materiales ricos en arcillas se utilizan como barreras con la finalidad de minimizar la infiltración en los residuos enterrados (sistemas de recubrimiento) y de controlar la liberación de lixiviados procedentes de los residuos contenidos (sistemas de revestimiento).

Los revestimientos arcillosos están constituidos por una o varias capas de material cohesivo, compactado para conseguir una baja permeabilidad, que actúan como una barrera hidráulica impidiendo el flujo de fluidos. Su finalidad es servir de barrera entre los residuos y el ambiente hidrogeológico, limitando las filtraciones y sirviendo de

soporte a otros componentes de la instalación. En la práctica estos revestimientos se construyen muchas veces con suelos naturales, si bien es frecuente la incorporación al dispositivo de materiales procesados como la bentonita o materiales sintéticos. Sobre el material arcilloso pueden disponerse uno o más revestimientos de membrana flexible y sistemas de recolección de lixiviados para su posterior tratamiento.

Bajo la denominación de revestimiento arcilloso se incluyen materiales diversos, no exclusivamente arcillosos, pero que cumplan una serie de requisitos relacionados con sus propiedades físicas (Daniel, 1993). Se considera que los materiales que cumplan estos requisitos son susceptibles, adecuadamente empleados, de presentar una conductividad hidráulica lo suficientemente baja, que la legislación europea (Directiva 1999/31/CE) y española (Real Decreto 1481/2001) fija en 10^{-9} m/s para el caso de vertederos para residuos peligrosos y no peligrosos, y en 10^{-7} m/s para el caso de residuos inertes. Los lodos rojos de bauxita, poseedores entre otras propiedades, de una granulometría fina (un 70% de partículas con diámetro inferior a 20 μm), índice de plasticidad del 7-10% y composición resistente al ataque químico, son un firme candidato a cumplir las especificaciones marcadas por la legislación europea.

Para la elección de materiales de aislamiento se atiende fundamentalmente a sus propiedades físicas, si bien últimamente comienzan a recibir atención materiales que además de cumplir las condiciones geotécnicas exigidas para actuar como material aislante, aportan también una actividad físico-química como adsorbente o inactivante de los residuos. En relación a este último aspecto, el uso de barreras reactivas subsuperficiales permeables para la solución de problemas de contaminación de aguas subterráneas es una tecnología cada vez más empleada en Estados Unidos, Canadá y Europa (US EPA, 1995; Gavaskar *et al*., 1998; Amos y Younger, 2003).

Esta tecnología utiliza un muro vertical de medio reactivo, instalado en el camino de la pluma de contaminación, con la finalidad de retener o tratar los contaminantes del agua "in situ". El medio reactivo es permeable al flujo del agua, y a medida que ésta se mueve horizontalmente a través de la barrera, conducida por gradientes hidráulicos naturales, una serie de procesos físicos, químicos y/o microbiológicos eliminan los contaminantes del agua. Estos procesos pueden incluir la precipitación, adsorción, oxidación-reducción, fijación o degradación. Esta tecnología ha sido utilizada con éxito para el tratamiento de una gran variedad de contaminantes (USEPA, 1998) Para denominar esta tecnología se utilizan diferentes términos, entre ellos "muros de tratamiento porosos", "muros de tratamiento pasivo", "muros

permeables reactivos *in situ*" y "barreras redox *in situ*", "barreras reactivas permeables (PRB)" y "barreras químicas".

Ambas aproximaciones (la de aislante y la de barrera reactiva) pueden ser potenciales aplicaciones para el lodo rojo, la primera, aprovechando sus propiedades físicas; la segunda, aprovechando sus propiedades superficiales reactivas; e incluso una tercera perspectiva, integradora de ambas, y poco apuntada en la bibliografía, la posibilidad de emplear un medio impermeabilizante reactivo, con capacidad de contención y con capacidad para adsorber con eficacia y rápidamente un gran espectro de substancias contaminantes, en el caso de que la integridad de la unidad de contención se haya visto vulnerada.

En relación a este último concepto tratado, son numerosos los trabajos realizados dirigidos a evaluar la adsorción de diversos contaminantes por arcillas naturales empleadas en la construcción de barreras impermeabilizantes, sobre todo montmorillonita y bentonitas comerciales (Griffin *et al*., 1975; Frost y Griffin, 1977; Viraraghavan y Kapoor, 1994, entre otros). En algunos casos se realiza una estimación del grosor de la barrera de arcilla en función de la capacidad de adsorción de la arcilla para un contaminante dado, con la finalidad de garantizar la eficacia del sistema durante períodos muy largos. Esta aproximación, implícitamente asume la posibilidad de que el sistema impermeable sea vulnerable. De hecho, las divergencias entre la permeabilidad medida en laboratorio de barreras de arcillas y la permeabilidad real medida a nivel de campo ha sido puesta de manifiesto por Benson *et al*. (1994). Sin duda, el proceso se agrava cuando hablamos de residuos tóxicos, puesto que un fallo de la unidad de contención acarrea consecuencias mucho más graves que en el caso de un vertedero de RSU.

Al respecto se podrían plantear las siguientes cuestiones: ¿No es cierto que los residuos altamente tóxicos se almacenan en unidades de contención especiales, sometidas a rigurosas inspecciones y controles? ¿Para estos compuestos tóxicos no se deberían emplear tecnologías seguras, avanzadas, comerciales y probadas, aunque sean caras? ¿Deberíamos emplear un residuo para tal fin? Como respuesta debemos decir que en la mayoría de los casos, por lo menos en los países desarrollados, los compuestos altamente tóxicos se almacenan en este tipo de unidades, siempre y cuando sea posible. Ahora bien, muchas veces los niveles de estas substancias tóxicas en los residuos son altos, pero no lo suficiente como para ser susceptibles de ser contenidos en esas unidades de contención destinadas a una "élite de lo tóxico". Por otra parte, el volumen

de material a confinar en ocasiones puede ser lo suficientemente grande como para hacer impracticable la opción de su confinamiento en estas unidades, principalmente por motivos económicos. Además, en ocasiones, algunos compuestos tóxicos presentes en el material pueden ver favorecida su movilidad si las circunstancias ambientales son favorables. En el supuesto de que la concentración total en el residuo de esa sustancia tóxica no sea lo suficientemente alta, no estará justificado a priori su confinamiento empleando las tecnologías más avanzadas y costosas. Ahora bien, al favorecerse su movilidad, se produciría un efecto de potencial enriquecimiento del lixiviado en esa sustancia tóxica. Por estas razones, a la hora de abordar en la práctica el confinamiento de numerosos materiales residuales se confía en la opción de la impermeabilización con arcillas naturales o con sistemas mixtos geotextil-arcilla.

Como hemos apuntado anteriormente, numerosos trabajos han estudiado la capacidad adsorbente de substancias tóxicas por arcillas empleadas como impermeabilizantes. La mayoría de éstas presentan bajas capacidades de adsorción, con altos porcentajes de liberación del material previamente adsorbido, sobre todo en presencia de substancias desplazantes y complejantes, especialmente materia orgánica. Además, la adsorción suele ser efectiva en un rango pequeño de pH, lo que limita la eficacia del proceso.

La utilización de óxidos de hierro y aluminio en la depuración de aguas contaminadas con metales pesados y metaloides es un proceso bien descrito y estudiado (Jekel, 1994; Driehaus *et al*., 1998; Daus *et al*., 2004, entre otros). Los óxidos de estos elementos poseen altas capacidades de adsorción de cationes y aniones metálicos, además, en el proceso suelen estar implicadas interacciones de tipo específico, lo que minimiza la posterior liberación de la sustancia adsorbida. Es también un hecho bien documentado que los componentes oxídicos de los suelos son en gran medida responsables de la fijación de los metales pesados en éstos (Alloway, 1995).

La incorporación de óxidos de hierro y aluminio a los sistemas de impermeabilización no es frecuente, por un lado por su elevado coste, y por otro porque las propiedades físicas, principalmente la conductividad hidráulica, dominan en los criterios de selección de materiales susceptibles de ser usados en los sistemas de impermeabilización. Por el contrario, en el caso de las barreras permeables reactivas la utilización de éstos compuestos sí es frecuente, así como la utilización de Fe cero-valente. Así, numerosos estudios han descrito la utilización de Fe cero-valente para la eliminación de diversos contaminantes, como aniones inorgánicos, cationes inorgánicos

compuestos organohalogenados (USEPA, 1998). Además de la evaluación de Fe cero-valente como material integrante de sistemas de atenuación de contaminantes se han evaluado otros productos con propiedades potenciales en este sentido. McRae *et al*. (1999) emplearon columnas con escorias de hornos de fundición y alúmina activada sobre mezclas de caliza agrícola y arena de sílice para la eliminación de arsénico en agua subterránea sintética. La mezcla reactiva atenuó el transporte de As(III) y As(V) con una concentración inicial de 0.5 mg/l. El mecanismo de atenuación fue por adsorción. Morrison y Spangler (1992) ensayaron oxihidróxidos de Fe amorfos para su uso en una barrera química instalada bajo una escombrera de una mina de uranio. Los materiales de tipo zeolítico también han sido utilizados como integrantes de barreras reactivas. Las zeolitas son aluminosilicatos naturales con estructuras abiertas en forma de red tridimensional, lo cual les proporciona alta porosidad y capacidad de intercambio iónico. Una revisión completa de los diferentes materiales utilizados como integrantes de barreras reactivas puede encontrarse en USEPA (1998) y en Simon y Meggyes (2000).

En resumen, los mecanismos de actuación de estos sistemas de atenuación de contaminantes son: reacciones redox, precipitación, adsorción, cambio iónico y degradación (fotocatalítica o biodegradación). Los materiales susceptibles de ser usados en estas barreras son: aquellos que cambien el pH o el potencial redox, aquellos que provoquen precipitación del contaminante, materiales con elevada capacidad de adsorción y aquellos materiales que liberen nutrientes para intensificar la degradación biológica.

Los materiales enumerados son sólo ejemplos del gran número de materiales propuestos y ensayados como materiales susceptibles de ser utilizados como integrantes de estas barreras. Dependiendo del tipo de material y de las mezclas empleadas, el mecanismo de actuación predominante en el proceso de descontaminación será uno u otro de los anteriormente indicados. En las últimas décadas el gran desarrollo tecnológico de los sistemas de impermeabilización y de los sistemas de atenuación pasivos ha ido de la mano de la creciente búsqueda de materiales diversos susceptibles de ser utilizados en estos sistemas. En este sentido han recibido especial atención los materiales residuales de la industria metalúrgica, aunque también residuos procedentes de actividades industriales de otros sectores, e incluso compost. Estos materiales residuales no sólo han merecido la atención desde el punto de vista de su empleo en barreras reactivas, sino principalmente en el tratamiento de efluentes industriales y

aguas residuales urbanas. Este interés reside precisamente en sus propiedades para retener contaminantes diversos, bien por adsorción o bien por otros procesos como la precipitación, o mediante una combinación de ambos. A este grupo de materiales residuales susceptibles de ser empleados en la retención de contaminantes se les denomina "adsorbentes de bajo coste" (Bailey *et al*., 1999)

Por tanto, las propiedades ideales de un material susceptible de ser utilizado en la contención y retención de contaminantes serían, desde el punto de vista físico: granulometría dominada por la fracción fina, una permeabilidad baja o regulable (según se utilice en sistemas de confinamiento o en sistemas PRB) y una alta resistencia a la degradación y al ataque químico. Desde el punto de vista químico, es deseable una elevada capacidad de retención del contaminante en cuestión, y si es posible, una elevada capacidad de retención de un amplio espectro de contaminantes. En cuanto a los mecanismos de retención, la situación ideal sería aquella en el que la retención del contaminante se realiza por varios mecanismos actuando conjuntamente, pero predominando las interacciones de tipo específico, es decir, estableciéndose enlaces de tipo covalente, con alto grado de irreversibilidad, lo cual implicaría una baja liberación del contaminante retenido. Por último, desde el punto de vista logístico, este material debería ser accesible y barato. Es frecuente encontrar materiales, naturales y con origen en actividades industriales, que cumplan alguna o incluso varias de las características requeridas; pero es menos frecuente encontrar materiales con posibilidades de adecuarse a todas estas características, y con la versatilidad de uso suficiente para diversificar su aplicación práctica. En este sentido, el lodo rojo de bauxita parece cumplir "a priori" con estas propiedades, lo que le convierte en un serio candidato a ser utilizado en la impermeabilización de residuos y/o en la retención de contaminantes.

2. ¿Qué es el lodo rojo?

El lodo rojo es el residuo generado en la producción de alúmina a partir de bauxita. La producción de una tonelada de aluminio metálico requiere dos toneladas de alúmina, para obtener las cuales a su vez se necesitan cuatro toneladas de bauxita, debido a la presencia de óxidos de hierro y otras impurezas. Esto significa que se generan aproximadamente dos toneladas de lodo rojo por cada tonelada de aluminio metálico producida. La producción mundial de lodo rojo es de aproximadamente 60 millones de toneladas (en peso seco) por año.

El lodo rojo está constituido principalmente por óxidos de hierro, aluminio y titanio, y en menor cantidad por silicio, óxido de calcio, y álcalis. Generalmente, también contiene elementos traza como el fósforo, vanadio, manganeso, cromo, magnesio, estroncio, cinc, circonio y galio.

El lodo rojo presenta un principal problema: su adecuado almacenamiento. Este residuo presenta diversas propiedades que dificultan su vertido y almacenamiento, entre las que se incluyen una elevada alcalinidad (pH del orden de 10 o incluso mayor), alto contenido en agua (aproximadamente 60%), y características físicas parecidas a la arcilla mojada. El modo de enfrentarse a este problema es diverso, llegando incluso a realizarse el vertido marino, si bien generalmente el lodo rojo se almacena en grandes balsas. En climas áridos, el apilamiento en seco, un método que emplea la radiación solar para concentrar el lodo, se propone ahora como el mejor método disponible. Este método de apilamiento en seco requiere grandes áreas de secado, lo cual aumenta la posibilidad de generación de polvo. La revegetación de las balsas también ha sido propuesta (Barral, 2000), a pesar de los importantes factores limitantes (por ejemplo, elevado pH, alta salinidad, baja porosidad, y ausencia de nutrientes o constituyentes orgánicos).

Numerosos esfuerzos se han dirigido a la reutilización provechosa del lodo rojo, si bien hasta la fecha actual se han encontrado muy pocas soluciones económicamente viables. Sin embargo, el coste del almacenamiento presenta una tendencia progresivamente alcista, por lo que el interés de algunas de las opciones propuestas aumentará en el futuro. En primer lugar, hay propuestas de uso del lodo rojo con muy poco tratamiento previo, por ejemplo: como material de construcción en diques, terraplén de carreteras, cubiertas de vertederos, suelos sintéticos, fertilizante, y en el control de la erosión costera. En segundo lugar, hay opciones para utilizar el lodo rojo con un tratamiento moderado. Por ejemplo, se pueden producir ladrillos añadiendo silicato de sodio a las partículas de lodo rojo, como consecuencia se produce una reacción entre los silicatos de aluminio y los iones sodio, cementando las partículas de lodo. Los ladrillos solo necesitan ser secados al sol, en lugar de ser tratados en hornos. Otros productos de construcción, como puertas, vigas y postes pueden ser fabricados utilizando lodo rojo (con un contenido en agua inferior al 0,5%). También se ha encontrado que se puede añadir lodo rojo por encima de un 37% en peso en la producción de cerámica vítrea.

En tercer lugar, existen opciones futuras para extraer metales del lodo rojo, así, se ha mostrado que más del 90% (en peso) de la alúmina contenida en el lodo rojo puede ser recuperada mediante lavado cáustico. Con un pretratamiento adecuado, la concentración de óxido de titanio puede llegar a ser los suficientemente alta como para justificar su recuperación mediante un proceso de lavado ácido. También ha sido propuesta la extracción de otros constituyentes del lodo rojo menos abundantes, como el zirconio.

Es demasiado pronto para afirmar qué usos del lodo rojo podrían llegar a ser económicamente viables. Una cosa está clara, que el coste del almacenamiento será un aspecto clave a la hora de considerar las diferentes soluciones, y las condiciones locales serán importantes para todas las opciones que supongan un pretratamiento mínimo.

3. Hipótesis de trabajo

Los lodos rojos proceden de la separación de impurezas durante el tratamiento de la bauxita para la extracción de alúmina. El lodo rojo empleado en este estudio procede de la planta de ALCOA Europa de San Cibrao (Lugo, España), en la cual se procesan anualmente más de dos millones de toneladas de bauxita, de las cuales se extraen un millón de toneladas de alúmina; el millón de toneladas restante es agua y residuos, que se acumulan en balsas. Los grandes volúmenes de lodo rojo acumulados suponen un problema medioambiental, a) porque se requieren grandes áreas para el almacenamiento y b) existe un alto riesgo de contaminación del agua y del aire. Por tanto, la magnitud del problema es considerable, situándose actualmente este residuo en una de las primeras posiciones (en volumen) de residuos industriales producidos en Galicia, y teniendo presente que a escala mundial se generan anualmente millones de toneladas del mismo. Por estas razones cada posibilidad de reutilización debe ser considerada seriamente y ensayada experimentalmente.

Basándose en las características de los lodos rojos, los resultados de nuestras experiencias previas, y en datos aportados por la bibliografía, este material debe ser capaz de retener, por adsorción y precipitación, cantidades significativas de metales y metaloides de alta toxicidad y de moléculas orgánicas de difícil degradación. A lo largo del trabajo se expondrán resultados de experimentos de adsorción de algunos contaminantes representativos, dentro de los considerados tóxicos y peligrosos. Se seleccionaron arsénico y mercurio como representantes de compuestos de alta actividad fitotóxica y zootóxica. Con estos experimentos se pretende dar respuesta a las

cuestiones cinéticas y mecanísticas de los procesos de adsorción y desorción, las cuales nos permitirán establecer los procesos que dominan la retención global por el sustrato.

Por otra parte, es fundamental que la barrera no presente grietas, fracturas o agujeros que representen una importante imperfección hidráulica, y que su integridad no se vea afectada por los compuestos presentes en los residuos. Por estos motivos, se hace necesario un estudio exhaustivo de la compatibilidad entre el lodo rojo y algunos componentes representativos de los residuos, con la finalidad de determinar como se verá afectada la barrera de lodo rojo compactado al ser expuesta a los diferentes compuestos químicos presentes en los lixiviados, y qué concentraciones de dichos compuestos alterarían significativamente la conductividad hidráulica del sistema de contención.

4. Producción de lodo rojo: la industria del aluminio.

4.1. Una aproximación histórica a la industria del aluminio.

El Aluminio es el tercer elemento más abundante en la corteza terrestre y constituye el 7,3% (en peso) de la misma. En la naturaleza, sin embargo, sólo se encuentra en forma de combinaciones muy estables con otros materiales (concretamente como silicatos y óxidos), de tal manera que su existencia no fue establecida hasta el año 1808 por Sir Humphrey Davy. Se necesitaron muchos años más de esfuerzo investigador para aislar el metal de su mineral y muchos más para desarrollar un proceso de producción comercial viable. En 1821, Pierre Berthier descubre un material arcilloso, duro, de color rojizo, con un contenido en óxido de aluminio del 52% en las proximidades de la localidad de Les Baux, en el sureste de Francia. La denomina Bauxita, la mena más frecuente del aluminio. En 1825, Hans Christian Oersted consigue producir una pequeña cantidad de aluminio metal por reacción de amalgama de potasio diluida con cloruro de aluminio anhidro, destilando el mercurio resultante, obteniendo un residuo de aluminio impuro. En 1827, Friedrich Wöhler describe un proceso para la obtención de aluminio en polvo por reacción de potasio con cloruro de aluminio anhídro. En 1845, este mismo científico establece la densidad del aluminio, y una de sus propiedades únicas, su ligereza. En 1854, Henri Saint-Claire Deville mejora el método de Wöhler para así crear el primer proceso de obtención comercial del aluminio. El precio del nuevo metal, inicialmente por encima del oro y del platino, cae un 90% en diez años, sin embargo, el precio era todavía demasiado alto para permitir su utilización

masiva a nivel industrial. Un año después, en 1855, una barra de aluminio, el nuevo metal precioso, se exhibe en la Exposición Universal de París. Treinta años más tarde, el científico americano Hamilton Y. Cassner mejora el método de Deville, consiguiendo una producción anual de 15 toneladas. El año 1886 es un año clave en la historia de la industria del aluminio, en este año dos jóvenes científicos, Paul Louis Toussaint Héroult (francés) y Charles Martín Hall (EE.UU.), trabajando por separado, inventan simultáneamente un nuevo proceso electrolítico, el proceso Hall-Héroult, el cual es la base de toda la producción actual de aluminio. Estos científicos descubrieron que al disolver óxido de aluminio (alúmina) en un baño de criolita fundida, y haciendo circular una potente corriente eléctrica a su través, se conseguía depositar aluminio fundido en el fondo del baño. Este descubrimiento conlleva la creación y desarrollo de la industria del aluminio; así, en 1888, se fundan las primeras compañías del aluminio en Francia, Suiza y los EE.UU. En 1889, el austriaco Karl Josef Bayer, hijo del fundador de la compañía química Bayer, inventa el proceso Bayer para la obtención industrial a gran escala de alúmina a partir de la bauxita. En tan solo once años, la producción alcanza las 8.000 toneladas en 1900. En 1913, la producción es ya de 65.000 toneladas. En 1920, la producción mundial aumenta hasta las 128.000 toneladas, cantidad que en 25 años se quintuplica, llegando a las 681.000 toneladas en 1946. La producción ha seguido aumentando a lo largo del siglo XX hasta las 24 millones de toneladas del año 1999.

Un aspecto secundario de la historia del aluminio es su denominación. El nombre del aluminio deriva del latín Alumen para referirse al alumbre (sulfato de aluminio y potasio). En 1761 el químico francés Louis-Bernard Guyton de Morveau propuso el término “Alúmina” para el material base del alumbre. De Morveau fue una figura clave en el desarrollo de un sistema estandarizado de nomenclatura química y fue un colaborador habitual de Antoine Lavoisier, quién en 1787, sugirió que la Alúmina era el óxido de un metal todavía sin descubrir. En 1808, Sir Humphrey Davy propuso el término “Alumium” para el metal. Este nombre fue rápidamente reemplazado por “Aluminum”, y posteriormente el término Aluminio (Aluminium en inglés) fue adoptado por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) con la finalidad de cumplir con la terminación “io (ium)” de la mayoría de los elementos. Las patentes de Hall y Héroult se refieren al término “Aluminio”, y la compañía fundada por Hall originalmente se llamó “Pittsburgh Aluminium Company”, siendo rebautizada rápidamente como “Pittsburgh Reduction Company”, y finalmente en 1907, la compañía de Hall se denominó “Aluminum Company of America”, empleando la

terminación americana. En 1925, la American Chemical Society, adoptó el término "Aluminum" en sus publicaciones oficiales. Sin embargo, el resto del mundo ha mantenido la "i" en el término Aluminio; pero quizás lo más reseñable es que el nombre empleado para el óxido del metal, alúmina, ha sido aceptado universalmente.

El aluminio ha sido producido de manera industrial durante tan solo 146 años, por lo que se puede decir que es un "metal joven". La humanidad ha usado el cobre, el plomo y el estaño durante miles de años, y en la actualidad se produce más aluminio que el resto de metales no ferrosos en conjunto. La producción primaria anual del año 1999 fue de aproximadamente 24 millones de toneladas, y la producción secundaria (reciclado) alcanzó los 7 millones de toneladas, lo que hace un total de 31 millones de toneladas, en comparación con las 14,1 millones de toneladas de cobre, 6 millones de toneladas de plomo, y 0,2 millones de toneladas de estaño.

Los compuestos naturales de aluminio fueron empleados por numerosas civilizaciones, así, las arcillas compuestas por silicatos de aluminio hidratados se emplearon en alfarería y el sulfato de aluminio (alumbre) era conocido por los Egipcios, Griegos y Romanos para su empleo en los procesos de tinción.

Algunos historiadores han apuntado la posibilidad de que hace 2.000 años ya existiera una producción limitada de aluminio. Plinio el Viejo, en su famosa "*Historia Naturalis"*, hace referencia a un metal plateado:

> "*Un día a un orfebre en Roma se le permitió mostrar al Emperador un plato de cena de un nuevo metal. El plato era muy ligero, y casi tan brillante como la plata. El orfebre dijo al Emperador que había elaborado el plato con arcilla clara. Él también le aseguró al Emperador que sólo él y los Dioses sabían como obtener este metal de la arcilla. El Emperador se mostró muy interesado, y cómo experto financiero también estaba un poco interesado. Sin embargo, el Emperador cayó en la cuenta que todos sus tesoros de oro y plata perderían su valor si la gente comenzaba a producir este metal brillante de arcilla. Por lo que, en vez de dar al orfebre la recompensa esperada, ordenó que lo decapitaran."*

Aunque no hay manera de contrastar la veracidad de este escrito (la "Historia Naturalis" de Plinio no es conocida precisamente por su veracidad científica), las coincidencias son interesantes. Es más, casi 2.000 años después, otro emperador, Napoleón III, utilizó platos y cubertería de aluminio en una comida de estado con el Rey de Siam. El aluminio era entonces un metal raro y precioso, y otros invitados menos importantes fueron servidos en platos de oro puro.

El famoso escritor británico Charles Dickens, hace 140 años, aproximadamente 30 años antes del trabajo de Hall y Héroult, se mostraba muy interesado en el descubrimiento de un nuevo metal al cual le auguraba un fututo prometedor. El metal era el aluminio, y en 1857 Dickens escribía:

> *"En el trascurso de los últimos dos años...un tesoro ha sido adivinado, desenterrado y traído a la luz...qué pensaría usted de un metal tan blanco como la plata, tan inalterable como el oro, tan fundible como el cobre, tan duro como el hierro, maleable, dúctil, y con la cualidad singular de ser más ligero que el cristal? Pues este metal existe, y en cantidades considerables, en la superficie de la Tierra."*
> *"Las ventajas derivadas de un metal dotado de dichas cualidades son fáciles de entender. Su lugar futuro como materia prima en todo tipo de aplicaciones industriales es incuestionable, y lo veremos pronto, en una forma u otra, en las manos del mundo civilizado."*

4.2.Producción de aluminio.

4.2.1. Minería de la bauxita.

El término "Bauxita" es el término genérico con el que se denomina a una mezcla natural de minerales ricos en óxidos de aluminio, y es la materia prima de la cual se extrae prácticamente toda la alúmina utilizada en la producción de aluminio primario.

4.2.1.1. Distribución.

La mena del aluminio, generalmente la bauxita, es un material abundante, encontrándose principalmente en las regiones tropicales y subtropicales: África, India, Sudamérica y Australia. También hay algunos depósitos en Europa. La bauxita se refina para obtener óxido de aluminio trihidrato (alúmina), la cual se reduce electrolíticamente a aluminio metal. Para producir una tonelada de alúmina se necesitan dos o tres toneladas de bauxita, y para producir una tonelada de aluminio metal se necesitan dos toneladas de alúmina.

El aluminio es el elemento metálico más abundante en la corteza terrestre, pero los depósitos de bauxita se localizan principalmente en algunas zonas de gran extensión, y en menor medida en otras regiones más pequeñas. Las reservas mundiales de bauxita se muestran en la tabla 1.1. Guinea encabeza la lista de países con reservas de bauxita, aunque el productor dominante de hecho es Australia, país que produce actualmente un tercio de la producción mundial de bauxita. Otros productores mayoritarios son

Jamaica, Rusia, Brasil, Surinam y la propia Guinea; en menor medida, Serbia, Grecia, Hungría, India, China y Francia también producen cantidades significativas.

Tabla 1.1 – Reservas mundiales de bauxita*

País	(millones t)	% total mundial
Guinea	8.200	28,6
Brasil	5.000	17,7
Australia	4.440	15,5
Jamaica	2.032	7,1
India	1.600	5,6
Guyana	1.016	3,5
Camerún	1.016	3,5
Grecia	900	3,1
Ghana	780	2,7
Indonesia	710	2,5
Surinam	498	1,7
Otros	2.527	8,8
Total	28.719	100

fuente: John Discombe, Anglesea Aluminium, 2001*.

La mayoría de las minas de bauxita son explotaciones a cielo abierto de gran tamaño, aunque la minería bajo tierra de la bauxita se realiza todavía en Hungría, Serbia y Grecia. La minería subterránea de la bauxita en Francia ha prácticamente cesado, y la mayoría de las necesidades de bauxita en este país se satisfacen por importación de otros países, como Guinea.

4.2.1.2. Depósitos.

La bauxita se encuentra en cuatro tipos de depósitos: en manto, en bolsa, intercalados y detríticos. Los depósitos más importantes del mundo se localizan en los trópicos y en las regiones del Caribe y del Mediterráneo. En la actualidad, la mayor parte de las minas de bauxita se localizan en las áreas geográficas del Caribe, Sudamérica, Australia y África. Grandes depósitos en manto se localizan en África Occidental, Australia, Sudamérica e India. Estos depósitos aparecen como capas aplanadas en las proximidades de la superficie y pueden extenderse en áreas de varios kilómetros. El espesor puede variar desde un metro o menos hasta 40 metros en casos excepcionales, aunque el promedio es 4-6 metros. En Jamaica y en República Dominicana y también en el Sur de Europa, la bauxita se encuentra en depósitos en bolsa. El tamaño de estas depresiones varían en profundidad desde menos de un metro a

más de treinta. El algunos casos cada bolsa está aislada, mientras que en otras zonas las depresiones se solapan formando un gran depósito.

Los depósitos intercalados se encuentran en los Estados Unidos, Surinam, Brasil, Guyana, Rusia, China, Hungría y la región Mediterránea. Estas formaciones son generalmente más compactas que otros depósitos debido al efecto de la consolidación. El término "detrítico" se refiere a depósitos resultantes de la acumulación de bauxita degradada de otros depósitos. La bauxita de Arkansas es extraída de este tipo de depósitos.

El 80% de la producción mundial de bauxita procede de minas superficiales; el resto procede de minas subterráneas, localizadas principalmente en el sur de Europa y Hungría. En algunos depósitos superficiales la bauxita puede estar cubierta por 70 metros o más de rocas y arcilla. Los depósitos más endurecidos pueden requerir operaciones de destrucción con la finalidad de liberar la mena. Una vez que la bauxita es extraída y fragmentada en trozos manejables, se carga en camiones o trenes, transportándose a plantas de fraccionamiento y lavado o a pilas de almacenamiento. Las minas subterráneas se utilizan para explotar bolsas de depósitos entre capas de rocas carbonatadas.

A diferencia de las menas de la mayoría de los metales, la bauxita no requiere un procesado complejo, puesto que la bauxita extraída posee una calidad aceptable o puede mejorarse por un proceso de eliminación de arcillas relativamente simple. Para la mayoría de las bauxitas, la arcilla se elimina mediante una combinación de lavado, tamizado en húmedo y empleo de ciclones, o incluso mediante procedimientos manuales.

4.2.1.3. Composición.

Debido a su elevada reactividad química, el aluminio nunca se encuentra en la naturaleza como aluminio metal, sino que se encuentra en su forma oxidada como integrante de unos 250 minerales distintos. Dentro de estos minerales, el grupo más importante son los silicatos, y los productos de su meteorización, las arcillas. Otros compuestos importantes incluyen los óxidos hidratados, un grupo que incluye a la bauxita, la materia prima para la producción de aluminio primario.

Las bauxitas contienen formas hidratadas de óxido de aluminio, presentando tres formas principales dependiendo de: a) el número de moléculas de agua de hidratación y b) su estructura cristalina. Los tres minerales más comunes de la bauxita son gibbsita,

boehmita y diáspora. Como se puede observar en la tabla 1.2, la primera forma es un óxido trihidratado, mientras que las dos últimas son formas monohidratadas.

Tabla 1.2 – Formas estructurales de la bauxita

	Unidad	Gibbsita	Boehmita	Diáspora
Composición		$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	$Al_2O_3 \cdot H_2O$	$Al_2O_3 \cdot H_2O$
Contenido máximo en alúmina	%	65,4	85,0	85,0
Sistema cristalino		Monoclínico	Ortorómbico	Ortorómbico
Densidad	g/cm^3	2,42	3,01	3,44
Tª para deshidratación rápida	ºC	150	350	450

Dentro de las menas de bauxita explotadas normalmente, la forma dominante es la gibbsita, seguida de una mezcla de gibbsita y bohemita. Las diferencias en la composición de la mena influyen en el procesado subsiguiente; las condiciones de procesado también se ven afectadas por la presencia de otras impurezas de la bauxita, siendo las más importantes los compuestos de hierro, silicio y titanio.

En este sentido, la "bauxita metalúrgica" es la materia prima base para la producción de alúmina (el producto intermedio que finalmente se procesa para la obtención de aluminio metal) mediante el proceso Bayer. Aunque la mayor parte de la producción mundial de bauxita se utiliza para este propósito, cantidades considerables de bauxita "no metalúrgica" se utilizan en la fabricación de abrasivos, refractarios, cemento y compuestos químicos. Algunos de estos usos se muestran en la tabla 1.3.

Tabla 1.3 – Usos "no metalúrgicos" de la bauxita

Material	Comentarios
Calidad química	Principalmente usada en tratamiento de agua, después de la conversión de los minerales de alúmina a sulfato de aluminio (preferentemente bauxitas gibbsíticas con bajo contenido en Fe)
Cemento rico en alúmina	Se emplean dos tipos: producto rico en Fe con ratio Al_2O_3:Fe_2O_3 entre 2-2,5: 1, y producto bajo en Fe con ratio Al_2O_3:Fe_2O_3 20:1.
Cemento Portland	Sólo se emplean pequeñas cantidades de bauxita para ajustar la composición química del cemento.
Bauxita calcinada	Usada principalmente en refractarios y abrasivos. Otros usos minoritarios son: agregante de superficie en carreteras y la bauxita activada como agente de secado y adsorbente en la industria petroquímica.

El establecimiento de la calidad o grado de la bauxita es difícil puesto que la misma depende de diversos factores. Además de su composición química, las características de procesado de la bauxita son también importantes, así como su composición mineralógica. Por ejemplo, la bauxita "Worsley" (australiana) presenta un bajo contenido en alúmina extraíble, así que en este aspecto debe considerarse de baja calidad, pero por otra parte, esta bauxita es relativamente fácil de procesar por el proceso Bayer. Sin embargo, no puede ser considerada una bauxita "exportable" debido a su elevado contenido en hierro, lo cual conllevaría unos costes de transporte prohibitivos por cada tonelada de alúmina extraíble. Por el contrario, la bauxita "Boké" (guineana) presenta una relación alúmina extraible : residuo elevada, lo cual la hace más adecuada para su exportación.

Otra consideración importante es la uniformidad química o mineralógica de la bauxita enviada a la refinería Bayer. Las variaciones, mineralógicas o químicas, en la calidad de la bauxita pueden provocar graves problemas en el funcionamiento de la refinería.

La alúmina, además de presentarse como gibbsita, boehmita y diáspora, también aparece formando combinaciones químicas con el silicio, como caolinita, la cual no es recuperable mediante el proceso Bayer. Estos minerales reaccionan con la sosa cáustica para formar silicatos de sodio insolubles, los cuales forman parte, junto con otros constituyentes insolubles, del lodo rojo. Esto conlleva una pérdida no únicamente de la alúmina combinada, sino también de sosa cáustica. Debido a esta reacción con la sosa cáustica, el silicio presente en la bauxita en forma de silicatos se denomina silicio "reactivo", con la finalidad de distinguirlo del silicio "no reactivo" presente principalmente en forma de cuarzo, aunque bajo las condiciones de digestión más extremas, necesarias para procesar la bauxita boehmítica y diaspórica, parte de este cuarzo también se disuelve, por lo que también contribuye a nuevas pérdidas de alúmina y de sosa. Por cada tonelada de silicio "reactivo" presente se produce una pérdida de aproximadamente 1 tonelada de alúmina y aproximadamente 1,2 toneladas de sosa.

La alúmina aparece frecuentemente combinada con goethita y hematites, sustituyendo al hierro en la red mineral. Esta alúmina es extremadamente difícil de recuperar, y puede considerarse esencialmente como "no extraíble" en el proceso Bayer.

Una relación de los minerales encontrados generalmente en la bauxita se muestra en la tabla 1.4.

Tabla 1.4 –La composición de la bauxita

Minerales de aluminio		*Minerales de titanio*	
Gibbsita	$\alpha Al_2O_3 \cdot 3H_2O$: $\gamma Al(OH)_3$	Anatasa	TiO_2
Bohemita	$\alpha Al_2O_3 \cdot H_2O$: $\gamma AlOOH$	Rutilo	TiO_2
Diáspora	$\alpha AlOOH$: $\beta Al_2O_3 \cdot H_2O$	Ilmenita	$FeTiO_3$
		Leucoxeno	Producto de alteración de la ilmenita
Minerales de hierro		*Minerales de silicio*	
Hematites	αFe_2O_3		
Goethita	$\alpha FeOOH$	Caolinita	$Al_2O_3 2SiO_2 \cdot 2H_2O$
Hematites alumínico	$(AlFe)_2O_3$	Cuarzo	SiO_2
Goethita alumínica	(AlFe)OOH	**Otros:** pirita, marcasita, clorita, circón, cromita, piroxeno, halloysita, mica, apatita, corindón y minerales orgánicos.	
Magnetita	γFe_3O_4		
Ilmenita	$FeTiO_3$		
Maghemita	Fe_2O_3		

4.2.2. Obtención de alúmina: el proceso Bayer.

La mayor parte de la producción mundial de bauxita se destina a la obtención de alúmina mediante el proceso Bayer, la cual se procesa posteriormente, mediante el método electrolítico Hall-Heroult, para obtener aluminio. Desde la perspectiva del proceso Bayer, la composición química y mineralógica de la bauxita tiene una gran importancia y de hecho el tipo de operación utilizada depende de ésta. Las bauxitas gibbsíticas, como las de Surinam, Trombetas y Worsley, son las más fáciles de digerir, seguidas por las bauxitas de tipo boehmítico. Las más difíciles de digerir son las bauxitas diaspóricas, que requieren concentraciones cáusticas más altas, temperaturas de digestión muy altas (280-300 ºC) y una co-digestión con cal para extraer la alúmina. Afortunadamente, la mayoría de las bauxitas comerciales son gibbsíticas, boehmíticas o mixtas gibbsíticas-boehmíticas, y por lo tanto son fáciles de procesar. Las bauxitas diaspóricas representan únicamente una pequeña proporción de la bauxita metalúrgica mundial.

Generalmente, las refinerías de alúmina son adecuadas para tratar una bauxita particular, por lo que las bauxitas no se pueden intercambiar libremente entre las diversas plantas. Otro aspecto limitante, quizá más importante desde el punto de vista de este trabajo, del intercambio de bauxitas entre refinerías es la cantidad de residuo sólido (lodo rojo) generado en el proceso Bayer. Si una refinería está diseñada para procesar una bauxita de alta calidad con un "factor lodo rojo" bajo, entonces la sección de la

refinería destinada al manejo del residuo poseerá una capacidad apropiada para ese tipo de bauxita particular. La sustitución de la bauxita por una de peor calidad podría sobrecargar la sección de manejo del lodo rojo, provocando una producción inferior en la refinería.

En el proceso Bayer, la bauxita se lava, se pulveriza, y se disuelve en sosa cáustica (hidróxido de sodio) a elevada presión y temperatura. El licor resultante contiene una disolución de aluminato de sodio y residuos de bauxita no disueltos ricos en hierro, silicio y titanio. Estos residuos sedimentan gradualmente en el fondo del tanque y se eliminan. Este residuo se denomina coloquialmente "lodo rojo". La disolución clara de aluminato de sodio se bombea a un tanque de grandes dimensiones, que se denomina "precipitador". En este tanque se añaden partículas finas de alúmina para promover la precipitación de partículas de alúmina pura a medida que el licor enfría. Las partículas sedimentadas en el fondo del tanque se extraen, y se pasan a través de un calcinador rotatorio a 1100 ºC para eliminar el agua combinada químicamente. El resultado del proceso es un polvo blanco: alúmina pura. La sosa cáustica se recupera y se reutiliza en el proceso. Este proceso para la obtención de alúmina pura a partir de la bauxita ha sufrido pocas modificaciones desde la apertura de la primera refinería de bauxita en 1893.

El proceso Bayer comprende por tanto cuatro etapas: (1) digestión, (2) clarificación del licor, (3) precipitación del hidrato de alúmina y (4) calcinación de la alúmina.

(1) Digestión de la bauxita:

La etapa de digestión de la bauxita comprende a su vez una serie de etapas que son: (i) molienda, (ii) desilicación y (iii) digestión.

(i) Molienda: En esta primera etapa fragmentos de bauxita lavada con un tamaño máximo de 20 mm se muelen en molinos (de bolas, rodamientos, o ambos) para mejorar el contacto sólido-líquido durante la digestión. Se añade una disolución reciclada de sosa cáustica para producir un lodo susceptible de ser bombeado, se añade también cal para el control de los fosfatos y el acondicionamiento del lodo.

(ii) Desilicación: Los componentes de silicio de la bauxita son atacados químicamente por la sosa cáustica, provocando pérdidas de alúmina y sosa por combinación, para

formar un producto sólido denominado “producto de desilicación (DSP)”. Para desilicar el lodo previamente a la digestión, éste se calienta y se mantiene a presión atmosférica en bancos de pretratamiento, reduciéndose así el tamaño necesario para tanques y tuberías. La mayor parte de los productos de desilicación pasan a formar parte del lodo residual como aluminosilicatos. El DSP no es un compuesto simple, sino que esta constituido por una serie de compuestos de tipo zeolítico. La reacción de la caolinita en el proceso de digestión muestra el proceso de desilicación, según las reacciones:

$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + 6H_2O \rightarrow 2NaAlO_2 + 2Na_2SiO_3 + 5H_2O$

$2Na_2SiO_3 + 2NaAlO_2 + (2+x)H_2O \rightarrow Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot xH_2O + 4NaOH$

(iii) Digestión: El lodo conteniendo el $Al_2O_3\ xH_2O$ se bombea mediante bombas de alta presión a los digestores, generalmente equipados con sistemas de agitación y operando en serie. Al mezclarse con el vapor y la disolución cáustica, la alúmina de la bauxita forma una disolución de aluminato de sodio, quedando sin disolver impurezas, principalmente óxidos de hierro y titanio, y compuestos de silicio. En cuanto a las condiciones de reacción, las refinerías modernas trabajan generalmente a temperaturas entre 200 y 240 ºC, y pueden emplear presiones de aproximadamente 30 atm. Lógicamente, las condiciones empleadas en el digestor (concentración, temperatura y presión) pueden variar en función de las propiedades de la bauxita. Si bien teóricamente las temperaturas más altas son más favorables para el proceso, éstas también producen desventajas debido a procesos de corrosión y también debido a la posibilidad de que otros óxidos, además de la alúmina, se disuelvan pasando así al licor cáustico.

En estas condiciones de elevada presión y temperatura, las reacciones químicas son rápidas:

$2NaOH + Al_2O_3\ 3H_2O \rightarrow 2NaAlO_2 + 4H_2O$

$2NaOH + Al_2O_3\ H_2O \rightarrow 2NaAlO_2 + 2H_2O$

Adecuando los tiempos de tratamiento en el digestor se pueden alcanzar porcentajes de extracción superiores al 97% de la alúmina total.

Después de la digestión, aproximadamente el 30% (en peso) de la bauxita permanece en suspensión en forma de un lodo rojizo rico en óxidos de hierro y titanio, y silicatos (lodo rojo). El lodo rojo se extrae de los tanques digestores y se enfría

haciéndolo pasar a través de una serie de reactores con presiones sucesivamente más bajas. El calor desprendido se usa para precalentar el licor cáustico que se hace circular por una serie de tubos situados paralelamente a la línea de tanques de enfriamiento.

(2) Clarificación del licor

Después de la etapa de extracción, el licor (que contiene la alúmina disuelta) se separa del residuo insoluble de la bauxita, se purifica lo máximo que sea posible y se filtra. El lodo rojo se lava para extraer la sosa que será reutilizada.

Esta etapa comprende a su vez las siguientes operaciones: sedimentación, lavado y filtración.

La mayor parte de los sólidos residuales que constituyen el lodo rojo se retiran del licor por sedimentación en grandes tanques de sedimentación de unos 40 metros de diámetro. Se añaden floculantes para aumentar la velocidad de sedimentación y lograr un sobrenadante lo suficientemente clarificado. El lodo rojo se lava con agua para recuperar la sosa y la alúmina que pueda haber quedado en el lodo antes de su bombeo a las balsas de almacenamiento.

Se añade cal al licor cáustico para eliminar los carbonatos (Na_2CO_3) que se forman por reacción con los compuestos de la bauxita y también procedentes de la atmósfera, y que reducen la efectividad del licor cáustico para disolver la alúmina. La cal regenera la sosa cáustica, y el carbonato de calcio insoluble que se forma se elimina con el lodo rojo:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + 2NaOH$$

El licor sobrenadante procedente de la etapa de sedimentación contiene trazas de lodo fino, así que se filtra utilizando filtros de presión constante con membranas de polipropileno.

Una vez que se eliminan la totalidad de los sólidos, el licor que abandona la zona de filtrado es una disolución clara sobresaturada en alúmina. Esta disolución se enfría por evaporación rápida, y el calor desprendido se utiliza para calentar el licor que se reutiliza en la etapa de digestión.

(3) Precipitación del hidrato de alúmina

En esta etapa, la alúmina disuelta se recupera del licor cáustico por precipitación cristalina. La alúmina precipita como el trihidrato Al_2O_3 $3H_2O$ en una reacción que consiste básicamente en la reacción inversa del proceso de extracción, excepto en que la naturaleza del producto puede controlarse en función de las condiciones de operación de la refinería (incluyendo nucleación selectiva, temperatura de precipitación y velocidad de enfriamiento).

$$2NaAlO_2 + 4H_2O \rightarrow Al_2O_3\ 3H_2O + 2NaOH$$

El licor rico en alúmina se conduce a los tanques de precipitación, en los cuales se añade alúmina trihidratada cristalina, generalmente con un tamaño de partícula medio o fino, para promover el crecimiento cristalino. La mezcla es sometida a agitación en los tanques de precipitación, con un tiempo de residencia de aproximadamente tres horas. Dentro de las 25-30 horas siguientes a la precipitación, se producen cristales de alúmina de varios tamaños. La temperatura de entrada y el gradiente de temperatura creado, la velocidad de adición de alúmina cristalina y la concentración cáustica son variables de control utilizadas para regular la distribución del tamaño de partícula del producto. Puesto que un tamaño de partícula adecuado es una de las variables más importantes para las operaciones de fundición, el tamaño de partícula es un parámetro controlado estrechamente.

La mezcla de cristales de diverso tamaño se separa del licor y se clasifican según su tamaño en fracciones en los denominados tanques de clasificación por “gravedad”. En los clasificadores primarios se selecciona la fracción gruesa, la cual constituye el producto hidratado. Los cristales de tamaño intermedio y fino de los clasificadores secundarios y terciarios se lavan y se devuelven a los tanques de precipitación como promotores de la misma.

El licor cáustico libre de sólidos que queda como sobrenadante en el clasificador terciario se recupera mediante una etapa de evaporación, durante la cual también se reconcentra, se calienta y se recicla para disolver más alúmina en los digestores. Finalmente, se añade más sosa cáustica fresca para compensar las pérdidas durante el proceso.

(4) Calcinación de la alúmina

El lodo de alúmina hidratada gruesa procedente de los tanques precipitadores primarios se bombea a tanques de almacenamiento, filtrándose y lavándose, empleando filtros de vacío para eliminar el licor cáustico empleado en el proceso. El producto obtenido se conduce a una serie de unidades de calcinación. Los cristales de alúmina trihidratada se calcinan para eliminar el agua libre y el agua de cristalización (combinada químicamente). Se emplean temperaturas superiores a los 1100 ºC, generalmente usando gas natural como combustible. Al final se obtiene partículas arenosas de alúmina con un tamaño de aproximadamente 45 μm (90%).

La siguiente etapa es la etapa de enfriamiento. Para enfriar la alúmina procedente de los hornos de calcinamiento se emplean enfriadores rotatorios, al mismo tiempo que se recupera la energía para el precalentamiento del aire de combustión de los hornos. A continuación, la temperatura se reduce hasta los 90 ºC, antes de depositarse la alúmina en cintas transportadoras para el trasporte a los silos de almacenamiento.

La figura 1.1 muestra una representación esquemática del proceso Bayer de obtención de alúmina.

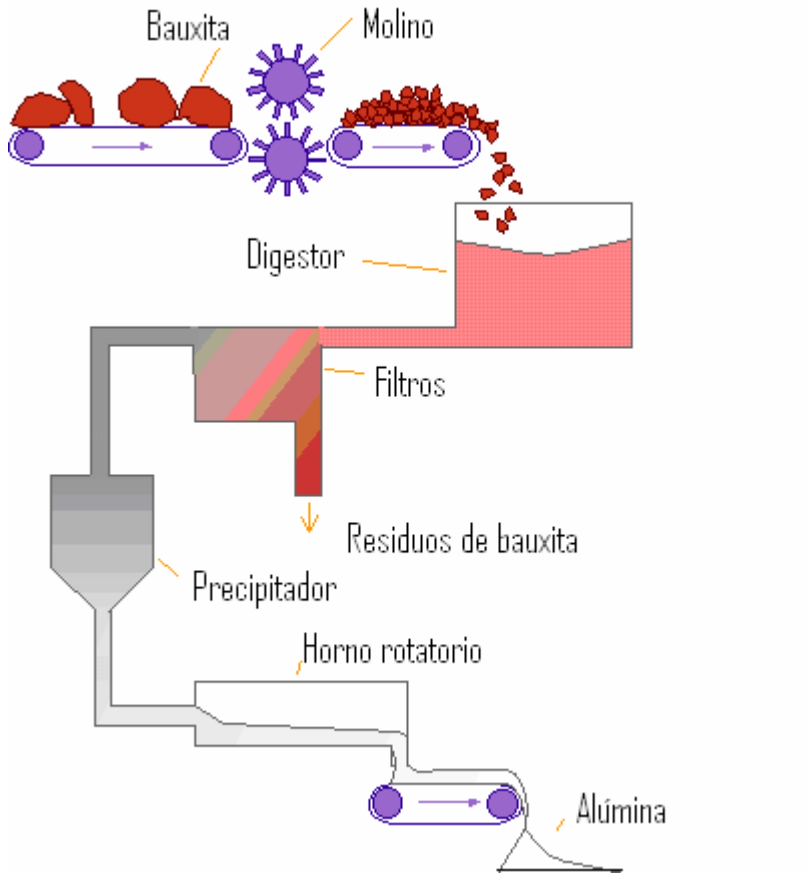


Figura 1.1 – El proceso Bayer de obtención de alúmina (WAO, 2003)

4.2.3. Obtención de aluminio: el proceso Hall-Héroult.

La base de todas las factorías de producción de aluminio primario es el proceso Hall-Héroult, inventado en 1886. En este proceso, la alúmina se disuelve en un baño electrolítico de criolita fundida (Na_3AlF_6), en un tanque de acero forrado con carbón o grafito. Se hace pasar una corriente eléctrica a través del electrolito a bajo voltaje, pero de intensidad muy elevada, normalmente 150.000 A. La corriente eléctrica fluye entre un ánodo de carbón (positivo) y un cátodo (negativo), constituido por la capa de carbón o grafito que recubre el interior de la célula electrolítica. Como consecuencia se deposita aluminio fundido en el fondo de la célula, sifonándose periódicamente a un horno de fundición. Una fundición típica de aluminio está constituida por unas 300 células Hall, las cuales producen unas 125.000 toneladas de aluminio al año. Sin embargo, algunas fundiciones de última generación son capaces de producir entre 350-400.000 toneladas.

Como promedio se requieren 15,7 kWh de electricidad para producir un kilogramo de aluminio a partir de alúmina. El desarrollo tecnológico ha conseguido reducir progresivamente el consumo a este valor en comparación con los 21 kWh requeridos en los años 50.

La mayoría de las fundiciones producen aluminio del 99,7% de pureza, que es aceptable para la mayor parte de las aplicaciones. Sin embargo, para algunas aplicaciones especiales se requiere aluminio superpuro (99,99%). La pequeña diferencia en el grado de pureza entre el aluminio de calidad normal y el aluminio superpuro se traduce en cambios significativos en las propiedades del metal.

4.2.4. El producto final: el aluminio.

El aluminio puro es un metal plateado, ligero, no tóxico (como metal) y no magnético. El aluminio puede formar aleaciones con otros materiales para obtenerse un gran espectro de metales con propiedades diversas. Principalmente, el aluminio se combina con hierro, silicio, cinc, cobre y magnesio, aunque se usan también otros materiales. El aluminio es un metal extremadamente dúctil y maleable, pudiendo llegar a elaborase láminas del espesor de un pelo humano, que se presentan en forma de rollos. El proceso de enrollado cambia las características del metal, haciéndolo menos brillante y más dúctil. También puede ser extrusionado, calentándolo a 500 ºC y forzándolo a pasar a través de un troquel. Al mismo tiempo puede ser forjado y ser empleado en aviación y en maquinaria sometida a condiciones de trabajo extremas. Se puede soldar,

pegar, atornillar o grapar, doblar y moldear. Puede molerse y torcerse en un torno. Sus propiedades pueden modificarse mediante calentamiento o procesos mecánicos, incluso su apariencia puede modificarse mediante tratamientos superficiales como bañado electrolítico o recubrimiento. Se puede elaborar polvo de aluminio, o en escamas, o en pasta, burbujeando gas a presión en aluminio fundido. Estos productos se utilizan en la industria de los explosivos, en combustibles de cohetes, en la metalurgia, compuestos químicos, tintas, y en materiales de decoración. Los compuestos químicos de aluminio son importantes en la depuración de aguas, fabricación de papel, materiales de relleno, y compuestos farmacéuticos.

La resistencia del aluminio depende de su pureza, el aluminio con una pureza del 99.996 % aguanta tensiones de hasta 49 Mpa y algunas aleaciones de aluminio llegan hasta los 700 MPa. Quizás la propiedad más importante del aluminio es su baja densidad. El aluminio pesa aproximadamente la tercera parte del acero. Otra propiedad importante es su resistencia a la corrosión. También es un excelente conductor de la corriente eléctrica. La industria alimentaria también utiliza aluminio en grandes cantidades, sobre todo en la fabricación de envases. En la figura 1.2 se ilustra el proceso completo de obtención de aluminio.

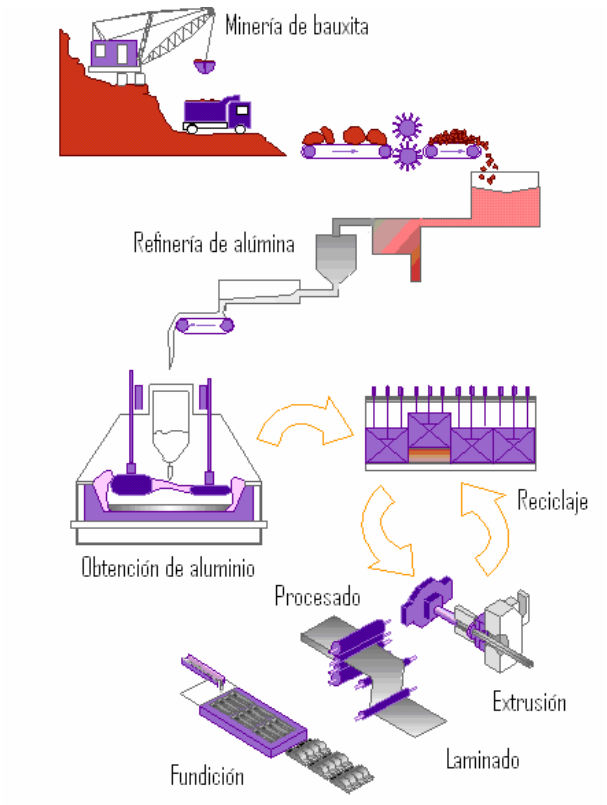


Figura 1.2 – El proceso de obtención de aluminio (WAO, 2003).

4.2.5. Reciclaje del aluminio.

Uno de los aspectos importantes de la industria del aluminio es la posibilidad de reciclado del producto final. Cualquier objeto fabricado con aluminio puede ser reciclado repetidamente. El reciclaje del aluminio requiere únicamente un 5% de la energía que se necesita apara producir el metal primario, generándose únicamente un 5% de emisiones de gas. La chatarra de aluminio posee un valor significativo, cotizándose bien en el mercado. Esto ha promovido el interés de las compañías de aluminio en el reciclado para la producción de aluminio secundario, sobre todo a partir de las latas de bebida (en Europa, los países con mayor tasa de reciclado de latas de aluminio son Suecia (92%) y Suiza (88%), situándose la media europea en torno al 40%).

El esfuerzo de la industria del aluminio en el campo del reciclaje se ha centrado en el reciclado del producto final, esto es, el aluminio. Los residuos sólidos generados en la producción del metal no han recibido demasiada atención; a pesar de que el volumen de productos secundarios residuales generados es muy alto, sobre todo en la obtención de alúmina, donde se producen aproximadamente 2 toneladas de lodo rojo por tonelada de alúmina. El esfuerzo de la industria en relación al residuo ha girado en torno a la recuperación y revegetación de las balsas de almacenamiento. Por tanto, el presente trabajo de investigación tiene como objetivo extender la filosofía del reciclado y de la reutilización, aplicada al producto final de la industria del aluminio, también a su residuo mayoritario, el lodo rojo.

4.3. Aspectos medioambientales de la industria del aluminio.

El aluminio es un material con producción sostenible. Al nivel actual de producción de aluminio primario, las reservas conocidas de bauxita aseguran la producción durante cientos de años. Más del 55% de la producción mundial de aluminio utiliza energía eléctrica hidroeléctrica. El protocolo de Kyoto firmado en 1997 establece una reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero. La industria del aluminio está relacionada directa o indirectamente con este aspecto. La industria del aluminio es responsable directa de un elevado consumo energético y de las emisiones de gases de efecto invernadero asociadas a la producción de aluminio primario. Los procesos industriales de la industria del aluminio primario fueron en el año 1997 responsables directamente de la emisión de 110 millones de toneladas de gases de efecto invernadero, de las cuales 50 millones de toneladas (45%) fueron de dos

compuestos perfluorocarbonos (PFCs), tetrafluorometano (CF_4) y hexafluorometano (C_2F_6). Los PFCs se producen durante unas condiciones concretas y breves conocidas como “efectos anódicos”. Estas condiciones se producen cuando la concentración de óxido de aluminio disuelto en la célula electrolítica es demasiado bajo, de tal manera que el propio baño electrolítico comienza a sufrir electrolisis.

En Marzo del año 2002 el Instituto Internacional del Aluminio (IAI) publicó un estudio de las emisiones de PFCs de la industria internacional del aluminio (excepto Rusia, Ucrania y China) durante el período 1990-2000. Este estudio, utilizando los datos del 63% de la producción mundial de aluminio, ha mostrado que se ha observado una reducción del 60% en las emisiones de CF_4 en ese período. El estudio más reciente acerca de la contaminación anódica (IAI Anode Effect Survey, 1997) ha estimado unas emisiones de 0,30 kg de CF_4 y de 0,03 kg de C_2F_6 por tonelada de aluminio. Aplicando los factores de calentamiento global potencial recomendados por la Agencia Intergubernamental sobre Cambio Climático, las emisiones de PFC en la industria del aluminio equivalen a 2,2 toneladas de CO_2 por tonelada de aluminio primario.

Como respuesta a los altos niveles de contaminantes generados en la producción de aluminio, la industria del aluminio ha incorporado, teóricamente, la perspectiva ambiental en sus prácticas industriales desarrollando un manual de intenciones basado en los siguientes puntos:

1. La minimización de cualquier impacto al medioambiente.
2. Investigación en la reducción del consumo energético y de las emisiones gaseosas.
3. Vertido responsable, seguro y reutilización de los productos residuales.
4. Potenciar la utilización de materiales reciclados.
5. Recuperación del suelo después de las tareas mineras o de otros procesos industriales.

En la práctica, la actividad minera e industrial relacionada con la producción de aluminio sigue siendo motivo de controversia y discusión. Es cierto que parte de los puntos antes enumerados se han adoptado, pero principalmente en los países desarrollados; por otra parte, la reutilización de los productos residuales es escasa, y el almacenamiento de los residuos de obtención de bauxita y de otros productos responde a legislaciones anticuadas, con lo que no se cumplen las exigencias mínimas de seguridad. La rehabilitación de las balsas de almacenamiento de lodos sigue siendo una prioridad para la industria, siendo pocos los estudios dedicados a una reutilización

provechosa de los residuos (una prueba de ello es el pequeño tamaño de los informes disponibles sobre este tema). En el presente estudio se incorporan los puntos propuestos por la propia industria como filosofía de trabajo.

4.4. El lodo rojo de bauxita.

4.4.1. Propiedades y almacenamiento.

El lodo rojo de bauxita es un producto secundario de la obtención de alúmina mediante el proceso Bayer. La cantidad de residuo generado, por tonelada de alúmina producida, varía en gran medida en función del tipo de bauxita utilizada, desde las 0,5 toneladas para la bauxita de alta calidad a las 2,5 toneladas para la bauxita de baja calidad. En todo el mundo, la producción anual de lodo rojo supera los 60 millones de toneladas (International Bauxite Tailings Workshop, 1992).

Sus propiedades físicas y químicas dependen principalmente de la bauxita original, y en menor medida, de la manera en que se procesa ésta. La bauxita está constituida principalmente por las formas monohidratada y trihidratada de la alúmina (el óxido de aluminio) en varias proporciones. Las principales impurezas son los óxidos de hierro, silicio y titanio; otros elementos como el cinc, fósforo, níquel o cromo se encuentran como trazas. El residuo de la producción de alúmina contiene las impurezas que no se disuelven significativamente, y la alúmina que no se extrajo durante el proceso Bayer. Por varias razones, la mayoría de los productores de alúmina añaden cal en algún momento del proceso; la cal añadida forma una serie de compuestos que finalmente terminan formando parte del residuo de la bauxita (lodo rojo).

La tabla 1.5 da una idea de la gran variabilidad en la composición química que puede presentar el lodo rojo procedente de bauxitas con origen diferente.

Tabla 1.5 – Composición química (intervalos) del lodo rojo (IAI, 2002).

Fe_2O_3	30-60 %
Al_2O_3	10-20%
SiO_2	3-50%
Na_2O	2-10%
CaO	2-8%
TiO_2	Traza-10%

El lodo rojo está constituido típicamente por una mezcla de óxidos insolubles, principalmente de hierro, titanio y silicio, junto con cal añadida durante el proceso de digestión, y productos minerales modificados como perovskita y sodalita. Las sodalitas constituyen el producto de desilicación (DSP), que precipita durante el proceso Bayer. El lodo rojo es un material muy fino y se encuentra generalmente en forma de suspensión alcalina. Históricamente, el lodo rojo se ha vertido al mar o se ha almacenado en balsas, puesto que desde el inicio de su producción se han propuesto pocos usos comerciales de este residuo. El vertido o almacenamiento supone una pérdida importante de alúmina y álcali para la industria; superando estas pérdidas los 1,5 millones de toneladas de álcali por año, si se asume un contenido medio en sodio en el lodo rojo del 3,5%.

A excepción de la alcalinidad (pH 10-12), consecuencia de los licores cáusticos empleados en el proceso extractivo de la alúmina, el residuo es estable químicamente y esencialmente no tóxico. El lodo rojo generalmente se deposita en grandes extensiones de terreno utilizando métodos diversos. Una vez que cesa la utilización de ese terreno, éste debe ser recuperado y revegetado. En ocasiones, se puede llegar a construir encima, dependiendo del grado de humedad del residuo. Además del impacto ocasionado por la gran superficie de terreno ocupada por la balsa, los principales problemas ambientales que plantea el lodo rojo derivan de su alcalinidad, que obliga a su confinamiento en balsas y al control de los lixiviados; y de su susceptibilidad a la erosión, lo que puede ocasionar contaminación del aire y del agua por partículas en suspensión. La gestión de los lodos rojos representa, en todo el mundo, el principal problema ambiental de las refinerías de alúmina. En la figura 1.3 se muestra la producción de residuos de bauxita a nivel global, Australia encabeza la lista con 20,1 millones de toneladas al año, seguido de Asia y Europa, con 14,3 y 12,3 millones de toneladas, respectivamente.

El vertido del lodo rojo es un problema complejo, en especial desde el punto de vista de la protección del medioambiente. Los principales requisitos que debe cumplir un sistema de almacenamiento de lodo rojo son los siguientes:

1. No contaminar el medio ambiente.
2. Necesitar zonas de almacenamiento de extensión limitada.
3. Permitir una recuperación relativamente fácil de realizar y con bajo coste.

En la actualidad, aproximadamente 1.000 millones de toneladas de lodo rojo (en peso seco) se encuentran almacenadas en las refinerías de bauxita, y esta cantidad

aumenta entre un 3 y un 4% cada año. La fase líquida de esta cantidad enorme de residuo de bauxita contiene una cantidad de álcali considerable, lo cual supone un riesgo para el medioambiente. Los esfuerzos realizados para reducir los efectos negativos del lodo rojo se han reunido en un documento, cuyos principales ejes de actuación son los siguientes (Siklósi *et al*., 1991):

1. Desarrollo de los métodos de descarga y almacenamiento (almacenamiento en seco del lodo rojo filtrado).
2. Reducción del contenido en álcali del lodo rojo.
3. Reutilización del lodo rojo en agricultura.
4. Reutilización del lodo rojo en la industria como aditivo.
5. Desarrollo de procesos libres de residuos para el lodo rojo.

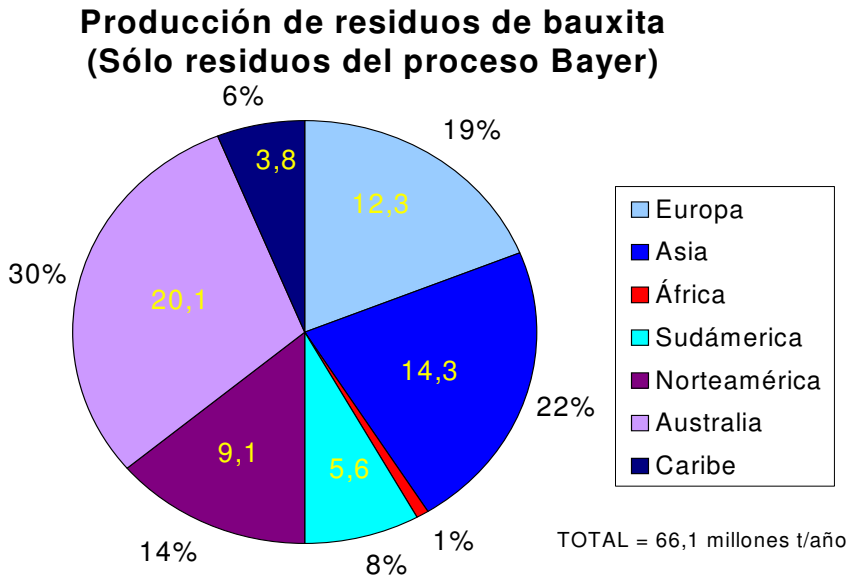


Figura 1.3 – Producción global de residuos de bauxita (proceso Bayer).

Gran parte de los esfuerzos de la industria del aluminio en relación al lodo rojo se han centrado en los dos primeros puntos, asumiendo la limitada reutilización del residuo. El manejo, almacenamiento y utilización del lodo rojo fue tratado en la Segunda Conferencia Internacional del Aluminio celebrada en Bangalore, India (Zámbó, 1991; Prasad and Sharma, 1991), proponiéndose el vertido en seco como una de las herramientas para reducir el impacto del residuo. El vertido en seco del lodo rojo se ha desarrollado significativamente desde la década de los 80, y se aplica en un número creciente de refinerías (Pohland and Tielens, 1987; Robinsky, 1987; Chandler,

1987). También se ha estudiado en detalle la relación entre las propiedades del lodo rojo y la tecnología de digestión aplicada (Solymár y Bujdosó, 1973). La relación directa entre la composición mineralógica y la separabilidad del lodo rojo también se ha confirmado (Solymár *et al*., 1992).

La tecnología de vertido en seco consiste básicamente en que el lodo rojo filtrado en los filtros de tambor (el cual contiene aproximadamente un 50% de sólidos) se trata en un reactor, este proceso disminuye la viscosidad de la suspensión y se envía a la balsa de almacenamiento mediante bombeo. Este tipo de lodo rojo se solidifica en unos pocos meses y se puede tratar con maquinaria pesada para su acondicionamiento (excavadoras, apisonadoras, etc.). El tiempo requerido para el secado depende del espesor de las capas depositadas y de la estación del año. Este tiempo viene definido por el tiempo requerido para que la humedad del lodo rojo disminuya hasta el 35%. En cualquier caso, teniendo en cuenta las consideraciones técnicas y medioambientales, el almacenamiento del lodo rojo en seco es un método de almacenamiento más atractivo que el almacenamiento tradicional del lodo rojo en húmedo.

A nivel mundial, en los últimos años se ha acentuado la presión sobre la industria del aluminio para que minimice el impacto ambiental de su actividad, aunque se ha reconocido también que las soluciones deben ser prácticas. Como consecuencia, los gobiernos generalmente aceptan el almacenamiento en balsas y el vertido en seco del lodo rojo como la "mejor tecnología disponible". La legislación y la gestión generalmente se limitan a la prevención de la liberación del álcali contenido en el lodo rojo, al medio ambiente y a la recuperación del lugar una vez clausurado. Sin embargo, en el futuro próximo se prevé un aumento de las políticas de "tasación por residuo" y de "responsabilidad perdurable", las cuales sin duda afectarán al tratamiento y destino final del lodo rojo.

En este sentido, mientras que la mayor parte de los minerales del lodo rojo no son peligrosos para el medioambiente, el material necesita una consideración especial debido a su elevada alcalinidad. La industria de la alúmina ha reconocido la necesidad de desarrollar soluciones económicamente viables para asegurar que los procesos y los productos secundarios generados provoquen un impacto mínimo en el medioambiente, por lo que en los últimos años se han investigado una serie de tratamientos para neutralizar el álcali liberado del lodo rojo, para recuperar el álcali, o para la reutilización del lodo rojo. Algunos de éstos se muestran en la tabla 1.6, aunque se tratarán con detalle más adelante.

Sin embargo, en la práctica, además del uso de agua de mar para disminuir el pH del producto, los procesos químicos no se utilizan generalmente y los esfuerzos tecnológicos se concentran en la mejora del diseño de la zona de almacenamiento (por ejemplo, control del drenaje, estudios de estabilidad de la balsa, almacenamiento en seco, etc.) y en la recuperación de la misma una vez clausurada.

Tabla 1.6 – Aproximaciones posibles para el tratamiento del lodo rojo

Vertido	Neutralización
Vertido al mar	Ácidos minerales
Almacenamiento húmedo en balsas	Gases generados en el almacenamiento
Almacenamiento en seco	Actividad biológica
Usos	Agua de mar
Colorantes en ladrillos	Recuperación del álcali
Aditivo de cemento	Lavado repetido
Construcción de carreteras	Captación de la escorrentía
Reducción a hierro	Adición de cal
Fabricación de acero	
Acumuladores de calor	

Por lo tanto, uno de los aspectos más importantes del lodo rojo, desde el punto de vista de su poder contaminante, es su elevado contenido en sodio. El sodio en el lodo rojo puede encontrarse en varias formas, como Na de cambio, álcali sobrante del proceso de digestión y en forma de aluminosilicatos sódicos, incluyendo sodalitas, las cuales están relacionadas estructuralmente con las zeolitas, y que son materiales con una gran capacidad de intercambio iónico. Como veremos más adelante, muchas de las propiedades del lodo rojo importantes para la presente investigación se relacionan con la presencia de estos materiales de tipo zeolítico, los cuales le confieren unas propiedades características. Como consecuencia de la elevada capacidad de intercambio iónico, el sodio presente en las sodalitas puede ser liberado a la solución intersticial del lodo rojo, pudiendo migrar, liberándose sodio de manera continuada durante largos períodos. En general, las consecuencias de la presencia de altas concentraciones de sodio en el lodo rojo son las siguientes:

1. Desecación del lodo rojo: el sodio es un catión pequeño que atrae moléculas de agua mediante fuerzas iónicas. El sodio también tiende a adsorberse en las superficies, dificultando la desecación física. La presencia de sodio también aumenta la conductividad eléctrica del agua e inhibe la posibilidad de electro-desecación del lodo rojo.

2. Manejo y almacenamiento: el sodio afecta a las propiedades reológicas del lodo rojo, dificultando su manejo y almacenamiento.
3. Escorrentía superficial: la liberación lenta y sostenida de sodio del lodo rojo se traduce en que la escorrentía superficial puede ser extremadamente alcalina (normalmente pH ~12) durante varios años después de su vertido. Esto obliga a un estrecho control y monitorización del agua de escorrentía durante largos períodos.
4. Contaminación del agua subterránea: la percolación lenta del agua a través del lodo rojo genera una disolución alcalina que puede contaminar las aguas subterráneas. El diseño de las balsas y la vigilancia son puntos críticos para evitar esto.
5. Recuperación tras la clausura: la alcalinidad del lodo rojo impide la penetración de las raíces durante la revegetación y por lo tanto hace necesaria la creación de una cubierta de suelo para permitir el crecimiento de las plantas.
6. Utilización del lodo rojo: la presencia de sodio en el lodo rojo frecuentemente es el mayor obstáculo para reutilizar el material, por ejemplo como material de construcción o para recuperar los metales valiosos contenidos en él.

La alcalinidad del lodo rojo causa dificultades no únicamente en las opciones de manejo y vertido sino que también se debe ver como una pérdida de sosa cáustica en el proceso de producción. La alcalinidad aportada por el licor de digestión puede recuperarse mediante una separación previa adecuada y reciclando el licor alcalino. Parte de la alcalinidad asociada con los sólidos de lodo rojo puede recuperarse mediante interacción química entre los sólidos y el licor durante el almacenamiento (Thornber y Hughes, 1992).

La cantidad de sosa cáustica que se consume en la producción de cada tonelada de alúmina es fundamental desde el punto de vista de los costes de producción. La mayor parte de este producto cáustico finalmente va a formar parte del residuo. Si los residuos se utilizan en actividades agrícolas u otros usos, generalmente se requiere alguna forma de neutralización del residuo. Esto conlleva unos gastos adicionales derivados de los productos requeridos para lograr la neutralización, por ejemplo ácidos minerales o resinas de intercambio. Desde el punto de vista de su utilización en la retención de cationes metálicos la presencia de álcali puede llegar incluso a potenciar la retención por precipitación de los mismos sobre las superficies del lodo rojo.

Hemos visto que la presencia de álcali en cantidades elevadas en el lodo rojo dificulta tanto su reutilización, principalmente en materiales de construcción, como la revegetación directa de las balsas de almacenamiento. Este último aspecto es quizás el aspecto relacionado con el lodo rojo en el que más esfuerzos científicos se han realizado, debido a la necesidad imperiosa de recuperar las áreas de vertido del lodo rojo una vez clausuradas, por lo que una perspectiva global del lodo rojo sin considerar este punto sería incompleta. Para el almacenamiento de lodo rojo se requieren grandes extensiones de terreno, las cuales se encuentran desprovistas de vegetación y sometidas a la erosión eólica e hídrica, lo cual supone un gran riesgo para los medios naturales próximos. Se ha demostrado que la revegetación de las grandes áreas de terreno utilizadas para el almacenamiento del lodo rojo es una tarea difícil principalmente por su alta alcalinidad, salinidad, elevado contenido en Na y Al, bajo contenido en nutrientes y baja permeabilidad (Barrow, 1982; Fuller *et al*., 1982; Ward, 1983; Ho *et al*., 1985; Fuller y Richardson, 1986; Wong y Ho, 1988).

Los residuos sólidos del proceso Bayer generalmente están constituidos por dos fracciones, la fracción gruesa (>150 μm), conocida como *arena roja* y la fracción fina (<150 μm), que es el *lodo rojo*. La fracción gruesa presenta una permeabilidad elevada y el sodio ocluido puede lavarse fácilmente. Meecham y Bell (1977a, b) revegetaron con éxito arena roja utilizando una enmienda de 7% $FeSO_4$ y lavado. Barrow (1992), en un experimento de invernadero demostró que la enmienda de residuos de bauxita (lodos y arenas) con yeso, además del aporte de nutrientes y agua, permite el desarrollo de una cubierta vegetal. Sin embargo, la revegetación directa del lodo rojo es más difícil. Wong y Ho (1992) realizaron experimentos en invernadero utilizando yeso y lodo de depuradora como enmiendas. Sus resultados experimentales mostraron que la revegetación directa del lodo rojo es posible mediante la adición de estas enmiendas. La adición de yeso reduce el pH del lodo rojo a valores próximos a 8,5 y provoca la liberación de Na. Esta disminución del pH también redujo la biodisponibilidad del aluminio del lodo.

El yeso se usa frecuentemente como enmienda para la recuperación de suelos alcalinos y sódicos debido a su bajo coste y abundancia. Mediante la precipitación de CO_3^{2-} en forma de $CaCO_3$, la disolución del yeso puede disminuir el pH del suelo a niveles similares a los de suelos calcáreos (Hofstede y Ho, 1991). El pH teórico de un suelo tamponado con carbonato de calcio en equilibrio con la presión de CO_2 atmosférica es aproximadamente de 8,3. Es más, el Ca^{2+} disuelto del yeso aumenta la

concentración electrolítica de la solución del suelo y el intercambio iónico con sodio de los sitios de intercambio. La sustitución de sodio de los sitios de intercambio ejerce un efecto permanente en la disminución del estado sódico del residuo. Este hecho disminuirá el ESP del residuo y aumentará la velocidad de infiltración del agua. Además, la reducción de la alcalinidad del residuo es importante para la estabilidad de la materia orgánica mezclada con el lodo rojo, puesto que una alcalinidad elevada disminuye la estabilidad de la materia orgánica mediante oxidación y por lo tanto aumenta la disolución y el lavado de la misma. Este efecto puede tener consecuencias en el lavado de metales que hayan formado complejos estables con la materia orgánica (Hofstede y Ho, 1991).

El lodo de depuradora por otra parte disminuye la biodisponibilidad del sodio, mejora la permeabilidad y proporciona un medio para la germinación de las semillas, actuando también como fuente de nutrientes para las plantas. El proceso final recomendado por estos autores (Hofstede y Ho, 1991) incorpora una combinación de mezclado, lavado, adición de enmiendas y fertilización. La fertilización suplementaria es importante para mantener un crecimiento suficiente debido a la lenta descomposición del lodo de depuradora.

En cuanto a sus propiedades físicas, la práctica totalidad de los estudios realizados hasta la fecha sobre las propiedades geotécnicas del lodo rojo se dirigen al diseño y desarrollo de sistemas de almacenamiento y de cómo las propiedades físicas del lodo pueden afectar a estos sistemas. Este aspecto no entra en contradicción con la perspectiva ambiental, aunque la perspectiva industrial productiva es sin duda la adoptada predominantemente en los trabajos realizados. Esto significa que otros parámetros físicos no relacionados directamente con el vertido y almacenamiento del residuo no son tratados en profundidad en estos trabajos. En esta dirección se sitúa el estudio realizado por Elias (1992), probablemente el estudio más profundo realizado sobre las propiedades geotécnicas del lodo rojo. Igualmente, ALCOA Australia ha llevado a cabo diversos programas de investigación en sus zonas de almacenamiento de residuos para evaluar la eficacia de las opciones alternativas de vertido de los residuos producidos. El aspecto principal de estas investigaciones fue el estudio de las propiedades físicas y geotécnicas del lodo rojo, incluyendo distribución del tamaño de partícula, densidad, resistencia al corte y permeabilidad, propiedades que afectan al volumen de almacenamiento, altura y pendiente de los depósitos, y a las características de infiltración, respectivamente. Ahora bien, la singularidad del lodo rojo es patente, lo

cual implica que los resultados obtenidos no son fácilmente extrapolables a lodos rojos producidos en otras zonas del planeta, a partir de la digestión de bauxitas de diversa procedencia y con distinta composición. Por lo tanto, aunque los resultados de estos estudios aportan una información valiosa, esta debe tomarse con cautela, por lo que los estudios a escala local se hacen obligados.

El comportamiento geotécnico de los lodos de residuos mineros es muy diferente del que experimentan suelos naturales de propiedades índice similares (Cancela, 1990). La razón de esto es la angulosidad de las partículas que constituyen los lodos y la eliminación de partículas por el lavado, transporte, etc. La influencia de estas propiedades en el manejo de estos materiales se hace ya patente en su almacenamiento. Así, los mayores problemas se refieren a los materiales más finos, como el caso de los lodos rojos, pues éstos requieren largos períodos de sedimentación y consolidación y, por lo tanto, resulta necesario disponer de grandes extensiones de estanque para la decantación, lo cual conlleva problemas de volumen de almacenamiento, que en algunos casos pueden ser bastante graves.

Típicamente, los residuos de bauxita comprenden aproximadamente un 50% de arena roja y otro 50% de finos (lodo rojo) en peso. De esta distribución se puede concluir *a priori* que el residuo arenoso es un material relativamente permeable, fácil de manejar desde el punto de vista de la ingeniería, mientras que los residuos finos, que generalmente se encuentran en forma de suspensión, son más difíciles de manejar, siendo responsables además de los mayores problemas ambientales. Es de destacar la dificultad de obtener buenos ensayos granulométricos en lodos, por la tendencia de estos a flocular, debido a la presencia de altas concentraciones de sales. Puesto que el tipo de instalación de almacenamiento afecta al comportamiento geotécnico de los lodos rojos, es importante describir brevemente los diferentes tipos de sistemas empleados para el almacenamiento de este residuo. Los tipos de sistemas de vertido y almacenamiento de residuos utilizados por ALCOA son de cuatro tipos (Elias, 1992):

1. Sistemas de vertido en húmedo sin drenaje:

   En los primeros años del vertido de residuos de la bauxita se construyeron sistemas de vertido sobre capas arcillosas para la contención del residuo. Estas zonas tenían típicamente una profundidad de 20 m y en algunos casos se impermeabilizaran con una capa de arcilla de medio metro de espesor, y una capa de arena de aproximadamente 0,8 metros de espesor, para proteger la capa arcillosa en las labores de construcción. El residuo, integrado por las fracciones

fina y gruesa se vertía en forma de suspensión con una densidad de sólidos de aproximadamente del 10-20%, utilizando una única tubería de vertido. La fracción gruesa del residuo, al sedimentar rápidamente, forma grandes depósitos arenosos en el perímetro del lugar de vertido; la fracción fina se acumula en el centro de la balsa formando depósitos espesos de residuo fino con poco contenido en material arenoso. Después de que este tipo de zonas de almacenamiento funcionaran de esta manera durante un período aproximado de 15 años, se instalaron separadores para dividir las fracciones fina y gruesa del residuo. Esta separación facilitó la utilización de la arena residual para construcción dentro de las zonas de almacenamiento, por ejemplo para la construcción de diques y para cubrir el residuo fino con una capa de arena para facilitar el acceso por la superficie de una zona de residuos que haya alcanzado su capacidad máxima.

2. Sistemas de vertido en húmedo con drenaje subterráneo:

   Las prácticas de vertido en estas instalaciones son similares a la anterior, es decir, descarga inicialmente en conjunto de la fracción fina y gruesa del residuo en forma de suspensión combinada, y posteriormente como suspensiones separadas. La principal diferencia de las instalaciones con drenaje, en comparación a las carentes del mismo, es la instalación de canalizaciones de drenaje construidas entre la capa protectora de arena situada sobre la capa de arcilla.

3. Sistemas de vertido en seco sobre residuo húmedo depositado anteriormente:

   Este tipo de instalaciones se construyeron con la finalidad de aumentar la vida de las zonas de almacenamiento llenas, para lo cual se instalan sistemas de drenaje entre las capas de arena que cubren la superficie del residuo húmedo; además se construyen diques alrededor del perímetro de las zonas de residuos. A continuación, se descarga residuo seco, en capas sucesivas de 1 m de espesor, en la zona de residuos delimitada por los diques perimetrales. Estas capas son aradas para incrementar la evaporación, secándose el residuo más rápidamente, y promoviendo así la formación de grietas que facilitan el drenaje. De esta manera la humedad del residuo seco disminuye, aumentando la resistencia y densidad del mismo. Adicionalmente, dependiendo de la disponibilidad de arena residual, se pueden construir capas de drenaje adicionales entre las capas de residuo seco.

4. Sistemas de vertido en seco con drenaje subterráneo:

En las refinerías de bauxita más modernas se han construido nuevas zonas de vertido y almacenamiento de residuos con diques perimetrales de baja altura y donde el residuo se deposita en seco. Los métodos de vertido en seco son los mismos que los descritos en el apartado anterior.

El residuo húmedo de la bauxita tiene una densidad de partícula de ~3,1 Mg/m^3 (clasificándose como "arcilla de plasticidad elevada (CH)" según el Unified Soil Classification System), un límite líquido de 55-60 % y un índice de plasticidad de 7 a 32 (Elias, 1992). Las propiedades del lodo rojo importantes desde el punto de vista de su almacenamiento son: densidad (maximizando la densidad, se minimiza el volumen requerido para el almacenamiento), permeabilidad (influye en la velocidad de consolidación y también es importante a la hora de establecer la infiltración potencial), resistencia al corte (importante desde el punto de vista de la circulación de maquinaria y de la construcción de estructuras ligeras, una vez que cesan las operaciones de vertido) y consolidación (influye en la velocidad de asentamiento y el tiempo requerido para que la resistencia al corte y la permeabilidad aumenten).

Un aspecto importante, observado en el estudio de Elias (1992), en relación al vertido del residuo es que la densidad seca aumenta con la profundidad del residuo. La información disponible en la bibliografía establece una densidad seca promedio de 0,7 Mg/m^3 (Elias, 1992). Las estimaciones de permeabilidad realizadas a escala de laboratorio en el estudio de Elias (1992) indican una gran variación en el valor de permeabilidad para muestras aparentemente similares, ensayadas en condiciones similares, oscilando los valores determinados para el coeficiente de conductividad hidráulica entre 10^{-10} y 10^{-7} m/s. En cuanto a las propiedades de resistencia al corte y consolidación, los datos de la bibliografía referentes a estudios realizados con aparato triaxial y aparato de corte directo sin drenaje ofrecen un valor de 30-40º para el ángulo de rozamiento efectivo y de 22º para el ángulo de fricción total, respectivamente (Somogyi y Gray, 1977). Estos mismos autores reportan un valor de $10^{-3} - 5 \times 10^{-2}$ cm^2/s para el coeficiente de consolidación (Somogyi y Gray, 1977).

Estas propiedades geotécnicas fueron, en la práctica totalidad de los estudios, realizadas in situ o bien a escala de laboratorio con muestras de lodo rojo muestreadas con la mínima perturbación, y siempre con la finalidad de mantener intactas las propiedades del residuo tal y como se encontraría en la balsa de almacenamiento, lo cual en muchas ocasiones no es posible como ha quedado patente en las variabilidad

observada en estos estudios, por ejemplo para el coeficiente de consolidación (Elias, 1992). Estos estudios no consideran la posibilidad de transformar el residuo por medios mecánicos o químicos, como en el estudio presente, y por tanto las propiedades geotécnicas del lodo rojo referenciadas en estos estudios deben ser consideradas con cautela y no deben emplearse con fines comparativos con los resultados de este estudio, sino como un punto de partida descriptivo de las propiedades del residuo.

4.4.2. El lodo rojo: de residuo a recurso.

Durante los últimos 15 años, las empresas productoras de alúmina han incorporado mejoras en el manejo y almacenamiento del residuo de bauxita que producen, con la finalidad tanto de reducir el impacto ambiental como de reducir costes derivados del manejo del mismo.

Además de la mejora de los sistemas de almacenamiento, control de la contaminación y de las técnicas de vertido, los programas desarrollados por los productores tienen como objetivo el desarrollo de usos alternativos para los residuos de la bauxita. Este interés en la utilización alternativa tiene sus raíces a mediados de los años 70 (Parekh y Goldberger, 1976). En esa época, la reutilización del lodo rojo fue considerada un objetivo casi utópico, y hoy en día mucha gente todavía mantiene esa opinión. Sin embargo, el interés actual por el logro de un desarrollo sostenible, la minimización de los residuos y el reciclaje supone una revisión de los antiguos conceptos, lo cual ha devuelto el lodo rojo a un lugar preferente en relación a la búsqueda y estudio de todas sus posibilidades de reutilización. Algunas de las críticas de estas investigaciones recaen sobre la gran diferencia existente entre los niveles de producción actuales y los mercados potenciales. Sin embargo, si el lodo rojo se considera como un recurso futuro, entonces el material representa un recuso valioso a largo plazo. Se han identificado muchos usos potenciales del lodo rojo (Parekh y Goldberger, 1976), el objetivo de este capítulo es la revisión de los usos descritos hasta la fecha para el lodo rojo, con o sin modificaciones previas.

4.4.2.1. Enmienda de suelos.

Probablemente la propuesta de utilización del lodo rojo más estudiada y puesta en práctica es el empleo del lodo rojo como enmienda de suelos. El primer uso alternativo propuesto al simple almacenamiento para el residuo de la bauxita se remonta

a 1955, en Arkansas (EE.UU), donde el residuo fue propuesto como sustituto de caliza agrícola (Whittaker *et al*., 1955).

El residuo de bauxita se aplicó a dosis similares a la caliza agrícola, entre 1,25 y 15 t/ha, en dos suelos diferentes, observándose mejoras en la productividad superiores a las producidas por adición de caliza agrícola y cal hidratada. El residuo de bauxita utilizado se denominó "lodo marrón", y poseía una gran proporción de CaO, siendo equivalente al 75% de $CaCO_3$ puro. El "lodo marrón" aumentaba el pH del suelo más rápidamente que la caliza de igual finura, y en algunos casos aumentaba el pH incluso más rápidamente que la cal hidratada. El "lodo marrón" era producido mediante un proceso de extracción de alúmina diferente al proceso Bayer, que añadía más $CaCO_3$ que el proceso de extracción de alúmina que da lugar al lodo rojo. Aunque este estudio no puede referirse al lodo rojo, resulta importante, puesto que establece un punto de partida en cuanto a la reutilización del residuo de una industria, la del aluminio, que ya entonces era producido en grandes cantidades.

Más adelante las investigaciones realizadas por el Dr. Barrow en el CSIRO (Australia) suponen un punto de inflexión en los estudios dirigidos a la utilización potencial del lodo rojo. Barrow (1982) mostró que la adición de una mezcla de yeso residual y lodo rojo a suelos arenosos se traducía en una mejora en la retención de agua, lavado de nutrientes y aumento de la productividad de suelos ácidos, relativamente infértiles, de Australia Occidental. El yeso fue utilizado para disminuir la alcalinidad del lodo rojo (pH>10) mediante combinación con el carbonato de sodio del lodo rojo, produciéndose un precipitado de carbonato de calcio (pH 8,5). La reacción química del lodo rojo con el yeso se muestra en la siguiente ecuación:

$$Na_2X + CaSO_4 \rightarrow CaX + Na_2SO_4$$

El Na_2X en el residuo de la bauxita se encuentra principalmente en forma de carbonato. Por lo tanto se forma $CaCO_3$ como producto final de la reacción. Puesto que el carbonato es insoluble, el equilibrio de la reacción se desplaza hacia la derecha. Esto facilita una nueva liberación de sodio del residuo y la eliminación de carbonatos solubles.

En Surinam (Sudamérica), donde no hay depósitos calizos, el lodo rojo fue ensayado como sustituto de la caliza agrícola (Simons, 1983, 1984). Lodo rojo aplicado a una dosis entre 2 y 6 t/ha mejoró la productividad de pastos tropicales, kudzu tropical

y soja, mientras que para *Desmonium* y cacahuete no se observó mejora de la productividad. La alcalinidad del lodo rojo aplicada fue equivalente al 24% de $CaCO_3$ puro.

Vlahos *et al*. (1989) y Summers *et al*. (1987) sugirieron, que por su elevada capacidad de adsorción de aniones y cationes, las mezclas lodo rojo-yeso aumentan la retención de fosfato y micronutrientes, que de otra forma se perderían por lavado. Estos autores investigaron suelos arenosos enmendados con mezclas lodo rojo-yeso a dosis superiores a 2000 t/ha (equivalente a 200 veces la dosis de caliza), observando una mejora de la productividad agrícola, un aumento del 50% en la retención de agua y una disminución del 95% en la pérdida por lavado de fósforo. Sin embargo, la necesidad de dosis tan elevadas y la inviabilidad de los métodos de mezclado y aplicación, no solo desde el punto de vista práctico, sino también económico, hicieron que la aplicación de lodo rojo recibiera poco apoyo y poca aceptación. Casi simultáneamente, investigadores alemanes estudiaron la aplicación de lodo rojo mezclado con sulfato de hierro. La aplicación de esta mezcla a dosis de 10 y 20 t/ha disminuyó la migración subsuperficial de fósforo (Scheffer *et al*., 1986). El análisis del agua de drenaje mostró una disminución en el lavado de fósforo superior al 70% en los cinco años siguientes al tratamiento con 20 t/Ha de lodo rojo. El fósforo que fue retenido en el suelo era fósforo asimilable para las plantas. Los fertilizantes fosfatados permanecían en el horizonte superficial, adsorbidos por los óxidos de hierro del lodo rojo (Scheffer *et al*., 1986).

Posteriormente, un programa piloto desarrollado por el WADA (Western Australia Department of Agriculture), en colaboración con ALCOA Australia, desarrolló una técnica de mezclado en seco y aplicación utilizando equipamiento agrícola estándar, lo cual redujo considerablemente los problemas anteriores, permitiendo lograr tasas de aplicación mucho menores. Se estudiaron dosis entre 10 y 500 t/Ha, observándose que para una dosis de 80 t/ha se obtenía una reducción del 70% en el fósforo lavable, y con dosis tan bajas como 20 t/ha se observaba un incremento del 10% en la materia seca de pastos. Con la utilización de equipamiento y conocimientos locales, los costes asociados a la aplicación de dosis inferiores de lodo rojo pueden llegar a ser todavía mucho menores.

Ensayos realizados por el WADA sugieren que dosis entre 20 y 80 t/ha pueden disminuir el lavado de fósforo por encima del 70%. Incluso la aplicación de dosis más bajas de 5 a 20 t/Ha pueden reducir significativamente la acidez del suelo y mejorar la

productividad agrícola. Así, se han observado incrementos del 20-50% en ensayos realizados en granjas.

El residuo de bauxita para aplicaciones a gran escala se ha comercializado bajo la denominación *Alkaloam*. La utilización de *Alkaloam* para el control de nutrientes ha sido recomendado por la Australian EPA (Environmental Protection Authority), y ha sido aprobada por el Ministerio Australiano de Medioambiente (Rivers, 1999)

En un estudio posterior, Summers *et al*. (2001) estudiaron el efecto de la adición de lodo rojo sobre la efectividad del P, añadido como superfosfato, para aumentar la productividad de *Trifolium subterraneum*, empleando dosis de lodo rojo comprendidas entre 5 y 40 t/Ha, y para dosis de P comprendidas entre 5 y 160 kg P/ha, observando que para el año de aplicación y para el año siguiente a la aplicación del lodo rojo, la producción fue el doble para el suelo tratado con 20 t/ha de lodo rojo comparado con el control sin tratamiento. Las mejoras en la producción fueron mayores para los suelos tratados con lodo rojo que los suelos encalados (2 t/ha $CaCO_3$).

Relacionados con la reutilización del lodo rojo como enmienda de suelos para reducir la pérdida por lavado de fósforo y otros nutrientes, y basándose en la composición química y mineralógica del lodo rojo (principalmente óxidos), se han publicado en los últimos años una serie de estudios dirigidos a la evaluación del material para su utilización en la fijación de metales pesados y metaloides en suelos contaminados. En este sentido, el lodo rojo ha sido investigado en relación a la fijación de metales pesados en sedimentos. Müller y Pluquet (1997) usaron lodo rojo para tratar sedimentos dragados de puerto contaminados con cadmio y cinc, mostrando que el lodo rojo podría reducir la movilidad y disponibilidad de los metales. Lombi *et al*. (2002a) investigaron la eficacia del lodo rojo para fijar metales pesados en dos suelos, uno contaminado por actividades industriales y otro por aplicaciones de lodos de depuradora. El lodo rojo fue comparado en ese estudio con caliza y beringita (un aluminosilicato que ha sido utilizado en procesos de fijación de metales in situ). En ambos suelos, la concentración de metales en el agua de poros del suelo y el flujo de metales a las plantas fueron reducidos marcadamente por las tres enmiendas ensayadas. En este estudio una aplicación del 2% del lodo rojo proporcionó los mismos resultados que la beringita aplicada a una tasa del 5%. El mecanismo de acción común propuesto por estos autores fue el aumento de pH del suelo; sin embargo, en los suelos enmendados con lodo rojo se observó un desplazamiento de la fracción cambiable a la fracción ligada a óxidos de hierro, y se redujo la extractabilidad ácida de los metales.

Los resultados obtenidos por estos autores sugieren que la quimisorción específica, y posiblemente, la difusión de los metales hacia el interior de las partículas oxídicas, podrían ser los mecanismos responsables de la fijación de metales por lodo rojo.

En otro estudio, Lombi *et al*. (2002b) pusieron de manifiesto efectos biológicos positivos tras la adición de lodo rojo en suelos contaminados con metales pesados. En los suelos estudiados por estos autores, la adición de lodo rojo redujo la fitotoxicidad de los metales pesados, mejorando el crecimiento de las plantas y disminuyendo la concentración de metales pesados en las mismas. El lodo rojo también incrementó la biomasa microbiana del suelo significativamente (Lombi *et al*., 2002b). Comparativamente, de nuevo el lodo rojo resultó 2,5 veces más efectivo que la beringita.

La efectividad del lodo rojo para la fijación de metales in situ en suelos contaminados ha sido contrastada en un estudio reciente dirigido a evaluar el efecto del pH y la reacidificación en la movilidad de metales inmovilizados mediante la adición de diferentes enmiendas (Lombi *et al*., 2003). Los resultados de ese estudio muestran que en suelos contaminados con metales pesados, a los que se les añadió para su remediación lodo rojo como enmienda, la movilidad de los metales fue siempre inferior que para los suelos sin lodo rojo, incluso en el supuesto de una reacidificación. Por el contrario, para los suelos corregidos con caliza o beringita, la reacidificación produjo una liberación masiva de los metales del suelo previamente fijados, sugiriendo que la caliza y la beringita presentan un mecanismo de acción probablemente relacionado con el aumento de la adsorción del metal y con la precipitación de hidróxidos y carbonatos del metal al aumentar el pH. En el caso del lodo rojo, una combinación de mecanismos dependientes del pH e independientes del pH (posiblemente difusión sólida o migración en los microporos) puede ser responsable de la fijación de metales observada. Los resultados de este estudio son importantes porque se relacionan directamente con la capacidad potencial del lodo rojo para retener metales pesados y metaloides en grandes cantidades y con un alto grado de irreversibilidad, lo cual constituye uno de los ejes principales sobre los que se articula el presente trabajo.

4.4.2.2. Tratamiento de aguas residuales.

La reutilización del lodo rojo como adsorbente de bajo coste para fósforo fue considerada a mediados de la década de los 70 por Shannon y Verghese (1976) y Siao y Akashi (1977).

Estos estudios demostraron que el lodo rojo, a elevadas dosis, era un buen medio de eliminación de fósforo de aguas residuales domésticas. Sin embargo, se observó que algunas partículas de lodo rojo permanecían en el agua, produciendo turbidez y toxicidad debido a la presencia de aluminio; además, la producción de fangos residuales era prohibitivamente grande a las dosis de lodo rojo empleadas.

Las investigaciones realizadas por Ho *et al*. (1986) sugirieron que una mezcla de lodo rojo, yeso y arena local podría funcionar como medio reactivo de alta permeabilidad y, al mismo tiempo, manteniendo las propiedades adsorbentes del lodo rojo, por lo que este medio sería adecuado para la filtración de aguas residuales.

Igualmente, Weaver y Ritchie (1987) examinaron la eliminación de fósforo de efluentes de una granja de cerdos utilizando lodo rojo como medio reactivo. Ho *et al*. (1991, 1992 a, b) consiguieron eliminar bacterias y virus, disminuir en un 74% el contenido en N (NH_4^+ y NO_3^-), y el contenido en fosfato por encima del 90% en aguas residuales mediante filtración del efluente residual primario a través de mezclas de lodo rojo y suelo arenoso contenidas en columnas plásticas. Asimismo, consiguieron reducciones del 45% y del 94% en el contenido en N (NH_4^+ y NO_3^-) y fosfato, respectivamente, utilizando sistemas permeables reactivos conteniendo mezclas de lodo rojo-arena. Simultáneamente, Namasivayam y Ranganathan (1992) demuestran la efectividad del lodo rojo para la depuración de aguas residuales domésticas.

Estos resultados promovieron que Ecomax Waste Management Systems (Australia) incorporara estas mezclas en el sistema *Ecomax*®, un sistema de depuración "in situ" para efluentes domésticos. Este dispositivo consiste básicamente en un sistema de drenaje de lixiviados rodeado por un medio retentivo de fósforo. El efluente se desplaza por gravedad desde el centro del drenaje hacia el perímetro a través de una mezcla de arena y lodo rojo enmendado con yeso. El efluente primario de una depuradora de aguas residuales fue utilizado para ensayar la eficiencia del sistema, para lo cual se hizo pasar a través de las células *Ecomax*® experimentales simulando diversas aguas residuales de servicio doméstico. La retención de fósforo fue superior al 95% y la eliminación de nitrógeno fue superior al 94% (Ecomax Waste Management Systems, 1991).

La investigación en esta línea continuó con otro sistema desarrollado por Byocicle Australia, donde el efluente tratado con el sistema Biocycle Wastewater Treatment System® fluye a través de un lecho de lodo rojo mezclado con yeso. Los resultados obtenidos para la eliminación de fósforo fueron similares.

Los resultados de estos estudios (centrados principalmente en la eliminación de fósforo), y la atención creciente en relación a la búsqueda de adsorbentes alternativos de bajo coste, incentivaron el interés por el residuo de la bauxita en diferentes partes del mundo, ensayándose la eficacia del lodo rojo no solo para la eliminación de fósforo, sino también de diversos metales pesados y sustancias orgánicas. Así, investigadores turcos en colaboración con la IAEA (International Atomic Energy Agency) y la NATO (North Atlantic Treaty Organization) ensayaron los lodos rojos (lavados, activados por ácido o activados térmicamente) para la retención de radionúclidos (^{137}Cs y ^{90}Sr) en sistemas acuosos, observando que los lodos rojos de bauxita se comportan como adsorbentes de tipo óxidos-hidratados con capacidad para adsorber estos radionúclidos de manera específica. También observaron que el pretratamiento ácido o térmico aumentaba la eficacia para la retención de ^{137}Cs pero por el contrario, el tratamiento térmico empeoraba la retención de ^{90}Sr, como consecuencia del deterioro de los grupos superficiales –SOH, importantes para la adsorción por intercambio iónico de ^{90}Sr. Como conclusión, los lodos rojos fueron propuestos por estos investigadores como materiales susceptibles de ser utilizados en la construcción de "barreras naturales" alrededor de puntos de enterramiento a baja profundidad de residuos radioactivos de baja actividad (Apak, 1991; Apak *et al*., 1995).

El lodo rojo también posee propiedades adsorbentes de substancias orgánicas, aspecto que puede ser aprovechado para la depuración de aguas residuales de la industria textil, ricas en organoclorados (Gupta *et al*., 2004) y tintes (Namasivayam y Thamareiselvi, 1995; Namasivayam y Arasi, 1997; Arias *et al*., 1999; Wang *et al*., 2005). El mecanismo principal de retención de estos compuestos es principalmente por intercambio iónico.

Además de la utilización del lodo rojo para la retención de radioisótopos, a finales de la década de los 90 fueron numerosos los trabajos que profundizaron en la retención por adsorción de diversos cationes metálicos tóxicos en diferentes medios acuosos. Apak *et al*. (1998 a, b) estudiaron la retención de cobre(II), plomo(II) y cadmio(II) por lodo rojo de bauxita, mostrando que este material poseía una gran capacidad de retención de estos cationes metálicos y con una secuencia de afinidad por los mismos de acuerdo con el orden de solubilidad de los correspondientes hidróxidos metálicos (Cu>Pb≥Cd). También observaron que estos metales eran retenidos por el lodo rojo de manera esencialmente irreversible, de manera que no se liberaban incluso en disoluciones tamponadas de ácido carbónico o bicarbonato. Como destino final, estos

autores proponen una etapa de solidificación previa al vertido seguro de los residuos cargados de metal tóxico.

En esta misma línea, López *et al*. (1998) estudiaron las propiedades adsorbentes del lodo rojo desde el punto de vista de su potencial aplicación para la depuración de aguas residuales. Este estudio integraba las dos tendencias de aplicación en cuanto al tratamiento de efluentes propuestas hasta la fecha, por un lado la utilización del lodo rojo para la retención de fósforo y nitrógeno, y por otro la retención de metales pesados (Cu(II), Zn(II), Ni(II) y Cd(II)). En este estudio se emplearon mezclas de lodo rojo y $CaSO_4$ en forma de agregados. La agregación fue utilizada como medio para incrementar la permeabilidad del medio reactivo y así posibilitar el flujo del agua a su través. El lodo rojo fue ensayado en experimentos de flujo continuo empleando un efluente secundario de una estación depuradora de aguas residuales. La secuencia de purificación observada en este trabajo fue P (100%) = Ni (100%) > Cu (68%) > Zn (56%) > NH_4^+ (18 %) > NO_3^- (2,5%). Los resultados de este trabajo sugirieron que, después de un pretratamiento para neutralizar los componentes alcalinos y permitir la formación de agregados, el lodo rojo es un material adecuado para su utilización como medio filtrante para el tratamiento de aguas residuales, en particular las aguas cuyos contaminantes principales sean el fósforo o los metales pesados.

Akay *et al*. (1998) utilizaron lodo rojo como adsorbente para la retención de fósforo en medios acuosos empleando un proceso de microfiltración. En estudio, bajo ciertas condiciones de operación, los porcentajes de depuración observados fueron máximos (100%), especialmente a pH 5,2, observándose que el ión fosfato actuaba como coagulante para las partículas de lodo rojo.

La utilización de lodo rojo para la retención de metales en aguas residuales y efluentes industriales se extendió a los metales y metaloides que en medio acuoso se encuentran en forma aniónica. Pradhan *et al*. (1999) investigaron la adsorción de cromo hexavalente por lodo rojo activado como posible alternativa a los métodos convencionales de eliminación de este metal. Los resultados obtenidos en estos trabajos mostraron que la adsorción de cromo hexavalente por lodo rojo es un fenómeno superficial, dependiente del pH, y que el proceso puede ser caracterizado empleando el modelo de Langmuir. Estos autores estudiaron también el efecto de diferentes iones competitivos (nitrato, sulfato y fosfato), observando que la presencia de otros iones en la disolución afectaba a la adsorción de Cr(VI) por lodo rojo. Así, si bien los nitratos afectaron poco al proceso, aniones como el sulfato y fosfato ejercen efectos importantes

debido a la mayor selectividad de la superficie del lodo rojo por esos aniones. Los estudios de adsorción fueron extendidos a los efluentes de las industrias del dicromato de sodio y del sulfato básico de cromo, los cuales contienen altas concentraciones de Cr(VI). En todos los casos el porcentaje de adsorción obtenido fue superior al 90%. Por todo esto, el lodo rojo activado fue propuesto como un adsorbente alternativo excelente para la eliminación de cromo hexavalente en medios acuosos.

Altundoğan *et al*. (2000) estudiaron la adsorción de arsénico (III) y arsénico (V) por lodo rojo. Sus resultados sugirieron que el lodo rojo puede ser utilizado en la eliminación de arsénico de aguas residuales, destacando el bajo coste estimado del proceso en comparación con la utilización de adsorbentes comerciales. La capacidad de adsorción de arsénico del lodo rojo empleado en ese estudio fue incrementada mediante la activación térmica del lodo rojo. Por otra parte, estos autores propusieron la utilización de la fase líquida del lodo rojo, que se comporta como una disolución alcalina de aluminato, para la eliminación de arsénico mediante coagulación. Además, el lodo rojo conteniendo arsénico adsorbido podría ser reutilizado en algunos procesos metalúrgicos recomendados de reutilización de lodo rojo, como es utilizar el lodo rojo como mena de hierro (Sigmond *et al*., 1979). Posteriormente, Altundonğan *et al*. (2002) mostraron que la activación ácida del lodo rojo incrementaba en mayor medida la adsorción de ambas formas de arsénico (III y V), como consecuencia de la eliminación de los compuestos de tipo sodalita. Los porcentajes de eliminación obtenidos por estos autores fueron del 96,52% para el arsénico (V) y del 87,54% para el arsénico (III). Aún asumiendo el coste derivado del tratamiento de activación ácido del lodo rojo, éste resulta un producto económicamente más ventajoso que otros adsorbentes comerciales, como por ejemplo el carbón activo o la alúmina activada, con la posibilidad de reducir los costes mediante la reutilización de la disolución residual generada en el tratamiento ácido del lodo rojo como coagulante de arsénico debido a su alto contenido en aluminio (Altundonğan *et al*., 2002).

Para evaluar el efecto de los ligandos orgánicos en la adsorción de metales pesados por lodo rojo, Güçlü y Apak (2000) estudiaron la adsorción de Cu(II), Cd(II) y Pb(II) por lodo rojo en disoluciones mixtas EDTA-metal. El EDTA fue utilizado en ese estudio como ligando representativo, debido a su frecuente utilización como agente quelante antropogénico y a su abundancia en aguas naturales. El modelo desarrollado en este estudio permitió profundizar en el conocimiento del tipo de interacciones establecidas entre los cationes metálicos y la superficie del lodo rojo, aspecto muy

importante con vistas a la utilización efectiva del residuo en la retención de metales pesados en medios acuosos residuales (ricos en ligandos complejantes). Las principales observaciones de este trabajo fueron: (i) la formación de complejos superficiales de tipo covalente por adsorción del catión metálico M^{2+} con liberación de H^{+} de la superficie del lodo rojo, lo cual supone un aumento de la adsorción con el aumento del pH; (ii) la formación de un complejo superficial de tipo electrostático, por adsorción del metal complejado por el EDTA (complejo ML^{-2}) a la superficie cargada positivamente (protonada) del adsorbente (lodo rojo); (iii) los grupos carboxílicos libres del ligando quelante (EDTA), así como los sitios libres del complejo tetra- o pentacoordinado metal-EDTA, pueden interaccionar parcialmente con la superficie del adsorbente mediante enlace de hidrógeno, introduciendo de esta manera un componente covalente a la adsorción de esfera externa de los complejos Metal-EDTA. Las conclusiones de este estudio son importantes pues ponen de manifiesto la existencia de interacciones del lodo rojo no solo con el metal libre, sino también complejado con ligandos naturales, y mediante interacciones con carácter parcialmente covalente, es decir, fuertes, lo cual es deseable desde el punto de vista del tratamiento de efluentes.

Gupta *et al*. (2001) emplearon lodo rojo modificado por tratamiento con peróxido de hidrógeno y posterior activación térmica a 500 ºC para la adsorción de Cr(VI) y Pb(II) en disoluciones acuosas, en ausencia y en presencia de surfactantes y otros iones metálicos. La eficiencia del lodo rojo para la retención de Pb(II) y Cr(VI) se redujo un 9,88% y un 4,16%, respectivamente, en presencia de manoxonol 1B (un surfactante aniónico). En presencia de cetiltrimetilbromuro de amonio (un surfactante catiónico), la reducción en la adsorción fue del 6,67% y del 1,85% para Pb(II) y Cr(VI), respectivamente.

En un estudio posterior, este mismo material, lodo rojo modificado por tratamiento con peróxido de hidrógeno y activación a 500 ºC, ha sido ensayado para la retención de Cd(II) y Zn(II) en medios acuosos, observándose que la eliminación de estos dos cationes metálicos fue casi completa a bajas concentraciones, mientras que para concentraciones altas la eficiencia del proceso fue del 60-65% para un pH óptimo de 4,0 y 5,0, respectivamente. El lodo rojo utilizado en este estudio fue regenerado mediante tratamiento con HNO_3 1% sin detrimento de las propiedades adsorbentes, lo cual demuestra la resistencia química del material (Gupta y Sharma, 2002).

El lodo rojo también ha sido estudiado como material integrante de "barreras activas" para la descontaminación de drenajes de mina (Zoumis *et al*., 2000). En este

estudio el lodo rojo fue comparado con otros materiales de bajo coste (cenizas volantes, bentonita, zeolitas, etc.) para la retención de Zn, Cd, Ni y Mn, encontrándose que el lodo rojo, junto con las cenizas volantes, fue el material más efectivo para la retención de esos metales pesados.

Más recientemente, una serie de estudios (Genç y Tjell, 2003, Genç *et al*., 2003, Genç-Fuhrman, 2004; Genç-Fuhrman *et al*., 2004 a, b; Genç-Fuhrman *et al*., 2005) han evaluado la adsorción de arsénico por un producto derivado del lodo rojo, Bauxsol™, que consiste básicamente en lodo rojo neutralizado con agua de mar (McConchie *et al*., 1999). En estos estudios se ensayó la utilización de Bauxsol™ para la adsorción de arsénico y diferentes variables que pueden afectar al proceso, como el pH, la cinética de adsorción y la presencia de iones HCO_3^-, Cl^- y Ca^{2+}, además de diferentes métodos (activación ácida y/o térmica) dirigidos a incrementar la capacidad de adsorción del material y la evaluación de arenas recubiertas con Bauxsol™. En general, el Bauxsol™ fue efectivo para la adsorción de As(V) y As(III), y la activación combinada ácida y térmica aumentó significativamente la capacidad de adsorción del material.

En resumen, estos estudios ponen de manifiesto la capacidad del lodo rojo para retener, predominantemente mediante interacciones de tipo específico, un amplio espectro de contaminantes diversos, inorgánicos y orgánicos, y en presencia de sustancias complejantes, como las que se encuentran en los efluentes industriales. La resistencia química del material es también un aspecto a destacar, puesto que ha sido demostrada la regeneración del lodo rojo empleando bases o ácidos.

4.4.2.3. Pigmentos.

El lodo rojo contiene óxidos de hierro, como consecuencia se ha examinado la posibilidad de producir pigmentos basados en óxidos de hierro, incorporando lodo rojo, para su utilización en la industria de la construcción y del cemento.

Los óxidos de hierro naturales adecuados para su uso en pigmentos no son tan abundantes como podría parecer a la vista de las reservas de hierro existentes. Así por ejemplo, Australia importa prácticamente todo los pigmentos de óxidos de hierro usados en la industria de la construcción (14.000 t/año), con un coste significativo. El residuo de la bauxita podría proporcionar una fuente de pigmentos más ventajosa en comparación con los pigmentos naturales, pero no tan económica como los pigmentos sintéticos. ALCOA, en asociación con la compañía R&M Shaccklefordd, ha construido una planta piloto en Kwinana (Australia Occidental), la cual produce muestras de

pigmentos para estudios de mercado. Si el pigmento es aceptado por el mercado, se construirá una planta de producción a gran escala.

4.4.2.4. Cerámica.

Una opción muy atractiva de utilización del lodo rojo es su uso en la industria cerámica pesada de los materiales de construcción, la cual requiere grandes tonelajes de materias primas. En esta dirección se han orientado diversos estudios tecnológicos (U.S. Bureau of Mines, 1968; Tauber *et al*., 1971; Knight *et al*., 1986).

Las investigaciones realizadas por el CSIRO australiano concluyeron que el lodo rojo podría ser utilizado como sustituto de las arcillas para la fabricación de ladrillos, azulejos, tuberías y otros productos cerámicos. Brown y Beretka (1982) encontraron que mezclas conteniendo más de un 80% de lodo rojo podrían utilizarse como sustitutos efectivos de arcillas. Moya *et al*. (1987) estudiaron el comportamiento cerámico de mezclas de lodo rojo, de la factoría de Alúmina Española S.A. (actualmente ALCOA Europe) de San Ciprián (Lugo, España), con arcillas (tres gallegas y una valenciana), con vistas a la obtención de diversos productos, tales como ladrillos o piezas de gres, observando que la refractariedad de los lodos rojos estaba asegurada hasta los 1200 ºC, lo cual abría la puerta a una gran posibilidad de aplicaciones industriales. Amat di San Filipo y Usai (1988) estudiaron el lodo rojo para la producción de materiales arcillosos vitrificados, encontrando que el lodo rojo sin aditivos vitrifica únicamente a temperaturas superiores a los 1200 ºC; sin embargo, a una temperatura de 1120 ºC la mezcla de lodo rojo y roca *Paringianu* (un aluminosilicato natural que contiene como fases mineralógicas tridimita, sanidina, plagioclasa y andesita) produce un cuerpo cerámico vitrificado, el cual, comparado con los productos arcillosos del mercado, consume poca energía en la cocción.

A principios de los años 80, ALCOA examinó la posibilidad de utilizar el lodo rojo en la fabricación de ladrillos. Se realizaron ensayos, y los ladrillos producidos fueron utilizados en una serie de proyectos de demostración. Sin embargo, debido principalmente a la abundancia de materias primas convencionales en las proximidades de las fábricas de ladrillos, y a la preocupación debido a la presencia de elementos radiactivos detectados en los lodos rojos (consecuencia de los elementos presentes de manera natural en la bauxita), se decidió no producir ladrillos de lodo rojo. En el futuro, cuando la abundancia de las materias primas naturales se reduzca, el lodo rojo pueda llegar a ser una opción atractiva.

Más recientemente, los lodos rojos de bauxita han sido estudiados para su utilización a escala industrial en la fabricación de ladrillos densos acumuladores de calor (Pérez, 1999). Los estudios experimentales realizados en el Instituto de Cerámica de Galicia, dirigidos al establecimiento y optimización de los parámetros operativos del proceso industrial de la fabricación de estos ladrillos, condujeron finalmente al desarrollo de una patente para la utilización de lodo rojo en la fabricación de ladrillos acumuladores de calor. En el año 1997, INDEBAR (Investigación y Desarrollo de Barros Rojos) adquirió los derechos de explotación de la patente para la producción a escala industrial de los acumuladores de calor con lodo rojo de bauxita. La cantidad máxima de lodo rojo reciclada por esta actividad sería de 20 toneladas diarias. El producto obtenido posee unas propiedades térmicas que lo convierten en un material con posibilidades de mercado importantes, sobre todo por su bajo coste en comparación con la mayor parte de los productos comerciales existentes actualmente en el mercado.

4.4.2.5. Plásticos.

Muchos plásticos contienen materiales de relleno que deben ser molidos finamente y que deben ser químicamente inertes. El lodo rojo ha sido propuesto como relleno para el reforzamiento de polímeros. Las investigaciones realizadas en Taiwán en los años 70 estudiaron el lodo rojo como un relleno de PVC, encontrando que mejoraba la resistencia a la luz ultravioleta y las propiedades químicas del material. El plástico se produce actualmente en Taiwán e India bajo licencia, y se utiliza en diversas aplicaciones de plástico rígido o flexible. Este material ha mostrado un comportamiento excelente en la contención de efluentes de granjas de cerdos y en aplicaciones de producción de metano (Glenister *et al*., 1992). Park *et al*. (2002) han utilizado lodo rojo modificado químicamente con ácido fosfórico para la preparación de nanocompuestos lodo rojo-epoxi, encontrando que el tratamiento con ácido fosfórico del lodo rojo mejoraba la adhesión interfacial entre la matriz del polímero y el material de relleno, lo cual supone una mejora en las propiedades del polímero compuesto, como por ejemplo su resistencia y rigidez. En un estudio posterior, estos autores ensayaron el lodo rojo como componente inorgánico de plásticos y el efecto de diversos tratamientos químicos de las superficies del lodo rojo sobre la estabilidad térmica y las propiedades mecánicas de diversos polímeros (Park y Jun, 2005).

4.4.2.5. Relleno de carreteras.

En el año 1984 se realizaron investigaciones y ensayos prácticos para la utilización del lodo rojo como material de base en la construcción de carreteras. Los resultados de estos estudios no arrojaron conclusiones destacables, pero los incentivos económicos para la búsqueda de un material estabilizador de bases de carreteras han aumentado en los últimos años (Glenister *et al*., 1992).

4.4.2.6. Recuperación de metales.

Puesto que el lodo rojo contiene cantidades importantes de metales valiosos, la recuperación de estos metales ha sido estudiada empleando diversas tecnologías (Çengeloğlu, 1991). Çengeloğlu *et al*., (2001) han demostrado que la recuperación de metales, concretamente Al(III), Fe(III), Na(I) y Ti(IV), a partir de disoluciones ácidas de lodo rojo es viable empleando diálisis Donnan (un proceso de equilibrio basado en membranas).

A lo largo de este apartado hemos visto diversos usos alternativos al simple almacenamiento del residuo. La investigación continúa en las diferentes áreas, lo cual puede hacer que en el futuro una gran parte del residuo se beneficie de usos alternativos. Después de varios años de investigación en el campo de las propiedades de retención de nutrientes, algunos proyectos han alcanzado la fase de comercialización, en concreto la aplicación de lodo rojo en suelos arenosos australianos conlleva la utilización de grandes cantidades del residuo. El desarrollo de pigmentos, materiales cerámicos, plásticos y asfalto han alcanzado la fase de estudio piloto, si bien se requieren nuevas investigaciones para determinar completamente el potencial del material.

En cualquier caso, cualquiera de todas las opciones de utilización del lodo rojo está muy lejos de ser capaz de absorber siquiera una mínima parte de la cantidad de lodo rojo generada por la industria del aluminio, por lo que el desarrollo de nuevas posibilidades de utilización, sobre todo aquellas que requieran un pretratamiento mínimo del residuo y que consuman grandes cantidades del mismo, debe ser contemplada por la sociedad y por la industria del sector.

4.4.3. La refinería de ALCOA Europa de San Cibrao.

Los lodos rojos estudiados en el presente trabajo de investigación proceden de la factoría de ALCOA Europa de San Cibrao, situada en la costa norte de la provincia de Lugo. Puesto que las propiedades del lodo rojo vienen marcadamente influenciadas por el tipo de bauxita utilizada para la obtención de alúmina y de los métodos de extracción

de alúmina y de almacenamiento del residuo, el conocimiento del funcionamiento de la refinería productora de los lodos rojos de este estudio ofrece una información importante. En este apartado se realiza una breve descripción del funcionamiento de esta factoría, incluyendo los métodos empleados en ella para la obtención de alúmina, y del sistema de vertido y almacenamiento de los residuos generados.

En la planta de alúmina de San Cibrao se transforma la bauxita (la materia prima del aluminio) en alúmina, mediante el proceso Bayer. La bauxita utilizada en esta refinería procede de la mina de Boké (Guinea Ecuatorial). La bauxita de Boké presenta un alto contenido de alúmina extraíble, y es una bauxita del tipo mezcla gibbsítica/boehmítica En esta refinería se procesan anualmente unos 2 millones de toneladas de bauxita, de las que se extrae un millón de toneladas de alúmina, produciéndose un millón de toneladas de residuos, de los cuales el 40% es lodo rojo y arena y el 60% restante es agua. La producción diaria de lodo rojo en la refinería de San Cibrao asciende a ~1000 Tm/día, en peso seco, representando uno de los principales residuos industriales de Galicia. En la figura 1.4 se muestra la producción anual de hidrato de alúmina y lodo rojo en la factoría de San Cibrao desde el año 1980. Como se puede apreciar, la producción, tanto de alúmina como de lodo rojo, ha aumentado significativamente en dos décadas.

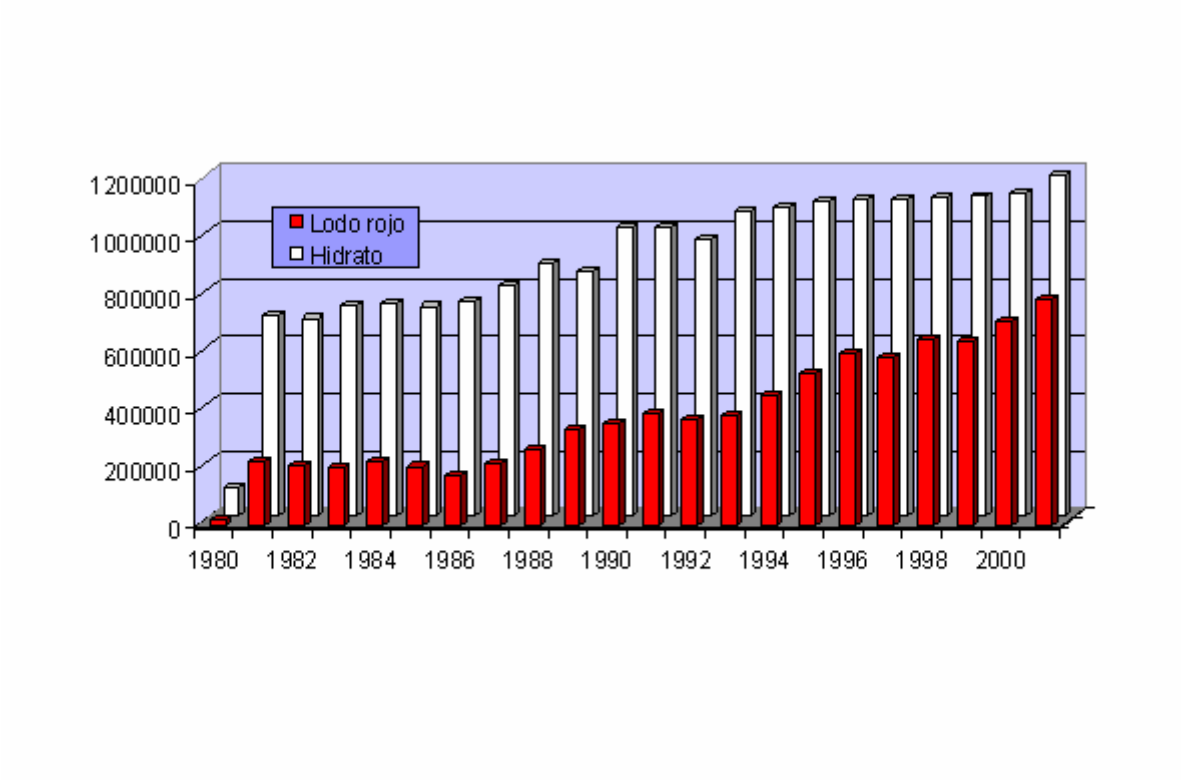


Figura 1.4 – Producción de alúmina y lodo rojo en la factoría ALCOA-San Cibrao

El proceso de extracción de alúmina utilizado en esta refinería es el proceso Bayer. La bauxita importada, conteniendo aproximadamente un 50% de alúmina trihidratada, es reducida al tamaño de 1 mm aproximadamente, utilizando una machacadora de martillos y después unos molinos de barras y bolas. El material pulverizado se mezcla con "licor pobre caliente" para formar una pulpa que se somete a una molienda más fina en húmedo. La pulpa de bauxita, conteniendo un 50-55% de sólidos se bombea desde los molinos a una serie de cuatro tanques, cada uno de ellos provisto de un agitador. La pulpa que entra en los tanques se calienta mediante vapor a 93 ºC, de modo que pueda tener lugar la disolución de los minerales arcillosos que contengan sílice y su posterior reprecipitación en forma de DSP (también denominada Sodalita Bayer). El tiempo de residencia de la pulpa en el área de almacenamiento s de aproximadamente 20 horas.

La alúmina contenida en la bauxita es extraída por digestión de la pulpa con licor pobre precalentado, en tres digestores verticales provistos de agitador, a una temperatura de 250 ºC y a una presión de 44 kg/cm^2. El tiempo de permanencia de la pulpa de bauxita en los digestores es de 30 minutos. Durante este proceso, los óxidos hidratados de alúmina contenidos en la pulpa de bauxita se disuelven en el licor pobre caliente, quedando las impurezas en la fase sólida. La pulpa digerida sale de los digestores y pasa por una serie de tanques desvaporizadores, en los que la presión se va reduciendo. El vapor generado en los tanques desvaporizadores se aprovecha mediante unos intercambiadores de calor para calentar el licor cáustico pobre, que se utilizará posteriormente en la digestión de nueva bauxita. Por último, la pulpa de bauxita digerida, procedente de los digestores, adquiere la presión atmosférica y una temperatura de 107 ºC en el tanque desvaporizador.

La pulpa digerida desvaporizada se bombea a través de unos separadores de arena hasta dos decantadores. En estos decantadores, las impurezas sólidas de la bauxita son separadas del "licor rojo", que rebosa en los tanques. Los sólidos pasan a través de una cadena de cuatro lavadores-espesadores, donde son lavados a contracorriente con agua. Después del lavado, el barro se bombea a una serie de filtros de vacío donde vuelve a ser lavado, para enviarlo posteriormente a su lugar de almacenamiento. Para favorecer la sedimentación de los residuos sólidos se añade un floculante. El licor clarificado que rebosa de los decantadores se vuelve a filtrar, eliminándose los últimos vestigios de sólidos, a través de unos filtros de lecho de arena, pasando después a los tanques vaporizadores al vacío, donde se reduce gradualmente su temperatura con la

producción de vapor consiguiente. Este vapor se hace pasar por un intercambiador de calor, calentando el licor pobre que procedente de la etapa de precipitación, se destina de nuevo a la digestión de bauxita. El licor rico en alúmina, a una temperatura de 77 ºC, se envía a la sección de precipitación.

La sección de precipitación consta de dos cadenas de quince tanques, provistos de agitadores. La precipitación del licor rico se realiza en forma continua, después de sembrar el licor con germen de hidrato fino, de forma que se obtengan partículas de mayor tamaño. El tiempo de permanencia del producto en los precipitadores es de aproximadamente 50 horas. Una vez que se ha provocado la precipitación del licor rico se obtiene un producto sólido, hidrato de alúmina, que se clasifica en tres partes en función de su tamaño: (i) hidrato grueso, que se separa en el clasificador primario y que constituye el producto final, (ii) hidrato menos grueso, que se separa en el clasificador secundario y que se vuelve a utilizar como germen de siembra gruesa, y (iii) hidrato fino, separado en el clasificador terciario, y que se utiliza como germen de siembra fina.

El hidrato grueso, después de ser lavado, pasa a la sección de calcinación para su tratamiento final. En esta etapa, el hidrato grueso se pasa a unos calcinadores de lecho fluido, donde se calcina a una temperatura de 1100 ºC. El producto resultante, óxido de aluminio o alúmina, es un polvo blanco parecido a la sal, denominada alúmina calcinada. El producto final se almacena en una serie de silos.

En la factoría de ALCOA Europe de San Cibrao también se produce aluminio primario mediante el proceso electrolítico Hall-Héroult. La alumina calcinada es reducida a metal aluminio en cubas electrolíticas conectadas eléctricamente en serie y con una intensidad de 140.000 A. El cátodo recubre, junto con el refractario, el cajón de hierro de la cuba y contiene el electrolito a una temperatura próxima a los 1000 ºC. Suspendido encima del electrolito está el ánodo, fabricado de cock de petróleo y brea de hulla. Como se ha explicado anteriormente, cuando la corriente eléctrica continua circula se produce la electrolisis de la alúmina calcinada disuelta, de modo que en el cátodo se deposita el aluminio metal y en el ánodo de produce dióxido de carbono. El electrolito utilizado contiene criolita y fluoruro de aluminio. Una parte del fluoruro y de la criolita se descompone, liberándose gas flúor, que se capta haciéndolo reaccionar con la alúmina, produciéndose alúmina fluorada.

El aluminio metal es extraído periódicamente de la cuba electrolítica y se transfiere a unos hornos en los cuales se alea con otros metales. Una vez que la calidad del aluminio ha sido controlada, se solidifica en moldes (mesas de colada, lingoteras),

mediante enfriamiento con agua o aire. En la figura 1.5 se muestra una foto aérea de la factoría de producción de aluminio de San Cibrao (inferior derecha), junto con la balsa de almacenamiento de lodo rojo (parte superior izquierda)



Figura 1.5 – Factoría de producción de aluminio de ALCOA – San Cibrao

En la factoría de ALCOA Europa los lodos se almacenan desde hace más de 20 años en un depósito o balsa situada en las proximidades de la planta (Figura 1.6), creada en un valle situado a unos 800 metros al oeste de la playa de Lago, y próximo a la carretera Morás-Lago. Los lodos rojos se transportan por tubería (Figura 1.6b), y el depósito se ha ido formando por el método de aguas arriba, esto es, levantando diques sucesivos ligeramente retranqueados respecto al anterior y manteniendo un resguardo variable entre 1 y 2 m sobre el nivel de los lodos. Se construyó un primer dique de arranque en el año 1979 hasta la cota 26, con zahorras y un espaldón de xabre. En su base se retiraron los suelos aluviales y se situó material permeable. Por otro lado, en el vaso se construyó una red de drenaje para captar las aguas de infiltración, utilizando tubos de drenaje de PVC con disposición en forma de espina de pez, los cuales

desaguaban en un colector de hormigón, que atravesaba el cimiento del dique, y continuaba hasta una balsa de decantación aguas abajo del pie del depósito.

Los recrecimientos del dique principal y diques de cola se construyeron en su mayor parte con material areno limoso procedente de excavaciones de xabre en las proximidades de la balsa, y en menor proporción también se utilizó arena roja procedente de la unidad de filtración de la propia refinería de alúmina. El xabre, una vez colocado, y con compactación solo ligera, presenta una humedad media del 17,5% y una densidad seca media de 1,74 t/m^3. La arena de filtración colocada presenta una humedad media del 20,9%, una densidad seca de 1,68 t/m^3, con un contenido en finos del 12%. En la actualidad el dique llega hasta la cota 85.

En cuanto a la geometría del depósito, éste presenta una altura aproximada de 70 metros, desde la cota 15 a la 85. Incluyendo el dique principal y los de cola ocupa una extensión de 78 Ha, con una longitud máxima desde la coronación final del dique principal a la cola de 920 metros. La anchura máxima entre laderas es de aproximadamente un kilómetro (Figura 1.6a). La capacidad remanente del depósito es, como mínimo, de 14,3 millones de metros cúbicos, lo cual supone una vida útil de 20 años, considerando que la producción anual de lodo rojo sea de 650.000 toneladas en peso seco (en la actualidad se aproxima a las 800.000 t) y que la densidad seca de los lodos depositados sea igual o mayor a 1,25 t/m^3. El volumen de lodo rojo depositado actualmente se aproxima a los 7 millones de metros cúbicos, que representan unos 5,6 millones de toneladas.

Los lodos rojos almacenados en el depósito (Figura 1.6 c, d), bajo los recrecimientos de xabre actuales, poseen un índice de plasticidad medio de 7, una humedad media del 44,4%, con una densidad seca de 1,34 t/m^3. El peso específico de las partículas del residuo almacenado es muy alto (3,30-3,40 g/cm^3), debido al alto contenido en óxidos de hierro. Los lodos rojos presentan un ángulo de rozamiento interno igual o mayor a 30º, y cohesión efectiva nula. Puesto que los lodos rojos se están consolidando lentamente a lo largo del tiempo, su resistencia al corte sin drenaje no es constante, sino que aumenta de manera progresiva. El coeficiente de permeabilidad vertical oscila entre 10^{-6} y 10^{-7} cm/s, disminuyendo según aumenta la presión efectiva.

El transporte de los lodos rojos desde la refinería a la balsa se realiza por bombeo a través de tuberías (Figura 1.6b). El sistema de vertido es en húmedo, en forma de suspensión alcalina, con un contenido en sólidos entre el 50 y el 55%. Los lodos se vierten, en cada recrecimiento parcial, primero desde la correspondiente

coronación del dique principal, y después también desde puntos variables a lo largo de la periferia y cola del depósito (Figura 1.6b). La estrategia general de vertido de los lodos rojos se basa en que desde cada uno de los recrecimientos parciales del dique principal se vierten los lodos a lo largo de la coronación, en puntos de vertido separados entre sí unos 25 metros. El vertido se alterna frecuentemente entre los distintos puntos, de esta manera se consigue una superficie uniforme de los lodos, con pendiente hacia aguas arriba de como mínimo el 1%. El vertido desde la coronación se interrumpe cuando la cota de los lodos junto al dique sea 1 metro inferior a la del dique mientras el canal actual siga en servicio, 2 metros inferior cuando se haya cegado dicho canal, y 1,5 metros menor en el resto de la vida del depósito. A partir de ese momento, en cada recrecimiento se podrá verter desde la cola y laderas del depósito, e incluso desde zonas interiores donde el lodo se haya secado suficientemente, y se ejecuta el siguiente recrecimiento del dique principal.

Al verter desde la coronación del dique principal y también desde otros puntos de la periferia o interior del depósito, la superficie del mismo se va configurando con distintos planos de pendientes hacia el interior del depósito, procurando que la configuración resultante sea lo más regular posible, sin grandes desniveles a lo largo del depósito. De este modo, en cada fase de recrecimiento del dique se aprovecha de forma óptima su capacidad parcial de almacenamiento de lodos. El objetivo buscado con este sistema de vertido es que, prácticamente en la totalidad del depósito, la lámina de agua embalsada se encuentre a una distancia superior a los 50 metros del dique principal. Únicamente en períodos cortos excepcionales de lluvias muy intensas la lámina de agua se aproxima al dique. En la práctica, la estrategia de vertido de los lodos rojos y el recrecido del depósito se modifica y se adapta a las circunstancias de producción.

Un aspecto importante de la balsa de lodos rojos es el sistema de drenaje, el cual se hace necesario para impedir la saturación a largo plazo del dique principal, debido al agua de lluvia y a las filtraciones desde las laderas y de los propios lodos. Por ello se ha instalado un sistema de drenaje interno, que se sitúa sobre la superficie del dique actual, y también en la franja de las laderas base de los recrecimientos. Además, se cuenta con el dique de arranque de zahorras semipermeables y espaldón de materiales granulares ya existente. Por otra parte, debido a la naturaleza de los lodos rojos (granulometría fina) su permeabilidad es muy baja, por tanto, las filtraciones hacia el dique son pequeñas.

La capa de drenaje posee 1,5 m de espesor. Está formada por 1 metro de material drenante de préstamo sobre el que se disponen 0,5 metros de arena de filtración de la

propia refinería, que actúa como filtro. En la base de terreno natural de las laderas, bajo los recrecimientos del dique principal, se colocó también una capa de 1 metro de espesor medio de material drenante de préstamo. Además, si durante el desbroce y retirada de los suelos de estas laderas, en la base de los recrecimientos, se detecta en el macizo rocoso algún manantial localizado, se capta mediante una zanja de drenaje, que desagua en la correspondiente cuneta proyectada a lo largo del pie del dique de las laderas. Con el objeto de captar las filtraciones del pie del dique actual se construyó una zanja de drenaje que rodea la balsa.

El depósito de lodos rojos está dotado de un sistema de desagües, cuyo objetivo es facilitar el secado de los lodos rojos e impedir así el desbordamiento en períodos de lluvia muy largos. El agua se extrae mediante una bomba flotante y se conduce por tubería hasta la estación de bombeo ubicada en las proximidades de la carretera Lago-Morás. El sistema de bombeo está diseñado para un caudal de 90 m^3 por hora. Con los sucesivos recrecimientos, se irá prolongando un tramo fijo de tubería metálica de 8 pulgadas de diámetro, conectada a la estación de bombeo, y que se continuará mediante 200 a 300 metros de tubería flexible temporal (de 6 pulgadas de diámetro) hasta la bomba flotante. Esta bomba va variando su posición, debiendo estar siempre a más de 200 metros de la coronación del dique.

En relación a los aspectos ambientales de la balsa de lodo rojo de San Cibrao, existen tres puntos principales a tratar: el efecto sobre las aguas, la formación de polvo por el viento, y el acondicionamiento final de la superficie. Estos problemas ambientales son una constante en la práctica totalidad de las refinerías de bauxita. El agua retenida en la superficie del depósito se evacua para su tratamiento por neutralización en la refinería de alúmina. En cuanto a la producción de polvo, el método de vertido por vía húmeda y el clima del emplazamiento dificultan la formación de polvo; sin embargo, durante el verano y cuando soplan vientos se puede llegar a formar polvo. El problema de mayor magnitud es la revegetación de la balsa una vez termine su vida útil.

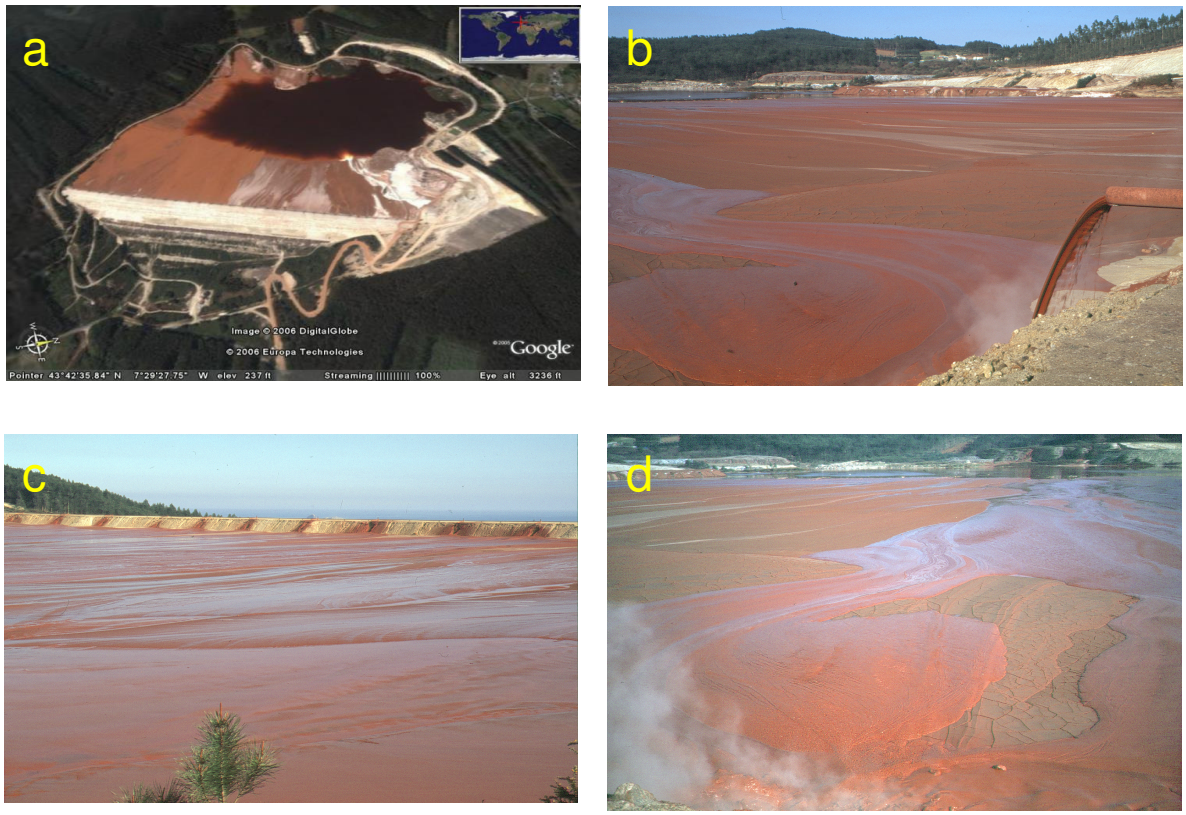


Figura 1.6 – Balsa de lodos rojos de ALCOA – Europe San Cibrao (a) Foto satélite mostrando el dique (b) Vertido de lodo rojo en forma de suspensión (c) y (d) Balsa de loso rojo (detalles).

5. Sistemas de contención y almacenamiento de residuos: barreras y cubiertas arcillosas.

Los sistemas de vertido y almacenamiento de residuos impermeabilizados con barreras constituyen el método principal para el control de la liberación de componentes gaseosos y líquidos de los residuos contenidos a las zonas adyacentes.

La manera principal de proteger el medioambiente y la salud humana de estos residuos es previniendo que los constituyentes residuales peligrosos emigren desde la unidad de contención, penetrando en otras áreas. De una manera general, esto se puede lograr mediante el control de los líquidos. Hay dos maneras de controlar los líquidos: una minimizando la generación de lixiviados, es decir, manteniendo los líquidos fuera de la unidad de contención (cubiertas o *covers*), y la otra es evitando que los líquidos presentes en la unidad escapen y penetren en ambiente próximo (barreras o *liners*).

La instalación de barreras entre los residuos y el medio es un elemento clave para el control del escape de líquidos. Las barreras deben ser consideradas como un componente del sistema de control de líquidos y no como el sistema definitivo en sí mismo. Una barrera es una tecnología de contención que previene o restringe en gran medida la migración de líquidos, facilitando su retirada del dispositivo de contención. Sin embargo, ninguna barrera puede contener líquidos indefinidamente. Además, las barreras pueden degradarse, rasgarse o agrietarse, permitiendo que los líquidos salgan fuera de la unidad de contención. Por lo tanto, es importante que se adopten otras medidas complementarias para la extracción de líquidos de la unidad durante el tiempo que la barrera es más efectiva (por ejemplo, durante la vida activa del sistema de contención). Los sistemas de recogida y eliminación de lixiviados, y las medidas para eliminar los líquidos libres en el momento de la clausura de la unidad de contención, constituyen las principales técnicas utilizadas en combinación con las barreras en un sistema de control de líquidos eficaz. Tras la clausura de las unidades de vertido, una cubierta protectora es el principal elemento para el control de los líquidos, previniendo la entrada de los mismos en la unidad, por lo tanto reduciendo la posibilidad de generación de lixiviados.

El aislamiento de una unidad de vertido y almacenamiento de residuos tiene como objetivo prevenir la fuga de constituyentes de los residuos potencialmente contaminantes, evitando que penetren en las aguas subterráneas o superficiales próximas al sistema. Los contaminantes considerados incluyen materiales orgánicos e

inorgánicos, sólidos, líquidos, gases y especies bacterianas. Las barreras de aislamiento funcionan mediante dos mecanismos:

i. Impidiendo el flujo de lixiviados, limitando por lo tanto el movimiento de contaminantes hacia el subsuelo, evitando el paso desde éste al agua subterránea. Esto requiere que el material de aislamiento posea baja permeabilidad.
ii. Adsorbiendo o atenuando contaminantes disueltos o en suspensión, bien orgánicos e inorgánicos, y reduciendo sus concentraciones a valores lo suficientemente bajos para considerarse seguros. Esta capacidad adsorbente o atenuante depende en gran medida de la composición química del material utilizado.

La mayoría de los materiales utilizados en barreras de contención funcionan mediante ambos mecanismos, actuando uno u otro en mayor medida dependiendo del tipo de material de barrera y del líquido residual y sus constituyentes. Entre las barreras de contención, las de membrana geosintética (un tipo de barrera prefabricada, constituida por una capa fina de arcilla empaquetada entre dos capas de geotextil) son las menos permeables, pero poseen poca capacidad para adsorber materiales de los residuos. Pueden llegar a adsorber material orgánico, pero debido a su pequeña masa, la adsorción total es pequeña. Los suelos poseen una gran capacidad para adsorber compuestos de diferentes tipos, pero son considerablemente más permeables que las membranas poliméricas. Sin embargo, cuanto mayor sea el espesor de un suelo dado, menor será el flujo a través de la barrera.

Las barreras pueden clasificarse atendiendo a diversos factores, como el método de construcción, las propiedades físicas, permeabilidad, composición y tipo de servicio. Esta clasificación se presenta en detalle en la tabla 1.7.

En el pasado fueron utilizados suelos naturales como barreras, pero esta práctica cada vez es menos frecuente puesto que es muy difícil demostrar que una barrera natural carece de zonas de alta conductividad hidráulica o no presenta grietas. Los muros de contención verticales a veces se utilizan en combinación con una barrera de suelo natural, pero esta práctica no es frecuente para una instalación nueva. Sin embargo, el aislamiento de una zona contaminada mediante barreras verticales es una práctica común de corrección. La configuración más típica de muestra en la figura 1.7.

Tabla 1.7 – Clasificación de barreras para instalaciones de vertido de residuos (US EPA, 1983).

A. POR CONSTRUCCIÓN
Fabricadas "in situ"
Materias primas llevadas al sitio y barrera construida en el sitio.
Suelo compactado.
Mezclado en el sitio o transportadas al sitio mezcladas.
Barreras "sprayed-on"
Prefabricadas
Barreras de membrana polimérica "drop-in"
Prefabricadas parcialmente
Paneles transportados al sitio y ensamblados sobre el sitio preparado.
B. POR ESTRUCTURA
Rígidas
Suelo
Cemento
Hormigón
Semirígidas
Asfalto
Flexibles
Membranas poliméricas
Membranas "sprayed-on"
C. POR MATERIALES Y MÉTODO DE APLICACIÓN
Suelos y arcillas compactadas
Mezclas, por ej., asfalto, cemento y suelo.
Membranas poliméricas
Barreras "sprayed-on"
Sellantes de suelo
Barreras de quimisorción

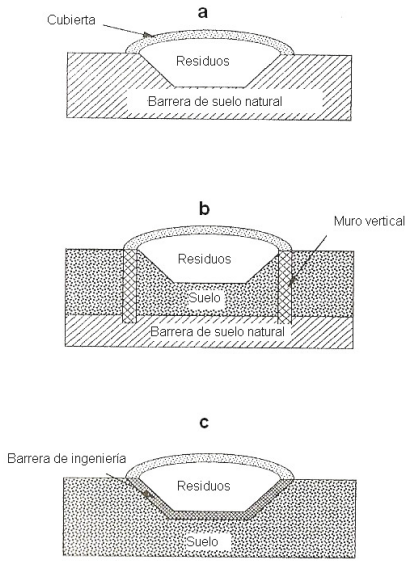


Figura 1.7 – Aislamiento de unidades de disposición de residuos con (a) suelos naturales, (b) muros de corte verticales y (c) barreras de ingeniería (Daniel, 1993)

En los EE.UU. , los subtítulos C y D de la Resource Conservation and Recovery Act facultan a la US EPA para establecer los requisitos mínimos exigibles para los sistemas de contención de residuos peligrosos y no peligrosos. Para los sistemas de contención de residuos peligrosos se requiere un sistema de doble barrera, con una capa de recogida de lixiviados situada encima de la primera barrera y una capa de detección de fugas localizada entre las dos capas. Para residuos no peligrosos los requisitos mínimos exigen una barrera simple con un sistema de recogida de lixiviados. Para una instalación de contención de residuos peligrosos la US EPA exige que la barrera de suelo tenga un espesor de al menos 0,9 m y presente una conductividad hidráulica $\leq 1 \times 10^{-7}$ cm/s. Para las capas de drenaje se exige generalmente una conductividad hidráulica ≥ 1 cm/s, y el sistema de detección de fugas debe ser capaz de detectar una fuga en un período de 24 horas. Para la capa de detección de fugas generalmente se utilizan materiales de drenaje geosintéticos. Las geomembranas deben tener un espesor de 0,76 mm como mínimo. Para las instalaciones de almacenamiento de residuos no peligrosos los requisitos son similares, excepto que el espesor mínimo de la capa compactada es de 0,6 m (Figura 1.8)

Los diseños europeos recomendados para la contención de residuos proponen una barrera compuesta única con un sistema de recogida de lixiviados. En Europa, la Directiva 1999/31/CE del Consejo de 26 de abril de 1999 regula el vertido de residuos e incluye normas técnicas para los vertederos a los que se aplica la Directiva 96/61/CE del Consejo, de 24 de septiembre de 1996, relativa a la prevención y al control integrados de la contaminación y a los requisitos técnicos necesarios para un adecuado vertido y almacenamiento de los residuos. En España, la transposición de la Directiva 1999/31/CE se plasma en el Real Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero. Este Real Decreto establece en su Anexo I los requisitos generales para todas las clases de vertederos, y concretamente en el punto 3 establece que la protección del suelo, de las aguas subterráneas y de las aguas superficiales durante la fase activa o de explotación del vertedero se conseguirá mediante la combinación de una barrera geológica y de un revestimiento artificial estanco bajo la masa de residuos. Se establece así mismo que existe barrera geológica cuando las condiciones geológicas e hidrogeológicas subyacentes y en las inmediaciones de un vertedero tienen la capacidad de atenuación suficiente para impedir un riesgo potencial para el suelo y las aguas subterráneas. La base y los lados del vertedero deben disponer de una capa mineral con unas condiciones

de permeabilidad y espesor cuyo efecto combinado en materia de protección del suelo, de las aguas subterráneas y de las aguas superficiales sea por lo menos equivalente al derivado de los requisitos siguientes:

a. Vertederos para residuos peligrosos: conductividad hidráulica $\leq 1 \times 10^{-9}$ m/s y espesor ≥ 5 m.
b. Vertederos para residuos no peligrosos: conductividad hidráulica $\leq 1 \times 10^{-9}$ m/s y espesor ≥ 1 m.
c. Vertederos para residuos inertes: conductividad hidráulica $\leq 1 \times 10^{-7}$ m/s y espesor ≥ 1 m.

Cuando la barrera geológica natural no cumpla las condiciones establecidas se permite la instalación complementaria de una barrera geológica artificial, consistente en una capa mineral de espesor no inferior a 0,5 m. Además, se exige un revestimiento artificial impermeable bajo la masa de residuos, y con el fin de mantener bajo un mínimo la acumulación de lixiviados en la base de la unidad de contención se exige un sistema de recogida de lixiviados.

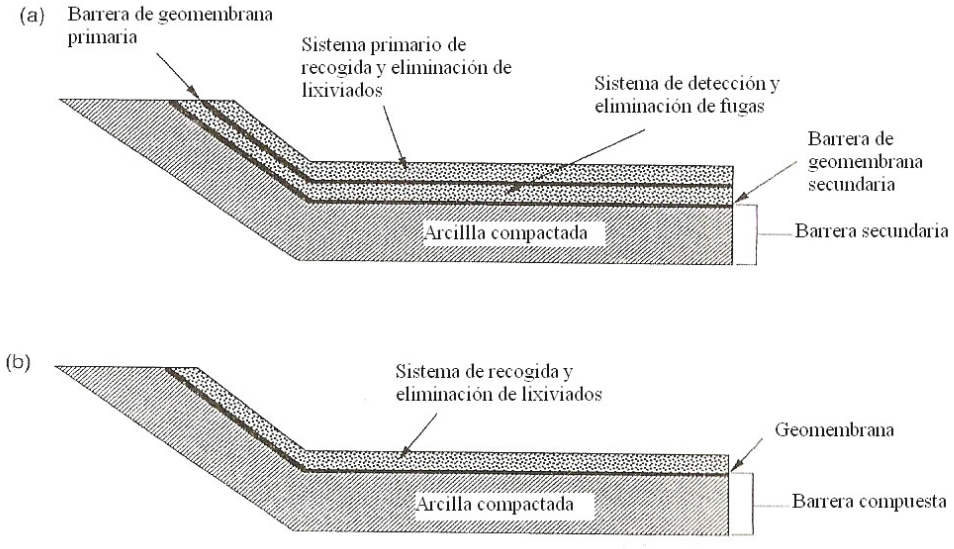


Figura 1.8 – Requisitos mínimos de una barrera (US Environmental Protection Agency): (a) vertederos de residuos peligrosos (b) vertederos de residuos no peligrosos (adaptado de Daniel, 1993)

5.1. Barreras arcillosas (clay liners).

Una barrera arcillosa consiste en una o más capas de suelo cohesivo que ha sido compactado para alcanzar una permeabilidad baja. El objetivo de una barrera arcillosa en una instalación de almacenamiento de residuos es actuar como barrera entre los materiales residuales y el medio hidrogeológico, limitando la filtración de la unidad y proporcionando soporte al resto de componentes de la instalación.

Una barrera arcillosa se construye generalmente con suelo natural que contenga cantidades apreciables de partículas de tamaño arcilla; en muchos casos, se mezclan otros materiales con el suelo, como por ejemplo bentonita, cuando éste no contiene suficiente arcilla. Una barrera arcillosa puede servir de apoyo a una o más barreras de membrana flexible y a los sistemas de recogida de lixiviados primario y secundario. La figura 1.9 muestra una posible configuración de barrera para un sistema de almacenamiento de residuos superficial.

Una barrera de suelo arcilloso compactado, debido a su baja permeabilidad, limita la filtración desde la unidad de almacenamiento. En las instalaciones de almacenamiento de residuos, la barrera arcillosa se diseña también para retrasar la liberación de lixiviado tanto como sea posible (tiempo de tránsito máximo) y para que tenga una estabilidad estructural suficiente como para soportar su propio peso y el resto de componentes de la instalación que puedan situarse encima de ella. Las barreras de arcilla no se utilizan únicamente en sistemas de almacenamiento de residuos, sino que también se usan en muchas otras aplicaciones, como por ejemplo presas.

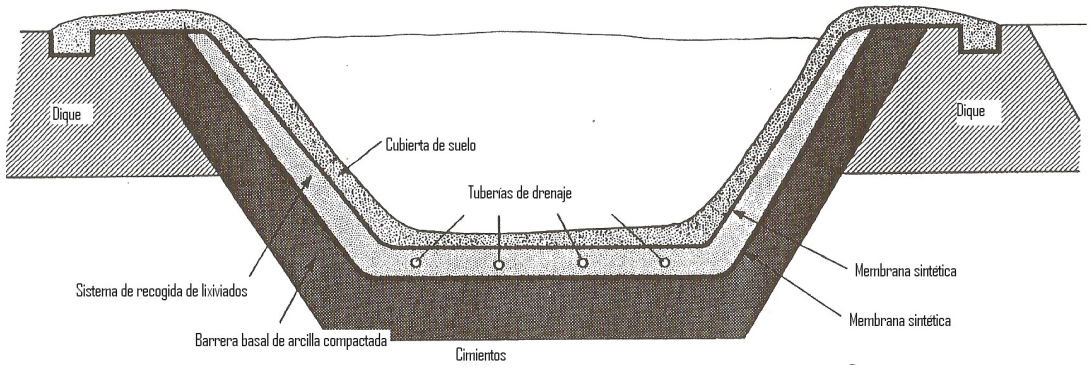


Figura 1.9 – Sección transversal de un sistema de barrera arcillosa (USEPA, 1988)

Aunque las barreras arcillosas son una tecnología muy utilizada, hay poca información en cuanto a su funcionamiento real para limitar la filtración en sistemas operativos de almacenamiento de residuos. Las predicciones de funcionamiento se han basado principalmente en resultados de ensayos de permeabilidad realizados con suelos compactados en laboratorio. Los ensayos de laboratorio han proporcionado una gran cantidad de información sobre la permeabilidad que puede alcanzarse con varios materiales y métodos de compactación, y de como varios tipos de residuos pueden interaccionar con los materiales para cambiar esta permeabilidad.

Hemos visto que las barreras arcillosas están constituidas por capas de suelo cohesivo compactado para formar una barrera frente al movimiento de líquido desde la unidad de contención. Para comprender completamente esta tecnología es necesario definir brevemente lo que se entiende por suelo y por arcilla. Desde el punto de vista de la ingeniería, el suelo se ha definido como acumulaciones no consolidadas de partículas sólidas producidas por la desintegración física y química de las rocas (ASTM, 1985). El suelo es un sistema de tres fases constituido por sólidos, líquidos y gases. La fase sólida se compone de partículas orgánicas e inorgánicas de varias formas y tamaños. La fase líquida es generalmente una disolución acuosa electrolítica. La fase gaseosa es básicamente aire con variaciones en la composición, resultantes de la actividad biológica y de los procesos químicos del suelo. Los suelos se caracterizan normalmente por el tamaño y la composición de sus componentes sólidos, con huecos llenos de agua o aire englobados ambos en el término porosidad. Sin embargo, las cantidades relativas de aire y agua (que generalmente se indican como grado de saturación) también afectan al comportamiento del suelo.

El término arcilla se puede definir de diferentes maneras. Arcilla se refiere a todas las partículas del suelo con un tamaño inferior a uno dado, generalmente 2 μm (Mitchell, 1993). En suelos, las partículas de este tamaño se componen de minerales de la arcilla y de otros componentes. Los minerales de la arcilla proporcionan a un suelo arcilloso sus propiedades plásticas y de cohesión. Otros componentes de la fracción arcilla incluyen minerales no arcillosos (mayoritariamente óxidos), material amorfo, y materia orgánica.

Los ingenieros geotécnicos utilizan el término arcilla para referirse a los suelos que contienen suficientes partículas de tamaño arcilla como para afectar su comportamiento (USEPA, 1988). Debido al enfoque de este trabajo, en este texto se

utilizará el término arcilla para referirse a las partículas inferiores a 2 μm, y el término minerales de la arcilla para referirse a la mineralogía de esta fracción. Aunque en las barreras arcillosas están presentes otros componentes además de arcilla, a veces incluso en mayor proporción, se enfatiza el término "arcillosa" por ser la fracción arcilla la responsable en gran medida de las propiedades de estos sistemas de contención.

Las barreras arcillosas se construyen en capas denominadas elevaciones. En las vertientes laterales, las capas pueden ser horizontales o paralelas a la pendiente. Se prefiere la instalación en capas paralelas debido a que las consecuencias derivadas de una posible zona defectuosa es menor cuando las capas se sitúan en paralelo a la pendiente lateral.

El material utilizado en las barreras arcillosas se compacta para eliminar los agregados, formando una masa homogénea, libre de espacios inter-agregados continuos y de gran tamaño. Si la compactación se aplica a los materiales adecuados se obtendrán valores de conductividad hidráulica lo suficientemente bajos ($\leq 1 \times 10^{-7}$ cm/s).

La experiencia ha puesto de manifiesto que el contenido en agua de un suelo, el método de compactación y el esfuerzo de compactación influyen profundamente en la conductividad hidráulica de las barreras arcillosas compactadas. Diversos estudios de laboratorio han demostrado que una conductividad hidráulica baja se alcanza fácilmente cuando el material se compacta con una humedad ligeramente superior al óptimo contenido en agua y con una energía de compactación elevada (Mitchell *et al*., 1965). El material arcilloso debe estar lo suficientemente húmedo para que en la compactación, los agregados se amolden, eliminándose los grandes espacios porosos. Estos estudios también han demostrado que las capas de material deben depositarse juntas para eliminar, en la medida de lo posible, las zonas altamente permeables de contacto entre las diferentes capas.

En cuanto a los materiales que pueden ser empleados en la construcción de barreras arcillosas, los requerimientos mínimos recomendados para alcanzar una conductividad hidráulica $\leq 1 \times 10^{-7}$ cm/s son los siguientes (Daniel, 1993):

- Porcentaje de finos: ≥ 20-30%
- Índice de plasticidad: ≥7-10%
- Porcentaje de gravas: ≤30%
- Tamaño de partícula máximo: 25-50 mm

El porcentaje de finos se define como el porcentaje en peso seco que pasa a través del tamiz US Nº 200, el cual tiene una luz de malla de 75 μm. El índice de plasticidad (diferencia entre límite líquido y límite plástico) puede ser determinado por el método ASTM D4318. El porcentaje de gravas se define como el porcentaje en peso seco que se retiene en el tamiz US Nº 4 (luz de malla de 4,76 mm). Las condiciones locales pueden marcar requisitos más exigentes y, para algunos suelos, pueden ser más adecuados unos criterios más restrictivos. Sin embargo, si el material propuesto no cumple con los requisitos enumerados anteriormente, es improbable que éste sea adecuado para su utilización en barreras arcillosas sin la necesidad de incorporar aditivos, como por ejemplo bentonita.

Al respecto debe mencionarse un trabajo dirigido a evaluar el efecto del contenido de grava en la conductividad hidráulica de barreras arcillosas. Shelley (1991) mezcló caolinita y escombros de mina con varios porcentajes de gravas (con un tamaño máximo de partícula de 20 mm), humedeció la mezcla ligeramente por encima del óptimo, compactó las mezclas suelo/grava utilizando el procedimiento Proctor standard (ASTM D698), y midió la permeabilidad de los especímenes compactados. Shelley encontró que el suelo podía contener por encima del 50-60% de gravas sin que la conductividad hidráulica varíe en gran medida. Shelley explicó al fenómeno argumentando que para porcentajes de grava ≤50-60%, las partículas de arcilla cubren los huecos entre las partículas de grava. Shakoor y Cook (1990) encontraron resultados similares. Sin embargo, en ambas investigaciones, el suelo y la grava fueron mezclados en el laboratorio de manera uniforme y cuidadosa; en el campo, la mezcla es menos perfecta. El problema principal no es cuanta grava está presente (asumiendo un contenido en grava ≤50-60%), sino más bien con qué probabilidad pueden encontrase "bolsas" de grava (segregación de grava) durante la construcción.

Una práctica bastante común es que cuando no se dispone de materiales adecuados localmente, los suelos naturales pueden ser mezclados con arcillas comerciales, generalmente bentonita, para alcanzar una conductividad hidráulica suficientemente baja.

Por otra parte, se debe tener cuidado con los materiales altamente plásticos (con índices de plasticidad >30-40%), puesto que estos materiales forman agregados duros cuando el material se seca y son muy pegajosos cuando se humectan. Por estas razones los materiales muy plásticos son muy difíciles de trabajar en el campo.

Un aspecto crucial es que, a la hora de la instalación de la barrera, cada capa de material arcilloso se una efectivamente a las capas inmediatamente superiores e inferiores. La superficie de la capa compactada precedente debe ser rugosa mejor que lisa. Si la superficie ha sido alisada, entonces la superficie debe ser excavada a una profundidad de 20-30 mm con un dispositivo adecuado.

Tras la compactación de una capa, el suelo debe ser protegido de la desecación y la congelación. La desecación puede provocar agrietamiento de la arcilla (Boynton y Daniel, 1985; Kleppe y Olson, 1985). La desecación puede minimizarse de diversas formas: la capa de material arcilloso puede cubrirse temporalmente con un plástico (vigilando cuidadosamente que el plástico no se caliente en exceso, secando la arcilla), la superficie puede ser alisada para formar una capa superficial relativamente impermeable, o también se puede humedecer periódicamente. Por otra parte, los cambios hielo-deshielo cambian la estructura y la textura de una arcilla compactada provocando un aumento de la conductividad hidráulica (Zimmie y La Plante, 1990). La capa compactada puede protegerse de la helada evitando la construcción en los meses fríos o mediante la instalación temporal de una cubierta de material aislante.

Sin duda, la etapa crítica en el diseño de una barrera de material arcilloso compactado es la determinación del intervalo aceptable de contenido en agua y densidad seca del material. Si la humedad en el momento de la compactación es demasiado baja, no se podrá alcanzar una conductividad hidráulica aceptable. Por el contrario, si la humedad es muy alta, surgirán una gran variedad de problemas (equipos de construcción trabajando sobre material poco firme, material poco cohesionado y posible inestabilidad en pendiente, como consecuencia de la poca tensión del material compactado).

Una vez que se ha seleccionado el intervalo de contenido en agua aceptable, el material arcilloso debe ser compactado con una energía de compactación adecuada, suficiente para comprimir los grandes huecos y para romper los agregados, lográndose una masa relativamente impermeable. La densidad seca puede ser un indicador útil de la efectividad de la compactación.

Un problema con el que se encuentra el diseñador de una barrera arcillosa es que el contenido en agua y la energía de compactación aplicada durante la construcción de la barrera pueden variar. Es más, la reproducción exacta en condiciones de laboratorio de la compactación a nivel de campo es imposible. En consecuencia, la aproximación recomendada (Daniel y Benson, 1990) para el establecimiento de los requisitos de

contenido en agua y densidad seca durante la etapa de diseño es utilizar un intervalo en el contenido en agua que abarque el intervalo de humedad que pueda darse en el campo y compactar el suelo con diferentes energías de compactación, que representan estimaciones de una energía de compactación baja, media y alta. Daniel (1993) recomienda los métodos Proctor estándar (ASTM D698) y Proctor modificado (ASTM D1557), para las energías de compactación media y alta, respectivamente.

5.2. Cubiertas ("covers").

Los sistemas de cubierta sirven para una variedad de funciones, tanto para instalaciones de vertido de residuos nuevas como para proyectos de corrección de sitios contaminados. Los principios generales de diseño de los sistemas de cubierta son los mismos para las nuevas unidades de vertido como para las zonas de vertido más antiguas que necesitan corrección. Los sistemas de cubierta final son un componente crítico en el proceso global del control del movimiento de líquidos y gases en el interior y hacia fuera de la capa de material contaminado. El principal objetivo de un sistema de cubierta es separar los residuos enterrados o el material contaminado del ambiente superficial, restringir la infiltración de agua en los residuos y, en algunos casos, controlar la liberación de gases de los residuos.

Los sistemas de cubierta pueden instalarse para desempeñar una o más de las siguientes funciones (Daniel, 1993):

- Aumentar la elevación de la superficie del suelo.
- Minimizar la escorrentía.
- Favorecer el control de la escorrentía de precipitación.
- Separar los residuos de las plantas y animales.
- Evitar la migración de lixiviado de los residuos en las pendientes laterales.
- Limitar la infiltración del agua de precipitación en los residuos.
- Controlar la liberación de gas de los residuos.

La US Environmental Protection Agency (US EPA) considera que la función principal de un sistema de cubierta es impedir que el agua penetre en la unidad de almacenamiento de material contaminado (USEPA, 1989).

El diseño de una cubierta final puede complicarse por factores medioambientales, que incluyen:

- Temperaturas extremas, posiblemente incluyendo hielo/deshielo a profundidad considerable.
- Desecación y humectación cíclicas.
- Penetración por las raíces de las plantas, animales excavadores, gusanos e insectos.
- Asentamiento provocado por la compresión de los residuos almacenados.
- Cargas superficiales temporales o permanentes, por ejemplo almacenamiento de materiales o montones de suelo.
- Deslizamientos o desprendimientos.
- Movimientos de vehículos en las vías de transporte que atraviesan la cubierta.
- Erosión debido al viento y/o al agua.
- Deformaciones provocadas por terremotos en zonas con actividad sísmica.
- Cambios en la humedad a largo plazo provocados por el movimiento del agua en el interior de los residuos o el exterior.
- Alteraciones provocadas por el gas generado por los componentes volátiles de los residuos o de los productos de descomposición.

Debido a estas condiciones medioambientales, el diseño de un sistema de cubierta puede complicarse. Generalmente, es más complicado proporcionar una barrera hidráulica efectiva en un sistema de cubierta que en un sistema de barrera puesto que el sistema de cubierta está sometido a tensiones desconocidas y no cuantificables, que no actúan sobre los sistemas de barrera instalados en profundidad bajo los residuos.

La mayoría de los sistemas de cubierta están constituidos por múltiples componentes. Los componentes de un sistema de cubierta se pueden clasificar en cinco categorías:

1. Capa superficial.
2. Capa de protección.
3. Capa de drenaje.
4. Capa de barrera
5. Capa de captación de gases.

No se necesitan todos los componentes para todos los sistemas de cubierta. Por ejemplo, una capa de drenaje se puede necesitar en un lugar con precipitaciones elevadas, pero no se necesita en un lugar árido. De igual forma, un sistema de captación

de gases es un componente requerido en cubiertas instaladas sobre residuos que producen gas, pero no tendría utilidad en el caso de residuos que no producen gas. En la tabla 1.8 se resumen las funciones de las diferentes capas de un sistema de cobertura junto con los materiales utilizados habitualmente en cada una de ellas. Los materiales utilizados en la construcción de sistemas de cobertura pueden incluir materiales geológicos naturales, geosintéticos, una mezcla de materiales naturales, o una mezcla de materiales geosintéticos y geológicos (barreras geosintético-arcillosas).

Tabla 1.8 – Posibles componentes de un sistema de cubierta (Daniel, 1993).

Capa	Función principal	Materiales	Consideraciones generales
Capa superficial	Favorecer el crecimiento de la vegetación; promover la evapotranspiración; prevenir la erosión	Suelo (lugares húmedos); guijarros (lugares áridos); sistemas geosintéticos de control de la erosión.	Una capa superficial para el control del agua y/o la erosión eólica se requiere siempre.
Capa de protección	Retener agua; proteger las capas inferiores de la intrusión de plantas, animales y humanos; proteger la capa barrera de la desecación y la congelación; mantener la estabilidad.	Suelo mezclado; guijarros.	Se requiere siempre algún tipo de capa protectora; la capa superficial y la capa protectora pueden combinarse en una "capa de suelo" única.
Capa de drenaje	Evacuar el agua de infiltración para minimizar el contacto con la capa barrera y disipar fuerzas de filtración.	Arena; grava; geotextiles; georedes.	La capa de drenaje es opcional; solo se necesita cuando pasa un exceso de agua a través de la capa de protección o las fuerzas de filtración son excesivas.
Capa de barrera	Minimizar la infiltración de agua en los residuos y los escapes de gas.	Barreras de arcilla compactada; geomembranas; barreras geosintéticas con arcilla.	La capa de barrera se requiere generalmente; puede no ser necesaria en lugares extremadamente áridos
Capa de captación de gases	Trasmitir el gas a puntos de captación para su eliminación y/o cogeneración.	Arena; geotextiles; georedes.	Se requiere si los residuos producen una cantidad excesiva de gas.

En este apartado se tratará únicamente las propiedades y características de la capa de barrera por ser esta función el objeto del material propuesto en el presente trabajo. Una completa descripción de las otras capas de los sistemas de cubierta se puede encontrar en Daniel (1993).

La capa de barrera se considera el componente más importante de un sistema de cubierta. La capa de barrera minimiza la percolación del agua a través del sistema de

cubierta de manera directa, esto es, impidiendo la infiltración a su través, o de manera indirecta, favoreciendo el almacenamiento o drenaje del agua en las capas superiores y la eliminación eventual de agua mediante escorrentía, evapotranspiración o drenaje interno.

Históricamente, la capa barrera utilizada con más frecuencia ha consistido en una barrera de arcilla compactada con un espesor de aproximadamente 0,6 m y una conductividad hidráulica de 1×10^{-7} cm/s. Típicamente, la capa de arcilla compactada se utilizaba sin una capa de geomembrana, y se cubría con una capa de suelo relativamente delgada (150-600 mm). En las modernas instalaciones de vertido de residuos peligrosos es una práctica común la utilización de un sistema de barrera compuesto, consistente en una barrera geomembrana/arcilla; si bien, para vertederos de residuos sólidos urbanos, una barrera de arcilla compactada simple es el material de barrera predominante en los sistemas de cubierta.

Existen serios y diversos problemas que cuestionan el buen funcionamiento de las barreras de arcilla compactada como capa barrera de un sistema de cubierta. Los problemas que afectan a las barreras compactadas en los sistemas de cubierta incluyen (Daniel, 1993):

- Las barreras de arcilla son difíciles de compactar apropiadamente sobre una capa de captación de gases o una base poco firme como son los residuos.
- La arcilla compactada tiende a secarse, apareciendo grietas, por lo que la barrera no protege adecuadamente.
- La arcilla compactada es vulnerable al daño provocado por la congelación, y debe protegerse del frío por una capa espesa de suelo.
- El asentamiento diferencial, consecuencia de la compresión de los residuos almacenados en la capa inferior, puede romper la arcilla compactada si la fuerza de tensión en la arcilla llega a ser excesiva.
- Las barreras de arcilla compactada son difíciles de reparar en el caso de sufrir daños.

Además, una barrera de arcilla compactada no es tan eficaz como una barrera compuesta para impedir el movimiento del líquido a través de la barrera.

Aunque gran parte de los ingenieros han tenido en cuenta seriamente la desecación en la parte superior a la hora de diseñar una barrera de arcilla compactada o

un sistema de cubierta, pocos han sido los que han tenido en cuenta la desecación potencial de la barrera de arcilla en su parte inferior. Las barreras de arcilla compactada se instalan generalmente con contenidos en agua por encima del óptimo de compactación y con potenciales de 0 a –1 bar. La humedad relativa de equilibrio de la fase gaseosa en suelos con potenciales superiores a –1 bar supera el 99,5%. Si la humedad relativa de la fase gaseosa del material inferior (suelo, cubierta diaria, capa de captación de gases o los residuos) es inferior al 95%, la barrera de arcilla puede desecarse y, dependiendo de la intensidad de la desecación, puede agrietarse. Incluso el gas generado en un vertedero posee la capacidad de secar una barrera de arcilla compactada, y los suelos secos o algunos materiales residuales sin duda también poseen esa capacidad. Probablemente se requiera una geomembrana, localizada bajo la barrera arcillosa, si puede ocurrir la desecación en su parte inferior. Sin embargo, la colocación y la compactación de una barrera arcillosa encima de una geomembrana es un proceso delicado, no pudiéndose utilizar maquinaria de compactación pesada, puesto que se podría dañar esta.

Otro problema potencial de las barreras de arcilla compactada es el daño potencial derivado del asentamiento diferencial. Jessberger y Stone (1991) realizaron ensayos de centrifugación sobre prototipos de barreras de arcilla de 35 a 45 mm de espesor que podrían ser utilizadas en sistemas de cubierta, observando que la velocidad de flujo permanecía baja hasta que la distorsión (asentamiento diferencial para una distancia dada) alcanzaba un valor a partir del cual la velocidad de flujo aumentaba bruscamente. Además se observaron grietas de tensión en el material.

En defensa de los sistemas de cubierta basados en arcillas compactadas se puede argumentar que, en la mayoría de los vertederos de residuos peligrosos, probablemente se experimentan valores de distorsión tolerables, por lo que el asentamiento diferencial no representa un problema.

En contraste con la sensibilidad de las barreras de arcilla compactadas al asentamiento diferencial, las geomembranas pueden soportar comparativamente grandes tensiones. Es más, una geomembrana es poco susceptible a los problemas que afectan a las barreras de arcilla en los sistemas de cubierte; las geomembranas pueden soportar grandes asentamientos diferenciales y no son vulnerables al daño por desecación o hielo-deshielo. Eso sí, una barrera de geomembrana simple es un componente mucho más delicado para la mayor parte de los sistemas de cubierta de vertederos de RSU que una barrera de arcilla compactada simple.

El principal problema de la utilización de un sistema de cubierta basado en una barrera de arcilla compactada simple es que este tipo de barreras casi con toda seguridad se verán dañadas por los ciclos desecación/humectación y, dependiendo de las condiciones locales, pueden dañarse por el asentamiento y los ciclos hielo-deshielo. La única manera de evitar el daño derivado de estos ciclos es utilizar una barrera extremadamente gruesa de suelo, una solución frecuentemente impracticable. Los problemas de agrietamiento consecuencia del asentamiento y de la desecación inferior hacen que este diseño sea inaceptable en la mayoría de las ocasiones. Debe considerarse únicamente si existe una cubierta de suelo muy gruesa, ausencia de asentamiento diferencial y de desecación inferior.

La combinación de una barrera de arcilla compactada con una geomembrana supone una importante mejora y frecuentemente es el sistema mínimo exigido por varios organismos reguladores para ciertas categorías de residuos. En general este sistema funciona adecuadamente, siendo el principal motivo de preocupación el comportamiento a largo plazo del componente arcilloso del sistema. Así, los grandes asentamientos diferenciales y la desecación inferior pueden provocar que la arcilla compactada se agriete, aumentando así su permeabilidad. Sin embargo, si la geomembrana permanece intacta y la permeabilidad de la arcilla compactada no aumenta excesivamente, la barrera será razonablemente efectiva como sistema de cubierta de residuos.

5.3. Barreras geosintético-arcilla.

Finalmente, no se puede dejar de mencionar las barreras geosintéticas con arcilla, un tipo de barrera prefabricada, con una aplicación creciente en sistemas de contención y aislamiento de residuos. La barrera consiste en una fina capa de arcilla empaquetada entre dos capas de geotextil o pegada a una geomembrana. Entre las membranas geosintéticas con arcilla las más conocidas son las denominadas comercialmente: Bentofix®, Bentomat®, Claymax® y Gundseal®. Las configuraciones de estos productos se pueden clasificar en dos categorías:

1. Bentonita incluida entre dos geotextiles (Bentofix®, Bentomat® y Claymax®).
2. Bentonita mezclada con un adhesivo y pegada a una geomembrana (Gundseal®).

Todas contienen aproximadamente 5 kg/m^2 de bentonita. Los materiales se fabrican en paneles con un ancho de aproximadamente 4-5 m y longitud de 25-60 m.

Los paneles se presentan en rollos, y los diferentes paneles se auto sellan al hidratarse la bentonita, hinchándose, cerrándose así las juntas, lo cual acorta el tiempo de instalación.

Bentofix® es fabricada en Alemania y Canadá por NaueFasetechnik. El componente activo es bentonita sódica activada, situándose ésta entre dos capas espesas geotextiles de polietileno de alta densidad.

Bentomat® es un producto fabricado por American Colloid Company, en Villa Rica, Georgia, EE. UU. Diversos geotextiles y calidades de bentonita pueden utilizarse en la fabricación de Bentomat®. La configuración usual consiste en bentonita sódica normal o resistente a los contaminantes empaquetada entre dos geotextiles cosidos. Conceptualmente, el producto es similar a Bentofix®, pero Bentomat® contiene geotextiles más ligeros y una bentonita natural.

Claymax® es fabricado por James Clem Corporation, en Fairmont, Georgia, EE.UU. En este producto, la bentonita se mezcla con un adhesivo soluble en agua y es empaquetada entre dos geotextiles. Después de que Claymax® ha sido instalado, el adhesivo ya no es útil.

Gundseal® es un producto fabricado por Gundle Lining Systems, en Spearfish, Dakota del Sur, EE. UU. El material consiste en bentonita sódica que se mezcla con un adhesivo y se pega a una geomembrana de polietileno de alta densidad.

La conductividad hidráulica de estos productos varía entre aproximadamente 1×10^{-10} y 1×10^{-8} cm/s, dependiendo de la fuerza de compresión.

En cuanto a las ventajas y desventajas de las barreras geomembrana/arcilla (GA), en comparación con las barreras de arcilla compactada, cabe citar que las principales ventajas de las barreras GA es que se pueden instalar con mucha mayor rapidez y utilizando equipamiento de construcción más ligero. Otra ventaja es que las barreras GA se instalan en seco, por lo que no son tan vulnerables a la desecación durante la construcción. Las principales desventajas de las barreras GA son en general la poca experiencia de funcionamiento, la vulnerabilidad a la punción, un comportamiento cuestionable de algunas barreras GA en asociación con una geomembrana adyacente, una capacidad de atenuación de lixiviado muy inferior a una barrera de alto espesor y una escasa capacidad de retención de contaminantes.

6. Propiedades superficiales: la interfase sólido – líquido.

Gran parte de las propiedades de un material arcilloso, relevantes desde el punto de vista geotécnico y de su reactividad química, son consecuencia de sus propiedades químicas superficiales. El comportamiento macroscópico de un material es en gran medida el reflejo de las propiedades superficiales de las partículas que lo constituyen. La microestructura, los fenómenos de floculación-dispersión, el tipo de interacciones establecidas entre las partículas y con especies presentes en la disolución y la capacidad de adsorción de contaminantes son ejemplos de propiedades derivadas directamente de las propiedades superficiales de las partículas del material. Entre estas propiedades se incluyen la superficie específica, la composición y mineralogía del material y la carga eléctrica superficial (y su distribución) de las partículas. El conocimiento y comprensión de estas propiedades superficiales proporciona una información esencial acerca del comportamiento global del material y permite predecir su comportamiento químico y geotécnico.

Puesto que el lodo rojo está constituido mayoritariamente por óxidos, en este apartado se hace especial referencia a la química superficial de los óxidos, aunque puesto que para los materiales ricos en arcilla su comportamiento geotécnico viene determinado en gran medida por esta fracción también se incide en el sistema electrolito-arcilla (sistema para el cual se han desarrollado la mayor parte de los modelos descriptivos de distribución de iones en medios electrolíticos sólido-líquido).

6.1. Carga superficial y doble capa eléctrica.

6.1.1. Origen de la carga superficial.

Las superficies de las partículas sólidas pueden desarrollar carga eléctrica principalmente de tres maneras (Stumm, 1992):

1. La carga puede generarse como consecuencia de reacciones químicas en la superficie. Muchas superficies sólidas contienen grupos funcionales ionizables: -OH, -COOH, $-OPO_3H_2$ y –SH. La carga de esas partículas depende del grado de ionización (transferencia de protones) y consecuentemente del pH del medio. La carga eléctrica de un óxido hidratado puede explicarse por el comportamiento ácido-base de los grupos hidroxilo superficiales S-OH (S = superficie):

$$S-OH_2^+ \xleftrightarrow{K_1^S} S-OH \xleftrightarrow{K_2^S} S-O^-$$

La mayoría de los óxidos e hidróxidos muestran este comportamiento anfótero; por lo tanto su carga es dependiente del pH, siendo positiva a bajos valores de pH y negativa a altos valores de pH.

La carga también se puede originar por procesos en los cuales los solutos se enlazan de manera coordinada a las superficies del sólido, por ejemplo:

$$\equiv S - OH + Me^{+2} \leftrightarrow \equiv SOMe^{+} + H^{+}$$
$$\equiv S - OH + HL^{-2} \leftrightarrow \equiv S - OL^{-2} + H_2O$$

Donde $\equiv S$ se refiere a la superficie sólida, Me^{+2} es un catión metálico bivalente y HL^{-2} es un ligando aniónico.

2. La carga superficial puede ser causada por imperfecciones estructurales en la superficie sólida y por sustituciones isomorfas. Por ejemplo, la sustitución de un átomo de silicio por uno de aluminio en el tetraedro del SiO_2 dará lugar a una estructura cargada negativamente, puesto que el Al presenta un electrón menos que el Si. De igual forma, la sustitución del átomo de Al por átomos de Mg en las estructuras octaédricas del óxido de aluminio da lugar a una red cargada negativamente. Las arcillas son ejemplos de sustitución atómica, la cual genera la carga en la interfase. Las sales poco solubles también soportan carga negativa debido a imperfecciones en la red estructural.

3. La carga superficial puede ser generada por adsorción de una especie hidrofóbica o un ión surfactante. La adsorción preferencial de un ión "superficie-activo" puede producirse mediante el denominado enlace hidrofóbico o mediante enlace de hidrógeno o interacciones de London-van der Waals. El mecanismo de adsorción de algunos iones (por ejemplo fulvatos o humatos) no está bien definido.

6.1.2. Carga total de la partícula.

Como hemos visto en el apartado anterior la carga eléctrica de la partícula puede tener orígenes diversos, por lo tanto diferentes tipos de densidad de carga superficial contribuyen a la carga total neta de un coloide (σ_p).

$$\sigma_p = \sigma_0 + \sigma_H + \sigma_{is} + \sigma_{os}$$

Donde: σ_p es la carga superficial neta total. σ_0 es la carga permanente estructural, generada por sustituciones isomorfas en los minerales. Este tipo de carga es típica de los filosilicatos 2:1. σ_H es la carga debida a la unión de iones H^+ u OH^- a la superficie. Los protones en la capa difusa no se incluyen en esta densidad de carga. σ_{is} es la carga debida a la formación de complejos de esfera interna y σ_{os} es la carga debida a la formación de complejos de esfera externa. En ocasiones, la suma de σ_{is} y σ_{os} se denomina conjuntamente como la densidad de carga superficial de la capa de Stern (σ_s). De igual forma, la suma de σ_0 y σ_H se denomina densidad de carga superficial intrínseca (σ_{in}). La unidad de σ es generalmente C/m^2 (1 mol de unidades de carga equivale a 1 Faraday o 96485 coulombs).

Esta expresión muestra que la carga superficial neta, además de tener diferentes orígenes, puede ser el resultado de la contribución en mayor o en menor medida de cargas con diferente origen actuando de manera simultánea.

Para el caso de los óxidos, la carga superficial neta viene determinada por la transferencia de protones y por las reacciones con otros cationes o aniones.

Por tanto, el estado eléctrico de una superficie depende de la distribución espacial de las cargas libres (electrónicas o iónicas) en las proximidades de la misma. Esta distribución generalmente se visualiza de manera ideal como una doble capa eléctrica: una capa consistente en una carga fijada o carga superficial asociada a la partícula o a la superficie sólida, con la otra distribuida de manera más o menos difusa en el líquido en contacto con la superficie sólida.

6.1.3. Distribución de iones en la interfase sólido-líquido: Teoría de la doble capa eléctrica.

6.1.3.1. La doble capa difusa.

Una doble capa eléctrica está compuesta por una capa de cargas en el interior o fijadas a la superficie de un sólido y una capa de iones móviles de carga opuesta, denominados contraiones, distribuidos en el líquido adyacente a la superficie. Esos contraiones son mantenidos débilmente en las proximidades de la superficie por fuerzas de tipo electrostático, pudiendo ser desplazados con respecto a la superficie sólida por el movimiento del líquido.

La teoría de la doble capa difusa fue desarrollada originalmente por Gouy (1910) y Chapman (1913), con modificaciones posteriores de Stern (1924) y otros para explicar

el comportamiento de los coloides. Un modelo simple se muestra en la figura 1.10. En este caso, la atracción electrostática entre la superficie cargada y los iones en disolución resulta en una capa de contraiones en la superficie del sólido, denominada capa de Stern, y una capa difusa de iones en disolución (la capa de Gouy). La concentración de contraiones en la capa de Gouy disminuye a medida que aumenta la distancia a la superficie cargada. El espesor de la capa de Stern viene marcado por el radio hidratado de los contraiones adsorbidos; el plano que pasa por el centro de los contraiones de la capa de Stern se denomina plano de Stern. El espesor de la capa de Gouy se define como la distancia desde la superficie cargada para la cual las concentraciones de catión y de anión se igualan a la de la disolución.

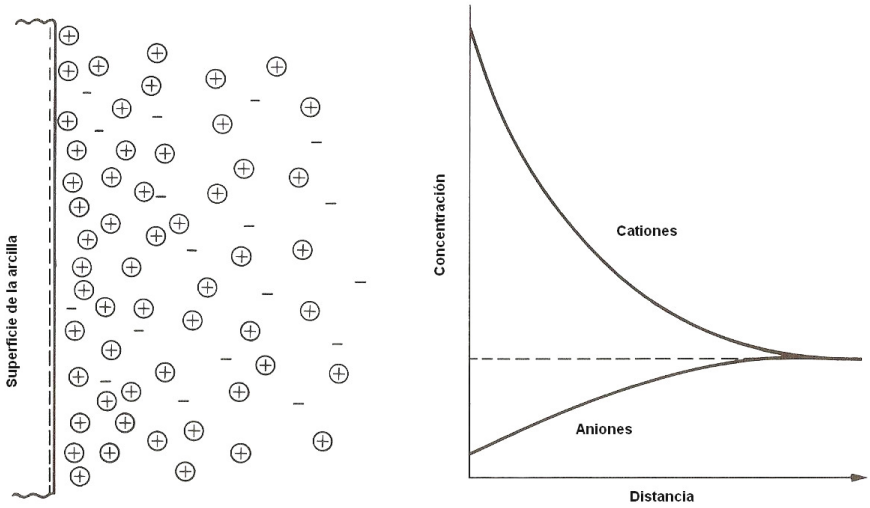


Figura 1.10 – Distribución de iones adyacentes a la superficie de una arcilla según el concepto de la doble capa difusa (Mitchell, 1993).

Como hemos visto, la carga superficial que da lugar a la formación de la doble capa eléctrica alrededor de las partículas o superficies puede deberse a diversas causas. La carga superficial con origen estructural (o carga permanente) no se ve afectada por el pH de la disolución que rodea a la superficie en cuestión. Sin embargo, las cargas generadas por reacciones químicas superficiales (o carga variable) se ven influenciadas directamente por el pH de la disolución. En las superficies con carga variable (como los óxidos) la disminución del pH de la disolución conlleva una disminución de la carga superficial negativa (o un aumento de la carga superficial positiva), mientras que un

aumento del pH conlleva un incremento de la carga superficial negativa (o una disminución de la carga superficial positiva).

El espesor de la doble capa de las partículas coloidales viene definido por un balance entre la fuerza de atracción electrostática que mantiene a la capa difusa de contraiones alrededor de la superficie del mineral y las fuerzas de tipo osmótico que tienden a alejar de la superficie mineral a los contraiones. La fuerza de atracción electrostática depende de la carga superficial; mientras que las fuerzas de tipo osmótico dependen de las propiedades de la disolución que rodea a las partículas.

6.1.3.2. Ecuaciones de la doble capa eléctrica.

La descripción matemática de la doble capa difusa ha sido desarrollada para los casos de superficies planas y esféricas. Solo se tratará en este apartado el caso unidimensional, es decir, una superficie plana. Se asumen las siguientes condiciones ideales:

1. Los iones en la doble capa son cargas puntuales y no experimentan interacciones entre ellos.
2. La carga en la superficie de la partícula se encuentra distribuida de manera uniforme.
3. La superficie de la partícula es un plano de gran tamaño relativo al espesor de la doble capa (condición unidimensional).
4. La permisividad del medio es independiente de la posición. La permisividad es una medida de la facilidad con la que las moléculas pueden ser polarizadas y orientadas en un campo eléctrico. Cuantitativamente, la permisividad viene definida por ε en la ecuación de Coulomb para la fuerza electrostática F entre dos cargas Q y Q' separadas por una distancia d; esto es,

$$F = \frac{QQ'}{\varepsilon d^2} \qquad [1.1]$$

La constante dieléctrica D viene dada por $\varepsilon = \varepsilon_0 D$, donde ε_0 es la permisividad del vacío.

La concentración de iones (iones/m^3) de tipo i, n_i, en un campo de fuerza en el equilibrio viene dada por la ecuación de Boltzman:

$$n_i = n_{i0} \exp\left(\frac{E_{io} - E_i}{kT}\right) \qquad [1.2]$$

Donde el subíndice 0 representa el estado de referencia, esto es a gran distancia de la superficie; E es la energía de potencial, T es la temperatura (ºK), y k es la constante de Boltzman ($1{,}38 \times 10^{-23}$ JºK^{-1}).

Para los iones en un campo eléctrico, la energía de potencial es:

$$E_i = \nu_i \, e \, \Psi \qquad [1.3]$$

Donde ν_i es la valencia iónica, e es la carga del electrón ($1{,}602 \times 10^{-19}$ Coulomb) y Ψ es el potencial eléctrico en el punto. El potencial eléctrico Ψ se define como el trabajo para llevar a una unidad de carga desde el estado de referencia a un punto específico de un campo eléctrico.

El potencial varía con la distancia a una superficie cargada de la manera mostrada en la figura 1.11. El potencial en la superficie se designa con el símbolo Ψ_0. Puesto que $E_{i0} = 0$, porque el potencial $\Psi = 0$ a una gran distancia de la superficie:

$$E_{i0} - E_i = -\nu_i \, e \, \Psi \qquad [1.4]$$

Por tanto, la ecuación de Boltzman se puede expresar como:

$$n_i = n_{i0} \exp\left(\frac{-\nu_i \, e \Psi}{kT}\right) \qquad [1.5]$$

Esta ecuación relaciona la concentración con el potencial.

La ecuación de Poisson relaciona potencial, carga y distancia. Para el caso unidimensional:

$$\frac{d^2 \Psi}{d x^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon} \qquad [1.6]$$

Donde x es la distancia a la superficie (m), ρ es la densidad de carga (C/m^3), y ε es la permisividad estática del medio ($C^2J^{-1}m^{-1}$ o Fm^{-1}). A la densidad de carga en la doble capa contribuyen los iones, por lo tanto:

$$\rho = e\sum \nu_i \, n_i \qquad [1.7]$$

Donde n_i se refiere a los iones por unidad de volumen.

Si se sustituye n_i en la ecuación de Boltzman, se obtiene:

$$\rho = e\sum \nu_i n_{i0} \exp\left(\frac{-\nu_i e\Psi}{kT}\right) \qquad [1.8]$$

Sustituyendo ρ en la ecuación de Poisson, se obtiene:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{e}{\varepsilon}\sum \nu_i n_{i0} \exp\left(\frac{-\nu_i e\Psi}{kT}\right) \qquad [1.9]$$

Esta ecuación es la ecuación diferencial para la doble capa eléctrica adyacente a una superficie plana. Su solución proporciona una base para la computación del potencial eléctrico y la concentración iónica en función de la distancia a la superficie.

Para el caso de una única especie catiónica y aniónica de igual valencia, es decir, $i = 2$ y $\nu^+ = \nu^- = \nu$, $n_0^+ = n_0^- = n_0$, esta ecuación se puede simplificar obteniéndose la ecuación de Poisson-Boltzman:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \frac{2n_0\nu e}{\varepsilon}\sinh\frac{\nu e\Psi}{kT} \qquad [1.10]$$

Para la cual hay soluciones disponibles en la bibliografía (van Olphen, 1977).

Si el potencial superficial es pequeño (inferior a aproximadamente 25 mV), $\nu e\Psi / kT << 1$, la ecuación de Poisson-Boltzman se puede simplificar, obteniéndose:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = K^2\Psi \qquad [1.11]$$

Donde:

$$K^2 = \frac{2n_0 e^2 \nu^2}{\varepsilon kT} \qquad [1.12]$$

y

$$\Psi = \Psi_0 \, e^{-Kx} \qquad [1.13]$$

La ecuación 1.13 indica que el potencial disminuye de manera puramente exponencial con la distancia a la superficie. En este caso, el centro de gravedad de la carga difusa se localiza a la distancia $x = 1/K$ de la superficie. Por consiguiente, la magnitud $(1/K)$ es una medida del "espesor" de la doble capa.

La ecuación 1.12 muestra que el valor de $(1/K)$ depende únicamente de las características de las sales disueltas y de la fase fluida. Sin embargo, los valores reales de concentración y potencial a cualquier distancia de la superficie dependen de la carga superficial de la partícula y del potencial superficial.

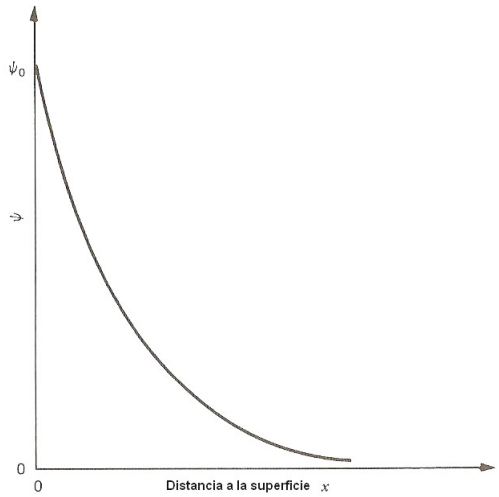


Figura 1.11 – Variación del potencial eléctrico (Ψ) con la distancia a una superficie cargada (x) (Mitchell, 1993).

La densidad de carga superficial σ_p (C/m^2) se relaciona con el potencial superficial Ψ_0 (Volts) según la expresión:

$$\sigma_p = (8RT\varepsilon \, \varepsilon_0 \, n_0 \, 10^3)^{1/2} \, sinh \, (\nu \Psi_0 F/2RT) \qquad [1.14]$$

Donde R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta, ε y ε_0 son la permisividad del agua y del vacío, respectivamente, y n es la concentración electrolítica (M).

Esta ecuación es válida para un electrolito simétrico. Para potencial bajo, la ecuación 1.14 puede linealizarse:

$$\sigma_p = \varepsilon \, K \, \Psi_0 \qquad [1.15]$$

El parámetro de Debye, K, viene definido por la ecuación 1.12. El espesor de la doble capa es el inverso del parámetro de Debye.

La situación de una sola doble capa difusa no es representativa de las condiciones que se dan generalmente en la mayoría de los sistemas partícula-electrolito, puesto que las dobles capas de las partículas adyacentes generalmente se solapan. Sin embargo las soluciones expuestas anteriormente son útiles para entender la influencia sobre el espesor de la doble capa consecuencia de cambios en la disolución, lo cual se relaciona directamente con el comportamiento de las suspensiones sólido-líquido.

6.1.3.3. Influencia de variables del sistema sobre la doble capa difusa.

La distribución de iones y de potencial en las proximidades de una partícula cargada se ve afectada por variaciones en la densidad de carga superficial σ o potencial superficial Ψ_0, concentración electrolítica n_0, valencia del catión ν, constante dieléctrica del medio D, y temperatura T. Una indicación aproximada de la influencia de n_0, ν, D y T sobre el espesor de la doble capa viene dada por la expresión:

$$\frac{1}{K} = \left(\frac{\varepsilon_0 DkT}{2n_0 e^2 \nu^2} \right)^{1/2} \qquad [1.16]$$

Esta relación muestra que el espesor de la doble capa es inversamente proporcional a la valencia y a la raíz cuadrada de la concentración y directamente proporcional a la raíz cuadrada de la constante dieléctrica y a la temperatura, permaneciendo constantes el resto de los factores de la ecuación.

Puesto que las fuerzas de repulsión dependen de la magnitud de la interacción entre dobles capas adyacentes, se puede estimar los efectos de cambios en el medio

electrolítico sobre el comportamiento de los coloides. En general, cuanto mayor sea el espesor de la doble capa menor será la tendencia de las partículas en suspensión a flocular (Mitchell, 1993).

Los principales parámetros que afectan al espesor de la doble capa difusa y la estabilidad coloidal son (Mitchell, 1993): constante dieléctrica, concentración electrolítica, temperatura, valencia iónica, tamaño de los iones hidratados presentes, pH del medio y la adsorción de aniones.

- Constante dieléctrica:

La constante dieléctrica es una medida de la facilidad con la cual las moléculas pueden ser polarizadas y orientadas en un campo eléctrico (Mitchell, 1993). Este parámetro representa la capacidad de un fluido para transmitir una carga. Cuantitativamente, la constante dieléctrica viene definida por D en la ecuación de Coulomb (Ecuación 1.1).

A medida que la constante dieléctrica disminuye, la película de fluido que rodea a la partícula y que contiene contraiones debe ser más delgada para que la carga de la superficie sea neutralizada.

Puesto que la mayoría de los líquidos orgánicos presentan constantes dieléctricas inferiores a la del agua, es de esperar que el espesor de la doble capa se reduzca (con la tendencia a la floculación asociada) cuando un líquido orgánico diferente al agua se encuentre rodeando a una partícula coloidal.

El efecto de la constante dieléctrica sobre el espesor de la doble capa se puede resumir en la siguiente expresión:

$$1/K \propto D^{1/2}$$

Inicialmente, la influencia de la constante dieléctrica sobre la doble capa se consideró únicamente a nivel académico, puesto que en los suelos el fluido de poro es generalmente agua. Sin embargo, las arcillas utilizadas en sistemas de almacenamiento de residuos (barreras arcillosas) pueden entrar en contacto con otros líquidos diferentes al agua; en estos casos el agua de poro puede ser sustituida por aceites, disolventes u otros compuestos orgánicos. Una reducción suficiente de las fuerzas de repulsión (es decir, una disminución del espesor de la doble capa) puede llegar a transformar una barrera arcillosa desestructurada e impermeable en una barrera agregada, estructurada y más permeable.

- Concentración de electrolito:

A medida que la concentración de electrolito en la disolución aumenta, el espesor de la doble capa tiende a disminuir, promoviendo la floculación. Un análisis del efecto de la concentración de electrolito sobre la doble capa indica que un incremento en la concentración disminuye el potencial superficial para la condición de carga superficial constante. También, la disminución del potencial con la distancia es más rápida al aumentar la concentración de electrolito. Las interacciones inter-particula se producen incluyendo distancias mucho mayores para una concentración electrolítica baja que para una concentración mayor. El efecto de la concentración salina en el comportamiento de las arcillas ha sido discutido en profundidad por Mitchell (1993). A medida que la concentración salina en los espacios inter-partícula aumenta, la nube de contraiones se comprime más cerca de la superficie, resultando en una disminución de la repulsión electrostática.

- Temperatura:

De acuerdo con la ecuación 1.16, un aumento en la temperatura debería provocar un aumento en el espesor de la doble capa difusa y una disminución en el potencial superficial para una carga superficial constante, permaneciendo constantes el resto de factores. Sin embargo, un aumento de la temperatura conlleva también una disminución de la constante dieléctrica. Las pequeñas variaciones para el producto DT con el cambio en la temperatura significa que la doble capa difusa no se verá afectada en gran medida.

- Efecto de la valencia del catión:

Para disoluciones de la misma molaridad y carga superficial constante, un cambio en la valencia del catión afecta al potencial superficial y al espesor de la doble capa. Un aumento de la valencia del catión conlleva una disminución del espesor de la doble capa y una tendencia hacia la floculación. El efecto de la valencia sobre el espesor de la doble capa puede visualizarse por el efecto sobre $1/K$ en la ecuación 1.16:

$$1/K \propto 1/\nu$$

Además, un incremento en la valencia del catión reduce el potencial de interacción entre superficies, lo que supone una reducción de las fuerzas de repulsión entre partículas.

La adsorción preferencial de los cationes multivalentes, que es un hecho bien establecido de manera experimental, significa que la adición de cantidades relativamente pequeñas de cationes di- o trivalentes a un sistema electrolítico coloide-agua-catión monovalente puede ejercer una influencia significativa sobre las interacciones entre capas difusas y las propiedades físicas del sistema.

- Efecto del tamaño iónico:

Cuanto más pequeño sea el tamaño del ión hidratado, más se podrá aproximar a la superficie de la partícula. Por lo tanto, para una valencia del catión dada, el espesor de la doble capa tiende a disminuir a medida que disminuye el radio hidratado de los cationes de la doble capa. Desde el punto de vista de la interacción entre partículas, cuanto más grande sea el ión, mayor será el grosor que se requiere para acomodar el número necesario de cationes, y por lo tanto mayor será la repulsión inter-partícula.

- Efecto del pH:

Los cambios en el pH pueden influir en el espesor de la doble capa de diferentes maneras. La concentración electrolítica, así como la carga superficial neta de las partículas, se ven afectadas por el pH de la disolución. Altos valores de pH pueden provocar la disociación de los grupos hidroxilo de las superficies oxídicas o de los bordes de las partículas de arcilla aumentando la carga negativa y expandiendo la doble capa. Cuanto mayor sea el pH de la disolución, mayor será la tendencia del protón a disociarse, y mayor será la carga negativa efectiva. Valores de pH bajos reducen esta disociación, bajando la carga superficial, reduciendo el espesor de la doble capa, promoviendo la floculación.

Los cambios en el pH no influyen significativamente en la carga superficial resultante de la sustitución isomorfa en las redes cristalinas de los minerales de la arcilla (carga permanente). Por lo tanto, las arcillas cuya carga superficial sea atribuible mayoritariamente a la sustitución isomorfa (por ejemplo, esmectitas) se verán menos afectadas por cambios en el pH que las arcillas cuya carga superficial se deba mayoritariamente a las reacciones químicas superficiales.

Para el caso de los óxidos, el pH ejerce una influencia marcada sobre la carga superficial. Los óxidos exhiben un comportamiento anfótero. A bajos valores de pH la superficie de los óxidos presentará carga neta positiva, debido a la protonación de los grupos hidroxilo superficiales. A altos valores de pH la carga neta superficial será predominantemente negativa, consecuencia de la disociación de los grupos hidroxilo

superficiales. La química superficial de los óxidos se trata con detalle en el siguiente apartado.

- Adsorción de aniones:

La adsorción de aniones (por ejemplo, borato, fosfato, arseniato) y ciertos surfactantes) por las partículas puede producir un incremento de la carga neta negativa y aumentar el espesor de la doble capa. Como consecuencia se puede producir dispersión.

6.2. La superficie de los óxidos.

6.2.1. El comportamiento ácido-base de los óxidos: pH del punto cero de carga.

En presencia de agua las superficies de los óxidos generalmente presentan grupos hidroxilo superficiales, consecuencia de la coordinación de los átomos metálicos superficiales (que se comportan como ácidos de Lewis) con moléculas de agua. Para la mayor parte de los óxidos, la quimisorción disociativa de moléculas de agua está termodinámicamente favorecida. Por tanto, en presencia de agua, generalmente los óxidos se encuentran recubiertos de grupos hidroxilo superficiales (Figura 1.12). Esos grupos funcionales superficiales contienen los mismos átomos donantes que se encuentran en los grupos funcionales de los ligandos solubles (por ejemplo, hidróxidos y carboxilatos).

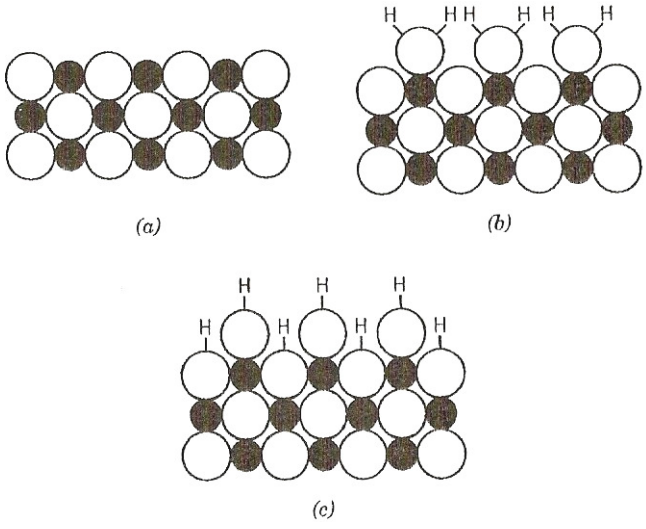


Figura 1.12 – Representación esquemática de la sección transversal de la superficie de un óxido metálico. ●, Iones de metal; ○, iones oxido. Los iones metálicos en la superficie (a) presentan un número de coordinación reducido y se comportan como ácidos de Lewis, (b) En presencia de agua, los iones metálicos superficiales coordinan moléculas de agua, (c) Para la mayoría de los óxidos la quimisorción disociativa de moléculas de agua está favorecida (Reproducido de Stumm y Morgan, 1996).

La toma y liberación de protones por estos grupos -OH superficiales puede describirse utilizando los principios del equilibrio ácido base (Stumm y Morgan, 1996):

$$S\text{-}OH + H^+ \leftrightarrow S\text{-}OH_2^+ \quad [1.17]$$

$$S\text{-}OH\ (+\ OH^-) \leftrightarrow S\text{-}O^- + (H_2O) \quad [1.18]$$

Ecuaciones de equilibrio para las cuales se pueden definir las correspondientes constantes de acidez:

$$K_{a1}^s = \frac{\{SOH\}[H^+]}{\{SOH_2^+\}}\ mol/l \quad [1.19]$$

$$K_{a2}^s = \frac{\{SO^-\}[H^+]}{\{SOH\}}\ mol/l \quad [1.20]$$

Donde { } indica la concentración de especies superficiales en mol/kg y [ ] indica la concentración de solutos (M).

La densidad de carga superficial neta de un óxido hidratado viene determinada por la transferencia de protones y por las reacciones con otros aniones o cationes. En general, la densidad de carga neta de un óxido hidratado viene dada por la expresión:

$$\sigma_p = F[\Gamma_H - \Gamma_{OH} + \Sigma(Z_M\ \Gamma_M) + \Sigma(Z_A\ \Gamma_A) \quad [1.21]$$

Donde σ_p es la densidad de carga superficial (C/m^2), F es la constante de Faraday, Z es la valencia del ión adsorbido y Γ_H, Γ_{OH}, Γ_M y Γ_A son las densidades de adsorción (mol/m^2) de H^+, OH^-, iones metálicos y aniones, respectivamente.

La carga protónica neta (en C/m^2), la carga debida a la unión de protones (protonación superficial) viene dada por:

$$\sigma_H = F\ (\Gamma_H - \Gamma_{OH}) \quad [1.22]$$

Las cargas superficiales en mol/kg pueden ser fácilmente calculadas si se conoce la superficie específica del óxido.

Es evidente que la carga superficial debida a las reacciones de protonación-deprotonación de los grupos hidroxilo superficiales depende del pH. Cada pérdida de protón reduce la carga de la superficie. Como hemos visto, la carga superficial de los óxidos es consecuencia de su comportamiento anfótero, es decir, la superficie presentará carga superficial neta positiva a bajo pH y negativa a alto pH, obviamente, debe existir un valor para el cual la carga sea cero. Por definición, el punto cero de carga (pzc) es el valor de pH para el cual la carga superficial neta es cero. Para los óxidos, se deben diferenciar los siguientes puntos de carga cero (Stumm y Morgan, 1996):

- El punto cero de carga (pzc) o punto isoeléctrico (pH_{iso}), valor de pH para el cual la densidad de carga superficial neta es cero ($\sigma_p = 0$). Es la condición donde las partículas no se mueven en un campo eléctrico.
- Punto de carga protónica neta cero (pznpc): si se quiere especificar que el pzc del óxido se establece únicamente por la reacciones de enlace con H^+ u OH^-, se define el punto de carga protónica neta cero (pznpc).
- Punto de efecto salino cero (pzse): valor de pH para el cual la carga superficial no se ve afectada por los cambios en la concentración de un electrolito de fondo "inerte", este es el punto de efecto salino cero (pzse), es decir, para este pH: $d\sigma_p/dI = 0$, donde I es la fuerza iónica.

6.2.2. Complejación superficial.

Para entender la distribución de iones en la interfase óxido-electrolito es necesario previamente establecer que el desarrollo de la carga en las superficies oxídicas es consecuencia generalmente de interacciones de tipo coordinativo en la superficie sólida. Los principios de la complejación superficial se entienden asumiendo que el comportamiento de los grupos superficiales es similar a la de las correspondientes especies en disolución. La formación de complejos superficiales con cationes supone la coordinación del ión metálico con los átomos de oxígeno (donantes electrónicos) y la liberación de protones de la superficie (Bradl, 2005):

$\underline{S}OH + M^{2+}_{(aq)} = \underline{S}OHM^{2+}_{(aq)}$ (adsorción de esfera externa)) [1.23]

$\underline{S}OH + M^{2+}_{(aq)} = \underline{S}OM^{+} + H^{+}$ (adsorción de esfera interna monodentada) [1.24]

$2\underline{S}OH + M^{2+}_{(aq)} = (\underline{S}O)_2M^{0} + 2H^{+}$ (adsorción de esfera interna bidentada) [1.25]

Donde SOH representa un sitio hidroxilo superficial (y S es un átomo metálico superficial del mineral adsorbente, y M^{2+} representa un ión metálico divalente completamente hidratado (el agua se omite por claridad) en disolución acuosa.

Para el caso de la complejación superficial de aniones el principal mecanismo es el intercambio de ligando, en este caso el grupo hidroxilo superficial es intercambiado con otro ligando (Stumm y Morgan, 1996):

$$\underline{S}OH + L^-_{(aq)} = \underline{S}L + OH^- \quad [1.26]$$

$$2\underline{S}OH + L^-_{(aq)} = \underline{S}_2L + 2OH^- \quad [1.27]$$

Este proceso es un proceso competitivo, es decir, los iones OH^- y otros ligandos compiten por el ácido de Lewis que es el ión central del óxido hidratado (un ácido de Lewis se entiende como un sitio superficial que es capaz de recibir un par de electrones del adsorbato). Ambos procesos son procesos dependientes del pH.

Los complejos superficiales pueden ser de esfera interna o de esfera externa. Si se establece un enlace químico (generalmente covalente) entre el metal y los iones oxígeno donantes de la superficie del óxido, entonces se forma un complejo de esfera interna. Si el ión de carga opuesta se aproxima a los grupos superficiales a una cierta distancia (llegando incluso a situarse en la capa difusa de la doble capa), estando separados por una o más moléculas de agua, entonces el complejo se denomina de esfera externa (Figura 1.13).

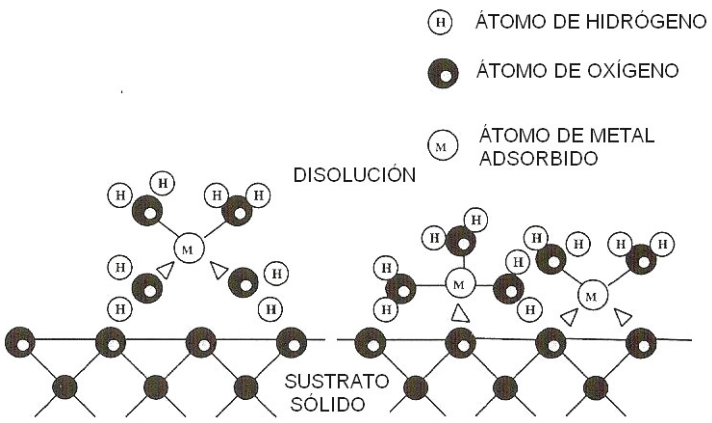


Figura 1.13 – Representación esquemática de posibles complejos de adsorción en la interfase mineral/agua (adaptado de Bradl, 2005).

Es muy importante establecer diferencias entre estos dos tipos de complejos. En los complejos de esfera interna los iones O de la superficie del óxido actúan como dadores σ, aumentando la densidad electrónica del ión metálico coordinado. Esto significa que las propiedades de este ión cambian, constituyendo una entidad diferente al mismo ión formando un complejo de esfera externa o en el seno de la capa difusa. Otra diferencia importante es que los complejos de esfera externa implican mecanismos de enlace electrostáticos y por lo tanto son menos estables que los complejos superficiales de esfera interna., es decir, un contaminantes retenido mediante un mecanismo de esfera externa es más móvil que uno retenido mediante un mecanismo de esfera interna.

6.2.3. Distribución de cargas en la interfase óxido-electrolito: el modelo de la triple capa.

La interfase óxido-electrolito requiere su propio modelo de estructura interfacial con la finalidad de incorporar los principios de la complejación superficial y la contribución electrostática a los procesos de adsorción. Los modelos desarrollados son numerosos y de complejidad diversa, y se pueden denominar modelos químico-electrostáticos. El aspecto clave a abordar en estos modelos de distribución es como relacionar los conceptos "químicos" de la interfase óxido-agua (complejación superficial) con los conceptos electrostáticos (densidad de carga y potencial eléctrico). Un modelo simple que integra ambos conceptos (químico y electrostático) para la interfase óxido-electrolito se puede desarrollar incluyendo todas las especies superficiales como parte de la densidad de carga neta σ_p, es decir, la carga de la partícula incluye la carga estructural, la carga protónica y la carga debida a la formación de complejos superficiales (de esfera interna y externa). Este modelo requiere un potencial superficial, ψ_0 y una densidad de carga, $\sigma_p = - \sigma_D$ (densidad de carga en la capa difusa). Las consideraciones químicas incluyen la densidad de sitios superficiales y las constantes de la ley de acción de masas para los iones adsorbidos específicamente. Los modelos desarrollados difieren en su complejidad y son revisados en profundidad por Goldberg (1998) y Bradl (2005). En general, los modelos químico-electrostáticos más complejos se basan en el establecimiento de diferentes planos de carga para los diferentes planos asociados a la superficie del óxido (Figura 1.14). Por ejemplo, en el modelo de Stern simple los iones enlazados por complejos de esfera interna se

localizarían en la superficie, y los iones enlazados por complejos de esfera externa se situarían en el plano β de la figura 1.14, con estos dos planos descritos por una capacitancia.

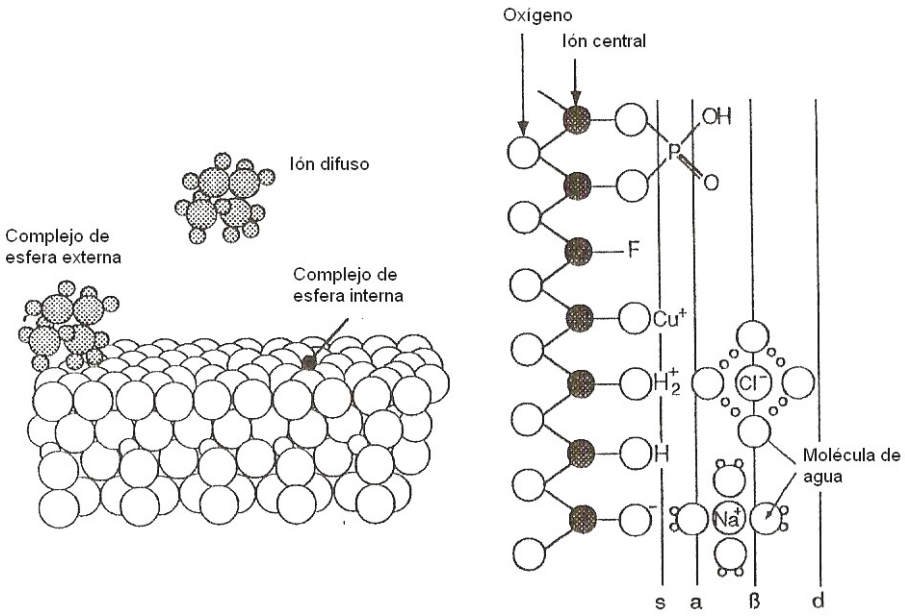


Figura 1.14 – Formación de un complejo superficial entre un ión sobre la superficie de un óxido hidratado. El ión puede formar un complejo de esfera interna, un complejo de esfera externa, o localizado en la capa difusa. La figura también muestra un esquema de la superficie de un óxido hidratado, mostrando planos asociados con los grupos superficiales hidroxilo ("s"), complejos de esfera interna ("a"), complejos de esfera externa ("β"), y la capa difusa ("d") (Adaptado de Stumm y Morgan, 1996).

Entre los modelos desarrollados, uno de los más utilizados para describir las interacciones de las moléculas con la superficie de los óxidos es el modelo de la triple capa. Consiste esencialmente en un modelo de Stern-Grahame expandido, es decir, los iones enlazados por esfera interna se sitúan como iones parcialmente solvatados en el plano más próximo a la superficie. El modelo trata la interfase sólido-disolución como un sistema compuesto de dos capas de capacitancia constante, el plano-o y el plano-β, rodeados por una capa difusa (plano-d) (Figura 1.15). Los protones y otras especies que forman complejos de esfera interna se localizan en el plano-o. La complejación de esfera externa se produce en el plano-β. La capa difusa contiene contraiones hidratados, enlazados débilmente, que neutralizan la carga desarrollada en los planos –o y -β. En

este modelo, la adsorción de iones en el plano-β crea una carga σ_β y la electroneutralidad se puede expresar como (Bradl, 2005):

$$\sigma_0 + \sigma_\beta + \sigma_d = 0 \qquad [1.28]$$

Considerando que las regiones comprendidas entre los planos 0 y β, y entre los planos β y d vienen definidas por una capacitancia C_1 y C_2, respectivamente, la relación entre carga y potencial viene dada por:

$$\psi_0 - \psi_\beta = \frac{\sigma_0}{C_1} \qquad [1.29]$$

Y

$$\psi_0 - \psi_d = \frac{\sigma_0 + \sigma_d}{C_1} = -\frac{\sigma_d}{C_2} \qquad [1.30]$$

La relación entre carga y potencial en el plano difuso d puede ser calculada por la teoría de Gouy-Chapman:

$$\sigma_d = \sqrt{8\varepsilon\varepsilon_0 RTI10^3}\,\sinh\left(\frac{zF\Psi_d}{2RT}\right) \qquad [1.31]$$

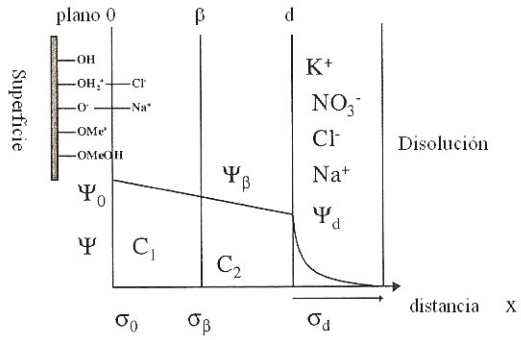


Figura 1.15 – Ilustración esquemática de la interfase de acuerdo al modelo de la triple capa (TLM) (adaptado de Bradl, 2005).

De una manera general, la adsorción de iones metálicos puede ocurrir o bien en el plano 0 o en el plano β. Para aplicar el TLM a la adsorción de iones es necesaria la

determinación de las dos capacitancias C_1y C_2. El TLM es un modelo más complejo y contiene más parámetros ajustables que otros modelos más simples (CCM, DLM), sin embargo, presenta la ventaja de ser un modelo más realista, puesto que tiene en cuenta las reacciones de complejación superficial de esfera externa e interna.

6.3. Fuerzas de interacción en las interfases.

6.3.1. Tipos de enlace interatómico e intermolecular.

Las fuerzas de enlace interatómico e intermolecular mantienen a la materia unida. En las interfases existen fuerzas no neutralizadas; la naturaleza y la magnitud de esas fuerzas influyen en la formación de los minerales del suelo, la estructura, tamaño y forma de las partículas y en los fenómenos físico-químicos que gobiernan las propiedades y el comportamiento mecánico de un material.

Los conceptos actuales de la estructura del átomo y de las fuerzas de enlace entre partículas se basan en la mecánica cuántica. Los enlaces interatómicos se forman cuando electrones de átomos adyacentes interaccionan de tal forma que sus niveles energéticos se reducen. Si la reducción de energía es grande, entonces se establece un enlace fuerte o primario. En este tipo de enlaces únicamente participa la capa externa de electrones o capa de valencia. Hay tres tipos de enlace primario: covalente, iónico y metálico. Éstos se diferencian en la localización espacial de los electrones de enlace. Las energías de esos enlaces por mol de átomos enlazados oscilan entre 60×10^3 y más de 400×10^3 J (15-100 kcal). A continuación se describen brevemente y de manera simplificada los diferentes tipos de enlace.

- Enlace covalente:

En el enlace covalente, uno o más electrones de enlace son compartidos por dos núcleos atómicos con la finalidad de completar la capa de valencia de cada átomo. Los enlaces covalentes son frecuentes en gases. En el estado sólido, los enlaces covalentes se forman principalmente entre átomos no metálicos como el oxígeno, cloruro, nitrógeno y fluoruro. Puesto que únicamente participan en el enlace ciertos electrones, los enlaces covalentes son direccionales. Como resultado, los átomos enlazados covalentemente presentan ángulos de enlace fijos.

- Enlace iónico:

Los enlaces iónicos se forman entre iones libres cargados positivamente y negativamente que adquieren su carga por pérdida o ganancia de electrones. Los

cationes (átomos cargados positivamente que son atraídos por el cátodo en un campo eléctrico) se forman a partir de átomos que ceden uno (o más) electrones poco retenidos de su capa más externa y que presentan un estado energético alto. Los aniones (átomos cargados negativamente que son atraídos por el ánodo) son aquellos átomos que necesitan únicamente unos pocos electrones para completar su capa externa. Puesto que los iones están cargados eléctricamente, se pueden desarrollar energías de atracción (y de repulsión) fuertes entre ellos. El enlace iónico es no-direccional. Cada catión atrae todos los aniones cercanos. Puesto que el enlace iónico genera una separación entre los centros de carga positiva y negativa en una molécula, la molécula se orienta en un campo eléctrico formando un dipolo. La fuerza de este dipolo se expresa en términos del *momento dipolar* μ.

- Enlace metálico:

Los metales contienen electrones de valencia poco retenidos que mantienen a los iones metálicos positivos juntos y que son capaces de moverse a través del material sólido. Este enlace es de poca importancia para el presente trabajo y en general para la química de suelos.

Además de estos enlaces se pueden establecer otros tipo de enlaces que son débiles en comparación pero que pueden llegar a ser lo suficientemente fuertes como para determinar la disposición final de los átomos en los sólidos y constituyen fuerzas de atracción entre partículas de pequeño tamaño y entre líquidos y partículas sólidas. Estos enlaces se denominan enlaces secundarios y son: el enlace de hidrógeno y las fuerzas de London-van der Waals.

- El enlace de hidrógeno:

Si un ión hidrógeno forma el extremo positivo de un dipolo, entonces su atracción por el extremo negativo de una molécula adyacente se denomina enlace de hidrógeno. Los enlaces de hidrógeno únicamente se forman entre átomos muy electronegativos como el oxígeno y el fluoruro, ya que estos átomos generan los dipolos más fuertes. Los enlaces de hidrógeno son importantes pues determinan algunas de las características de los minerales de la arcilla y en la interacción entre las superficies de las partículas sólidas y el agua.

- Fuerzas de London-van der Waals:

London mostró que existía un tipo adicional de fuerza entre átomos y moléculas, cuya naturaleza era siempre atractiva. Su origen puede ser explicado cualitativamente

considerando que las moléculas neutrales o los átomos constituyen sistemas de cargas oscilantes que producen dipolos sincronizados que se atraen mutuamente; por lo tanto esta fuerza es también básicamente una fuerza de tipo eléctrico. Esta fuerza se conoce como *fuerza de dispersión* o más frecuentemente como *fuerza de London-van der Waals*. Esta fuerza es una de las causas de la desviación de los gases reales del comportamiento ideal y de la licuefacción de los gases. La energía de interacción resultante de estas fuerzas de dispersión (10-40 kJ/mol) es pequeña en comparación a la energía del enlace covalente o enlace electrostático (>>40 kJ/mol), pero grande en comparación con las energías de orientación o inducción (<10 kJ/mol). La energía de atracción resultante por unidad de superficie entre dos superficies planas es inversamente proporcional al cuadrado de la distancia *x*:

$$V_A = -\frac{A}{12\pi x^2} \qquad [1.32]$$

Donde *A* es la constante de Hamaker. Su valor depende de la densidad y polarizabilidad del material y típicamente presenta valores del orden de 10^{-19} a 10^{-20} J en sistemas acuosos. La constante de Hamaker es menor para materiales orgánicos. Esta ecuación es válida para distancias de aproximadamente 200 Aº; para distancias de separación mayores se debe realizar una corrección para que la energía de atracción disminuya como $1/x^3$.

6.3.2. Adsorción.

La adsorción, la acumulación de materia en la interfase sólido-líquido, es la base de la mayor parte de los procesos químicos superficiales (Stumm y Morga, 1996):

1. Influye en la distribución de sustancias entre la fase acuosa y la materia particulada, lo cual, de hecho, afecta al transporte de las mismas. La adsorción ejerce una influencia pronunciada sobre la especiación en medio acuoso.
2. La adsorción influye en las propiedades electrostáticas de las partículas en suspensión y de los coloides, lo cual afecta a la tendencia a la agregación o a la dispersión de los mismos.
3. La adsorción influye en la reactividad de las superficies. Se ha puesto de manifiesto que la velocidad de diferentes procesos, como la precipitación (nucleación heterogénea y precipitación superficial), la disolución de minerales

(importante para la meteorización de rocas, formación de sedimentos y suelos y para la corrosión de estructuras y metales), la catálisis y fotocatálisis de los procesos redox, depende en gran medida de las propiedades de las superficies (especies superficiales e identidad estructural).

Los átomos, moléculas e iones experimentan fuerzas de interacción entre sí en la interfase sólido-líquido. Estas incluyen:

1. Reacciones de complejación superficial (formación de enlaces de coordinación en la superficie con metales y con ligandos)
2. Interacciones eléctricas en las superficies, que actúan sobre mayores distancias que las fuerzas químicas.
3. Expulsión hidrofóbica de sustancias hidrofóbicas (incluyendo solutos orgánicos apolares), las cuales generalmente son muy poco solubles en agua, por lo que tienden a reducir el contacto con el agua, situándose en medios relativamente apolares. Como consecuencia se acumulan en las superficies sólidas.
4. Adsorción de surfactantes (moléculas que contienen un grupo hidrofóbico). La tensión interfacial y la adsorción se encuentran íntimamente relacionadas como muestra la ley de adsorción de Gibbs, la cual establece que las sustancias que reducen la tensión superficial se adsorben a las superficies.
5. Adsorción de polímeros y de polielectrolitos, fenómeno que influye en la interacción entre partículas y en la unión de coloides y bacterias a las superficies.

6.3.3. Cambio iónico.

El término cambio iónico se puede definir de una manera general como cualquier sustitución de un ión en una fase sólida en contacto con una disolución por otro ión. De una manera más restringida, el término *cambio iónico* se utiliza para caracterizar la sustitución de un ión adsorbido, fácilmente reemplazable, por otro. Este concepto, utilizado en la ciencia del suelo, supone un fenómeno superficial que implica a especies cargadas formando complejos de esfera externa o a especies localizadas en la capa difusa (Sposito, 1989; Stumm, 1992).

La definición de la *capacidad de intercambio iónico* es todavía más complicada. De manera operacional, la capacidad de intercambio iónico de un suelo (o de los minerales del suelo o de sedimentos) se define como el número de moles de carga

iónica adsorbida que pueden ser desorbidos por unidad de masa de suelo bajo unas condiciones de temperatura, presión, composición de la solución del suelo y relación suelo-solución (Sposito, 1989). La medida de la capacidad de intercambio iónico generalmente supone la sustitución de los iones fácilmente intercambiables por un catión o un anión "estándar".

La capacidad de intercambio catiónico de una doble capa negativa se puede definir como el exceso de contraiones que pueden ser intercambiados por otros cationes. En este caso, la capacidad de intercambio catiónico aumenta con la dilución y llega a equipararse con la carga superficial total para grandes diluciones. Puesto que los cationes son adsorbidos a la superficie de la arcilla electrostáticamente no solo debido a la carga permanente (consecuencia de la sustitución isomorfa), sino también debido a la carga protónica, la capacidad de intercambio catiónica depende del pH (aumenta con el pH) (Stumm y Morgan, 1996)

La teoría de la doble capa predice cualitativamente que la afinidad de un intercambiador iónico (arcilla, zeolita, resina de intercambio iónico) por los iones bivalentes es mayor que para los iones monovalentes y que esta selectividad para los iones de mayor valencia disminuye con el aumento de la fuerza iónica de la disolución. Sin embargo, de acuerdo con la teoría de Gouy, no habría selectividad del intercambiador en el caso de iones igualmente cargados.

La *afinidad relativa* se puede definir cuantitativamente mediante la aplicación de la ley de acción de masas a las reacciones de intercambio, pudiéndose definir un coeficiente de selectividad. Así por ejemplo, para las reacciones de intercambio:

$$\{Na^{+}R^{-}\} + K^{+} \leftrightarrow \{K^{+}R^{-}\} + Na^{+} \qquad [1.33]$$

$$2\{Na^{+}R^{-}\} + Ca^{+2} \leftrightarrow \{Ca^{+2}R_2^{-2}\} + 2Na^{+} \qquad [1.34]$$

Donde R^{-} representa la superficie cargada negativamente del intercambiador catiónico. El coeficiente de selectividad, Q, viene dado por las expresiones:

$$Q_{(NaR \rightarrow KR)} = \frac{X_{KR}\left[Na^{+}\right]}{X_{NaR}\left[K^{+}\right]} \qquad [1.35]$$

$$Q_{(NaR \rightarrow CaR)} = \frac{X_{CaR}\left[Na^{+}\right]^{2}}{X_{NaR}^{2}\left[Ca^{+2}\right]} \qquad [1.36]$$

Donde *X* representa la fracción equivalente del contraión en el intercambiador. Los coeficientes de selectividad se pueden tratar como constantes de equilibrio para describir, al menos semicuantitativamente, los equilibrios de intercambio de iones, pero esos coeficientes no son constantes ni tampoco están termodinámicamente bien definidos.

Los cationes presentan diferente probabilidad de ser adsorbidos por un coloide. Utilizando coeficientes de selectividad se pueden establecer series de afinidad. La mayor parte de las arcillas siguen las series de afinidad de Hofmeister, que también se aplican a las superficies de los óxidos (Stumm, 1992):

$$Cs^{+}>K^{+}>Na^{+}>Li^{+}$$
$$Ba^{+2}>Sr^{+2}>Ca^{+2}>Mg^{+2}$$

El ión con mayor radio hidratado tiende a ser desplazado por el ión de menor radio hidratado. Las series de afinidad pueden verse alteradas por efectos derivados del principio de acción de masas, es decir por la presencia de una concentración elevada de un catión específico en la disolución.

El intercambio catiónico influye sobre el espesor de la doble capa, y esto puede modificar la permeabilidad del suelo arcilloso consecuencia de las modificaciones provocadas en la estructura del material. La sustitución de un catión monovalente por un catión divalente se traduce en una reducción del espesor de la doble capa, disminuyendo la repulsión inter-partícula y la dispersión, aumentando la floculación y aumentando la permeabilidad. Los minerales de la arcilla que presentan CIC alta ven más afectadas sus propiedades por el intercambio catiónico que los minerales que presentan baja CIC (por ejemplo, caolinita). La capacidad de intercambio catiónico aumenta con la superficie específica y la carga de las superficies de la arcilla.

6.4. Importancia de la doble capa eléctrica para las barreras arcillosas.

El espesor de la doble capa es un factor extremadamente determinante de las propiedades físicas y geotécnicas de una barrera arcillosa. El conocimiento del comportamiento coloidal de las partículas permite estimar y profundizar en el fenómeno floculación-defloculación, en el comportamiento hinchamiento-retracción y en la estructura y estabilidad estructural de los suelos con predominio de finos. Además,

proporciona una base para la predicción de los efectos sobre las propiedades físicas consecuencia de los cambios en las propiedades químicas de la disolución de poro.

Algunos métodos de estabilización del suelo utilizan mezclas cuyos efectos dependen, al menos parcialmente, del intercambio iónico y de los cambios en las interacciones entre dobles capas para modificar las fuerzas inter-partículas y la ordenación de las partículas. Un ejemplo es la utilización de dispersantes químicos para producir una ordenación de las partículas defloculada, dispersa y con una gran densidad para garantizar una conductividad hidráulica baja. Otro ejemplo es el empleo de floculantes para proporcionar una estructuración más abierta, aumentando la conductividad hidráulica y facilitándose así el drenaje.

Las propiedades de intercambio iónico y de estabilidad estructural son aspectos muy importantes en la utilización adecuada de un material en los sistemas de barrera para la contención de residuos. La primera es importante en relación con la adsorción y desorción de diferentes compuestos químicos. La segunda determina la conductividad hidráulica y la resistencia de la barrera. Los cambios potenciales que pueda sufrir la barrera a lo largo de varios decenios es un aspecto muy importante para el almacenamiento seguro de residuos peligrosos, por no hablar del almacenamiento de residuos nucleares, para lo cual se requieren instalaciones seguras durante cientos de años.

Desde el punto de vista de la reactividad química, hemos visto que las reacciones de los contaminantes con las superficies presentan un componente electrostático importante; es más, para el caso de los óxidos la carga de las superficies tiene su origen en las reacciones de protonación-deprotonación y en la complejación superficial, lo cual afecta directamente a la distribución de cargas en la interfase sólido-líquido, afectando tanto a las propiedades geotécnicas como a las propiedades reactivas del material. Por lo tanto, el conocimiento de las respuestas del sistema sólido-electrolito a los cambios nos puede ayudar a conocer el comportamiento del sistema de barrera en su totalidad.

OBJETIVOS

Con este estudio se pretende estudiar la utilización de lodo rojo de bauxita como integrante de un sistema de contención e inactivación de residuos, de bajo coste y alta eficacia, con un doble mecanismo de actuación: por una parte impidiendo la infiltración en el medio de los lixiviados procedentes de los residuos, y por otra parte, actuando como barrera química (atenuando la carga contaminante de dichos lixiviados, en el supuesto de que se produzcan incrementos de la permeabilidad del sistema de contención a largo plazo):

Los objetivos fundamentales de esta investigación son los siguientes:

1. Caracterizar química y mineralógicamente en profundidad el lodo rojo de bauxita, incluyendo sus propiedades superficiales y electroquímicas.
2. Estudiar las propiedades físicas y geotécnicas del lodo rojo, y establecer las condiciones de preparación adecuadas para lograr un comportamiento óptimo del material.
3. Conocer el comportamiento geotécnico del lodo rojo compactado, especialmente en relación al comportamiento hidráulico.
4. Estudiar el comportamiento del lodo rojo en condiciones extremas de acidez, basicidad y ambiente reductor, especialmente en relación a la capacidad del material para neutralizar efluentes ácidos y los mecanismos implicados en este proceso.
5. Examinar la compatibilidad química y física entre el lodo rojo y diversos compuestos representativos de los residuos, incluyendo alcoholes, hidrocarburos, compuestos organoclorados y ácidos
6. Evaluar la retención por el lodo rojo de metales pesados y metaloides altamente tóxicos, en concreto, mercurio y arsénico. Este objetivo pretende abarcar no únicamente el establecimiento de la efectividad del lodo rojo al respecto, sino el conocimiento profundo de los mecanismos implicados en el proceso, así como de las modificaciones o cambios que puedan ocurrir en la superficie del material como consecuencia de su actividad.
7. Aplicación del lodo rojo para la retención de contaminantes (Hg y As) en un efluente real, es decir, evaluar la efectividad del lodo rojo para la atenuación de la carga contaminante de un lixiviado de vertedero de RSU real.

Adicionalmente, en este trabajo se persiguen una serie de objetivos secundarios, inherentes a la investigación en sí misma:

1. El desarrollo de una metodología específica para el estudio de los lodos rojos, un material con unas propiedades especiales y características, lo cual obliga al desarrollo y adaptación de las técnicas experimentales convencionales al material.
2. El desarrollo y modificación de equipos convencionales para ser empleado en el ensayo de lodos.
3. La aplicación de reconocidos modelos predictivos del comportamiento del material en relación a la retención de contaminantes para el sistema lodo rojo/agua.
4. La revisión, interpretación y ordenación de los resultados obtenidos por otros investigadores sobre la reutilización de materiales residuales.

MATERIALES Y MÉTODOS

1. Toma de muestra y preparación.

El lodo rojo utilizado en este estudio procede de la factoría de ALCOA-Europa en San Cibrao (Lugo, España). El lodo rojo fue muestreado a la salida de los filtros de tambor, en forma de suspensión alcalina (pH 10,2), utilizando contenedores de plástico de cincuenta litros de capacidad. Dada la estabilidad del material se muestreó cantidad suficiente para la realización de todos los experimentos (aproximadamente 150 – 200 kg en peso seco). El lodo rojo en esta forma fue transportado al laboratorio donde se almacenó en oscuridad a temperatura ambiente hasta su utilización.

La preparación del lodo rojo se realizó bajo la máxima de un *pretratamiento mínimo*, con el objetivo por un lado de no modificar las propiedades del material y por otro con vistas a su aplicación práctica. En general, el pretratamiento dado al lodo rojo incluyó una etapa de secado y una pulverización. Para algunas determinaciones y experimentos específicos se realizaron algunos tratamientos adicionales, como por ejemplo el lavado, que se describirán en los apartados correspondientes. El pretratamiento aplicado fue ligeramente diferente en función de las propiedades y aplicaciones estudiadas:

- Propiedades físicas y geotécnicas:

El lodo rojo se secó al aire durante un período no inferior a tres semanas (período determinado experimentalmente), y se pulverizó empleando un molino de martillos. No se aplicó ningún otro tipo de tratamiento antes de su utilización. El lodo rojo pulverizado se homogeneizó mediante el método del cuarteo y se almacenó en bolsas hasta su uso.

- Propiedades químicas (incluyendo caracterización del material y experimentos de adsorción):

El lodo rojo fue secado al aire, pulverizado hasta un tamaño de partícula inferior a 0,250 mm, empleando un rodillo de madera y un tamiz de acero de 0,250 mm de apertura de malla. No se aplicó ningún otro tipo de pretratamiento, excepto para el análisis de la composición total del lodo rojo (pulverización hasta 50 μm) y para la determinación de las propiedades superficiales (lavado con agua desionizada). El producto obtenido se homogeneizó y se almacenó a temperatura ambiente recipientes de polipropileno herméticos hasta su uso.

2. Propiedades físicas y químicas del lodo rojo.

2.1. Composición química del lodo rojo.

2.1.1. Metales (excepto mercurio) y metaloides.

El lodo rojo seco al aire y con tamaño de partícula inferior a 0,250 mm fue molido en un mortero de ágata hasta un tamaño de partícula inferior a 50 μm. El material así obtenido fue sometido a digestión en medio ácido utilizando un microondas CEM (Modelo) operando a 60 psi de presión y 95% de potencia. Submuestras de 200 ± 5 mg de lodo rojo fueron pesadas en una balanza analítica Sartorious e introducidas en reactores de digestión de Teflón®. Como ácidos digestores se utilizaron HF 40% (5 ml) y HNO_3 60% (2,5 ml) ambos de calidad ACS-ISO. La digestión del lodo se realizó en dos etapas, una primera etapa de ataque por la disolución HF/HNO_3 y una segunda etapa en la cual se adicionaron 50 ml de una disolución saturada de H_3BO_3. Las condiciones de operación del microondas en esta segunda etapa fueron las mismas que en la primera. Finalizada la etapa de digestión el contenido de los reactores de digestión fue transferido a matraces aforados de 250 ml, enrasándose con agua MilliQ^{PLUS} (18 MΩ/cm de resistividad específica). La disolución ácida se transfirió a botes de polipropileno lavados previamente con HNO_3 diluido (al menos 12 horas) y agua MilliQ^{PLUS}. Las muestras fueron conservadas a 4 ºC hasta las determinaciones analíticas correspondientes. Fe, Al, Ti, Ca, Mg, Si, Cr y Zr fueron analizados cuantitativamente mediante espectrofotometría de absorción atómica de llama (Perkin-Elmer M2100), Na y K fueron analizados mediante espectrofotometría de emisión atómica (Perkin-Elmer M2100); Cd, Mn, Cu, Sr, Rb y Ni fueron analizados mediante espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito (Perkin-Elmer AS700). En el extracto ácido también fueron determinados As, Se y Sb mediante espectrofotometría de absorción atómica con generación de hidruros (Perkin-Elmer M2100 con generador de hidruros MHS-10).

2.1.2. Mercurio.

El contenido en Hg fue determinado directamente en la muestra seca y molida de lodo rojo sólido utilizando un analizador de mercurio con descomposición térmica (Altec Ltd. LECO AMA 254). La longitud de onda utilizada para la determinación del Hg vapor fue de 253, 65 nm y el límite de detección fue de 0,01 ng Hg.

2.1.3. Fósforo total y fósforo asimilable.

2.1.3.1. Fósforo total.

El contenido de fósforo total del lodo rojo fue determinado por digestión ácida del lodo rojo y determinación colorimétrica.

- Digestión de la muestra sólida:

Se pesan 500 mg de lodo rojo seco al aire, molido y tamizado por tamiz de apertura de malla de 63 μm y se calcinan en un crisol durante 60 minutos a una temperatura de 450 ºC. El lodo rojo calcinado se transfiere cuidadosamente a una cápsula de teflón, lavando el crisol con una cantidad mínima de agua desionizada. En la cápsula de teflón conteniendo el lodo se adicionan 10 ml de HF 40% (PA-ACS ISO) y cinco gotas de H_2SO_4 concentrado. La mezcla se evapora a sequedad empleando un baño de arena a 220 ºC, dejándose enfriar a continuación. De nuevo se añaden otros 10 ml de HF 40% y cinco gotas de H_2SO_4 concentrado y se continua calentando la mezcla en el baño de arena. Una vez que se evapora una parte de la disolución ácida se adicionan 10 ml de HCl 35%, evaporándose la mezcla a sequedad en el baño de arena. Una vez seca, se retira del baño y se deja enfriar. Una vez enfriada, se adicionan 6 ml de una disolución de HCl 6M. Se cubre la cápsula de teflón con un vidrio de reloj y se calienta en el baño aproximadamente 10 minutos hasta que se disuelva completamente el residuo. Una vez disuelto se retira la cápsula del baño y se deja enfriar. A continuación se transfiere el contenido de la cápsula a matraces de 100 ml filtrándose la disolución ácida con filtros de papel (Whatman 40) y enrasándose con agua desionizada. Se debe realizar un blanco para el cual se sigue el mismo proceso que el aplicado a las muestras.

- Determinación del fósforo:

El fósforo se determina en la disolución ácida por el método del molibdato amónico. Se toman con pipeta entre 1 y 5 ml (según el contenido en P) de la disolución ácida (muestra y blanco) y se transfieren a un matraz de 25 ml. Se añade 1 ml de disolución acuosa saturada de H_3BO_3 y se realiza un proceso de neutralización consistente en la adición de dos gotas de indicador (p-nitrofenol), gotas de disolución diluida (0,5M) de NH_4OH hasta color amarillo y gotas de disolución diluida (0,5M) de H_2SO_4 hasta incoloro. Una vez realizada la neutralización se añaden 5 ml de una disolución de ácido ascórbico y molibdato de amonio, denominada convencionalmente como disolución B. La disolución B se prepara de manera extemporánea por disolución de 1 g de ácido ascórbico en 100 ml de una disolución ácida de molibdato de amonio y

tartrato de antimonio (55 ml de H_2SO_4 concentrado, 4,8 g de molibdato y 0,11 g de tartrato a un litro con agua destilada) denominada disolución A. Finalmente se enrasa con agua desionizada a 25 ml. El fósforo forma un complejo fosfomolíbdico de color azulado. La determinación de la concentración de fósforo se realizó por espectrofotometría UV-Vis por lectura de la absorbancia a una λ = 882 nm utilizando un espectrofotómetro Hitachi 2000. La absorbancia máxima se alcanza a los 10 minutos.

Para la determinación espectrofotométrica se requiere un blanco y una recta de calibrado. El blanco espectrofotométrico se obtiene aplicando el mismo procedimiento al blanco preparado en la etapa de digestión que a las muestras. La recta de calibrado se obtiene por lectura de disoluciones patrón o estándar con concentraciones de P comprendidas entre 0,08 mg/l y 0,24 mg/l, preparadas por dilución de una disolución stock de fósforo de 2 mg/l de concentración. El procedimiento aplicado a las disoluciones estándar es el mismo que para blanco y muestras.

La concentración de fósforo en el sólido se expresa como mg/g de P_2O_5 y puede ser calculado mediante la expresión 2.1:

$$\text{mg/g } P_2O_5 = (L\text{-}B) \times D \times (1000/V) \times (1/P) \times f \qquad [2.1]$$

Donde: L = lectura espectrofotométrica de la muestra (mg/l).

B = lectura espectrofotométrica del blanco (mg/l)

D = dilución realizada de la disolución ácida (ej, para 1 ml de disolución, el factor de dilución es de 25)

V = volumen final en la disolución de digestión ácida (ml).

P = peso de la muestra.

F = factor de corrección para el P_2O_5 (f = 2,2914).

2.1.3.2. Fósforo asimilable.

El contenido en fósforo asimilable en el lodo rojo fue determinado por el método Olsen (Olsen y Summers, 1982). Este método utiliza como agente extractante $NaHCO_3$ 0,5M. Se realizó una extracción de lodo rojo seco al aire (2,5 g) con 50 ml de $NaHCO_3$ 0,5M en tubos de centrífuga de polipropileno de 100 ml de capacidad. Las suspensiones fueron agitadas utilizando un agitador rotatorio durante un período de 18 horas. Tras el período de agitación, las suspensiones fueron centrifugadas (10 min, 4000 rpm) y filtradas, añadiéndose a continuación 1 ml de H_2SO_4 concentrado (gota a gota) para

clarificar el extracto, dejándose en reposo durante una noche. En los extractos acidificados se determinó la concentración de P mediante espectrofotometría UV/Vis por el mismo método que el utilizado para la determinación del P total. El experimento fue realizado por triplicado.

2.1.4. Carbono y nitrógeno totales.

El contenido en carbono total fue determinado en muestras de lodo rojo seco, molido y tamizado (70 μm) mediante el método de oxidación en húmedo con $Cr_2O_7K_2$ 1,8M /$H_2SO_{4(conc)}$ y posterior valoración inversa con sal de Mohr (descrito en Guitián y Carballas, 1976). El N total fue analizado por el método Kjeldahl (descrito en Guitián y Carballas, 1976).

2.1.5. Carbonatos.

El contenido en carbonatos del lodo rojo fue determinado mediante calcimetría de la muestra sólida. Muestras de 1 g de lodo seco al aire y con tamaño de partícula inferior a 0,250 mm fueron introducidas en el calcímetro, añadiéndose gota a gota una disolución concentrada de HCl. Los carbonatos son desplazados en forma de CO_2, registrándose el volumen generado de éste por desplazamiento de la disolución del calcímetro. La concentración de carbonato de calcio en la muestra se cuantifica por comparación con un estándar de $CaCO_3$, y se calcula según la expresión 2.2.:

$$CaCO_3(\%) = \frac{P_{std} \times V_{LR}}{P_{LR} \times V_{std}} \times 100 \qquad [2.2]$$

Donde: P_{std} = peso (g) del estándar de $CaCO_3$; P_{LR} = peso (g) de lodo rojo; V_{std} = volumen de desplazamiento (ml) del estándar; y V_{LR} = volumen de desplazamiento (ml) del lodo rojo.

2.1.6. Agua a 1000 ºC ($Agua^+$).

El contenido en agua a 1000 ºC se calculó mediante calcinación a 1000 ºC de muestras de lodo rojo húmedas. La cantidad de agua (+) fue calculada gravimétricamente por diferencia de peso entre la muestra de lodo rojo húmeda y la muestra de lodo rojo calcinada, calculada según la expresión 2.3:

$$H(\%) = \frac{M_{agua}}{M_{Lodo\ seco}} \times 100 \qquad [2.3]$$

2.1.7. Componentes radiactivos.

La bauxita contiene pequeñas cantidades de uranio, torio y potasio radiactivos que se concentran en el residuo durante su refinado. La presencia de isótopos radiactivos en el lodo rojo es un hecho documentado (Summers *et al*., 1993), por lo que al plantearse cualquier uso seguro del residuo se debe realizar un análisis de la concentración de estos elementos en el mismo. El análisis de elementos radiactivos fue realizado en muestras de lodo rojo seco al aire y molido, con tamaño de partícula <0,250 mm. La actividad de los isótopos de uranio fue determinada mediante espectrometría Alfa con detectores de barrera de silicio, previa separación radioquímica y electrodeposición siguiendo el procedimiento específico del Centro de investigaciones energéticas, medioambientales y tecnológicas (CIEMAT) PR-X2-09. La actividad del ^{226}Ra fue determinada mediante separación radioquímica y contaje Alfa total siguiendo el procedimiento específico del CIEMAT PR-X2-04. El resto de los radionúclidos fueron determinados utilizando la técnica de espectrofotometría Gamma con detectores semiconductores de Germanio tipo ReGe y procesados los espectros obtenidos con el paquete de software Spectran AT de Canberra, Inc.

2.2. Composición mineralógica.

La composición mineralógica del lodo rojo fue determinada mediante difracción de Rayos X del polvo cristalino, utilizando la radiación Kα del Cu y filtro de níquel utilizando un difractor de Rayos X Siemens D-500.

2.3. Propiedades físicas.

2.3.1. Humedad.

El contenido en humedad del lodo rojo fue determinado gravimétricamente por secado a 105-110 ºC de muestras de lodo rojo con su contenido en agua natural. Siguiendo las recomendaciones de la British Standards Institution (BS 1377, 1975) fueron pesados aproximadamente 30 g de sólido (cantidad recomendada para suelos ricos en finos). En primer lugar se requieren una serie de contenedores adecuados, en este caso se utilizaron cápsulas de porcelana, y se pesan (M_1), asegurándose de que

están completamente limpios y secos (a 105-110 ºC). El peso adecuado de lodo rojo húmedo se coloca en la cápsula, pesándose el conjunto (M_2). La cápsula conteniendo el sólido se seca en una estufa a 105-110 ºC hasta peso constante (generalmente 24-48 h). Cuando el tiempo de secado se completa, la cápsula con lodo seco se retira de la estufa, se deja enfriar a temperatura ambiente en un desecador y se pesa (M_3). El contenido en humedad se calcula utilizando la definición de contenido en humedad dada por la expresión 2.4:

$$m = \frac{masa\ de\ agua}{masa\ de\ materia\ sólida} \times 100 \qquad [2.4]$$

En términos del experimento (ecuación 2.5):

$$m = \frac{M_2 - M_3}{M_3 - M_1} \times 100 \qquad [2.5]$$

Donde: m = contenido en humedad (%).

M_1 = masa de la cápsula (g).

M_2 = masa de la cápsula +lodo rojo húmedo (g).

M_3 = masa de la cápsula + lodo rojo seco (g).

2.3.2. Densidad aparente y peso unitario.

Si el volumen de un tubo de muestreo en particular es conocido, el tubo se pesa vacío y después lleno de lodo rojo, de tal forma que se puede calcular la densidad aparente según la expresión 2.6:

$$\rho = \frac{M_2 - M_1}{V} = \frac{masa\ total}{volumen\ total} \qquad [2.6]$$

Donde: M_1 = masa del tubo de muestreo vacío; M_2 = masa del tubo de muestreo + lodo rojo; V =volumen del tubo de muestreo.

Las unidades adecuadas para la densidad aparente ρ son kg/m^3 o Mg/m^3; por lo tanto si M_1 y M_2 se expresan en gramos, el volumen se debe determinar en cm^3.

Puesto que: 1 g/cm^3 = 1000 kg/m^3, entonces:

$$\rho = \frac{M_2 - M_1}{V} \times 1000\ kg/m^3 = \frac{M_2 - M_1}{V}\ Mg/m^3 \qquad [2.7]$$

El peso unitario γ se define como la relación entre el peso total (una fuerza) y el volumen total, esto es:

$$\gamma = \frac{M \times g}{V} = \frac{w}{V} \qquad [2.8]$$

Donde g = 9,81 m/s^2 = aceleración de la gravedad, y w = peso del suelo (N).

Por lo tanto:

$$\gamma = \rho \times g \ \text{N/m}^3 \qquad [2.9]$$

O más conveniente: $\gamma = \rho \times g/1000$ kN/m^3, con ρ expresada en kg/m^3.

En ocasiones g se puede aproximar a 10, quedando la expresión: $\gamma = \rho$ /100 kN/m^3, donde ρ es la densidad aparente.

2.3.3. Peso específico.

El peso específico de un material es la relación entre el peso o masa de un volumen del material y el peso o masa de un volumen igual de agua. De la anterior definición se extrae que para una muestra de suelo con un volumen de sólidos V_s y un peso de sólidos W_s,

$$G_s = \frac{W_s}{V_s \gamma_w} \qquad [2.10]$$

Donde: γ_w = peso del agua, y si la muestra tiene una masa de sólidos M_s, entonces:

$$G_s = \frac{M_s}{V_s \rho_w} \qquad [2.11]$$

Donde ρ_w = densidad del agua (= 1,0 Mg/m^3 a 20 ºC).

Por lo tanto, igualando ambas expresiones y puesto que la densidad de las partículas ρ_s se define como:

$$\rho_s = \frac{M_s}{V_s} \qquad [2.12]$$

Por lo tanto,

$$G_s = \frac{\rho_s}{\rho_w} \qquad [2.13]$$

El peso específico del lodo rojo fue determinado experimentalmente mediante el método del picnómetro. Una muestra de lodo rojo seco (10 g) se introduce en un picnómetro limpio y seco, provisto de cierre, de masa conocida (M_1) y se pesa el lodo rojo más el picnómetro con el cierre (M_2). El picnómetro se llena hasta la mitad con agua y se tapa, agitándose a mano el picnómetro hasta formar una suspensión y agitándose mecánicamente después durante 20-30 minutos. Después de este período se saca el tapón y cualquier lodo rojo que haya quedado pegado al mismo se lava cuidadosamente hacia el interior del picnómetro, tras lo cual se añade más agua, primero un poco por debajo de la máxima capacidad del picnómetro y finalmente hasta el máximo. En este punto se debe tener especial cuidado de no formar espuma y evitar que quede atrapado aire. Se cierra el picnómetro con su tapón y se pesa después de secar su exterior (M_3).

El picnómetro se lava, se seca y se llena completamente con agua, pesándose de nuevo (M_4). El peso específico de las partículas sólidas se calcula según la expresión 2.14. La experiencia se realizó por duplicado.

$$G_s = \frac{M_2 - M_1}{(M_4 - M_1) - (M_3 - M_2)} \qquad [2.14]$$

2.3.4. Índice de poros y porosidad.

El índice de poros y la porosidad de un suelo pueden definirse como:

$$Índice\ de\ poros\ \ e = \frac{Volumen\ de\ poros}{Volumen\ de\ sólidos} = \frac{V_v}{V_s} \qquad [2.15]$$

$$Porosidad\ \ n = \frac{Volumen\ de\ poros}{Volumen\ total} = \frac{V_v}{V} = \frac{V_v}{V_v + V_s} = \frac{e}{1+e} \qquad [2.16]$$

2.3.5. Grado de saturación.

El espacio poroso de un suelo puede estar ocupado con aire, con agua o con ambos. Si solo se encuentra aire, entonces el suelo está seco, mientras que si solo se encuentra agua se dice que el suelo está saturado. Cuando se encuentran ambos presentes se dice que el suelo está parcialmente saturado. El grado de saturación es simplemente:

$$S_r(\%) = \frac{Volumen\ de\ agua}{Volumen\ de\ poros} = \frac{V_w}{V_v} \qquad [2.17]$$

2.3.6. Superficie específica.

La superficie específica del lodo rojo fue determinada utilizando dos métodos: el método de adsorción del éter monoetílico del etilenglicol (Heilman y Carter, 1965) y el método de adsorción de N_2 o B.E.T. (Brunauer-Emmet-Teller, 1938).

2.3.6.1. Método del éter monoetílico del etilenglicol (EGME).

En este método una molécula polar, el EGME, se adsorbe sobre las superficies de las partículas del sólido. La cantidad de EGME retenido por las partículas puede utilizarse para la estimación de la superficie específica de las mismas. El método utilizado fue el método de Heilman y Carter (1965). Aproximadamente 1 g de muestra se seca hasta peso constante sobre P_2O_5 a vacío (w_s). A continuación se le añaden 3 ml de EGME, formando una pasta fluida. Después de media hora de reposo, la muestra se sitúa en un desecador con $CaCl_2$ y se aplica vacío durante una hora a intervalos de 12 horas hasta peso constante (w_a). El peso de EGME adsorbido tras el equilibrio se convierte a superficie específica utilizando un factor de 0,000286 g de EGME por m^2 de superficie. El cálculo de la superficie específica se realiza según la expresión 2.18:

$$S_e = \frac{w_a}{w_s \; x \; 0{,}000286} \qquad [2.18]$$

2.3.6.2. Método de adsorción de nitrógeno (Método B.E.T.).

La evaluación de la superficie específica en este método se basa en la adsorción física a baja temperatura de N_2 gas. La evaluación del área superficial a partir de una isoterma de adsorción física requiere la determinación del volumen de gas necesario para formar una capa monomolecular recubriendo la totalidad de la superficie del sólido. Por lo tanto, a partir del valor de la capacidad de la monocapa (V_m) obtenido de la correspondiente isoterma de adsorción, se puede calcular el valor de la superficie específica (S_e), si se conoce el área efectiva que cubre cada molécula de adsorbato (σ_o). El valor de V_m se calcula a partir de la ecuación BET (ecuación 2.19):

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)P}{V_m c P_0} \qquad [2.19]$$

Siendo P la presión real del gas, P_0 la presión de vapor de saturación y c una constante.

Los valores de V_m y c se obtienen de la representación lineal de $P/V(P_0 - P)$ frente a P/P_0. Por lo tanto: V_m = 1/(pendiente +ordenada en el origen).

La ecuación BET se ajusta experimentalmente bien para valores de P/P_0 entre 0,05 y 0,35 atm, que corresponden a presiones en las que generalmente se alcanza el recubrimiento en monocapa. El gas utilizado fue N_2, operando a 77 K. El área efectiva ocupada por cada molécula adsorbida de N_2 puede calcularse a partir de la densidad del N_2 líquido (0,81 g/cm^3) sobre la base de un modelo de esferas en empaquetamiento compacto. El valor que se obtiene es de 16,2 10^{-20} m^2.

La superficie específica BET para el lodo rojo fue determinada mediante un analizador gaseoso Micromeritics ASAP 2000 multipunto equipado con software de quimisorción. Muestras de lodo rojo molido (aproximadamente 2 g) fueron sometidas a un pretratamiento consistente en un desgaseado a vacío (P $\leq 10^{-6}$Torr) y en un calentamiento a 110 ºC durante un mínimo de 10 horas con la finalidad de "limpiar" la superficie del sólido. El gas utilizado fue N_2. Para la construcción de la isoterma de adsorción se utilizaron al menos 40 puntos de presión. El rango de presión fue de 7,5 a 751 mm Hg con un tiempo de equilibrio de 15 segundos entre los puntos de presión. El tiempo total de adsorción fue de 8 h y 40 min.

2.3.7. Conductividad hidráulica.

Para la determinación de la conductividad hidráulica del lodo rojo se utilizaron columnas de PVC de 7,3 cm de diámetro interno, en las que se dispuso un material arenoso como soporte de control, cuya conductividad hidráulica fue de 1,24 cm/min, para un potencial hidráulico de 5 cm. Sobre este material de soporte se añadieron 350 g de lodo rojo en las condiciones de humedad en las que fue muestreado (aproximadamente 47% de agua) y se determinó la conductividad hidráulica para un potencial hidráulico de 5 cm. La determinación se realizó por duplicado.

2.3.8. Susceptibilidad magnética.

La susceptibilidad magnética de masa se evaluó en el laboratorio con un aparato Bartington, utilizando como patrón de referencia la susceptibilidad magnética de una muestra de $MnCO_3$ de peso conocido.

2.3.9. Estudio de la microestructura.

2.3.9.1. Distribución de tamaños de poro.

La distribución de tamaños de poro en las partículas de lodo rojo fue estudiada por el método de adsorción de nitrógeno utilizando un equipo Micromeritics ASAP 2000. Este método se basa en los fenómenos de histéresis, los cuales se asocian a efectos de condensación capilar. Este método es válido para tamaños de poro entre 2 y 50 nm.

2.3.9.2. Estudio de microscopía electrónica SEM.

Se obtuvieron fotografías de partículas de lodo rojo, secas al aire y con tamaño de partícula inferior a 0,250 mm, utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) LEO – 435VP equipado con una analizador EDX.

2.4. Propiedades físico-químicas.

2.4.1. Determinación del pH.

El pH del lodo rojo fue medido en suspensiones lodo rojo:agua con relación sólido:líquido 1:2,5 (Guitián y Carballas, 1976). Se pesan 10 g de lodo rojo seco y se añaden 25 ml de agua destilada. Trascurridos 10 minutos con agitación suave de manera intermitente se determina el pH utilizando un pH-metro Metrohm 702SM Titrino.

2.4.2. Determinación de la conductividad eléctrica a 25 ºC.

La conductividad eléctrica del lodo rojo fue determinada mediante el método de Rhoades (Klute *et al*., 1982). Se realizó una extracción de lodo rojo seco con agua destilada. La relación lodo rojo:agua fue 1:10. El tiempo de agitación fue de 1 hora. Transcurrido el período de extracción las suspensiones fueron centrifugadas (2000 rpm) y filtradas por filtros de nitrato de celulosa de 0,22 μm de diámetro de poro. La conductividad eléctrica fue medida utilizando un conductivímetro Hanna HI9033 calibrado con patrones de referencia adecuados.

2.4.3. Cationes y aniones solubles en agua.

Los cationes y aniones solubles en agua fueron determinados mediante el método de Rhoades (Klute *et al*., 1982). Este método consiste en una extracción en agua desionizada por agitación mecánica a temperatura ambiente, utilizando una relación sólido:líquido 1:10. Se pesaron muestras de 2,5 g de lodo rojo seco al aire y con tamaño de partícula inferior a 0,250 mm en tubos de centrífuga de polipropileno, añadiéndose a continuación 25 ml de agua MilliQ^{PLUS} . Las suspensiones fueron agitadas en un agitador rotatorio durante 1 hora, centrifugadas (2000 rpm) y filtradas (Millipore 0,22 μm). Los extractos acuosos fueron conservados a 4 ºC hasta su análisis. En los extractos se determinaron las concentraciones de Ca, Mg, Fe, Al y Si por espectrofotometría de absorción atómica (Perkin-Elmer M2100), Na y K por espectrofotometría de emisión atómica (Perkin-Elmer M2100) y las concentraciones de los aniones sulfato y cloruro mediante electroforesis capilar (Waters Capillary Ion Analyzer 746).

2.4.4. Estudio de las propiedades eléctricas superficiales del lodo rojo.

2.4.4.1. Carga superficial y punto de carga cero.

La carga superficial del lodo rojo fue determinada mediante valoraciones potenciométricas ácido-base de suspensiones de lodo rojo en disoluciones de NaCl con concentración electrolítica 0,01M, 0,1M y 1M de NaCl. El procedimiento de valoración consistió en primer lugar en el desgaseado de las disoluciones electrolíticas mediante el burbujeo del electrolito con gas N_2 hasta que el pH de la disolución presentaba un valor próximo a 7. Previamente, las disoluciones de NaCl fueron preparadas con agua MilliQ^{PLUS} hervida por lo menos durante 30 minutos. Una vez que el pH de la disolución de NaCl era ~7, fueron añadidos 50 ml de la disolución electrolítica correspondiente a 50 mg de lodo rojo seco y lavado (para la eliminación de sales) contenido en un bote de

valoración de polipropileno, previamente lavado con ácido nítrico diluido y enjuagado con agua MilliQ^{PLUS}. La suspensión así obtenida presenta una concentración de 1 g de lodo rojo/litro de electrolito. La suspensión de lodo rojo en NaCl se dejó en contacto durante al menos 24 horas en atmósfera de N_2 para que se alcanzara el equilibrio. Se prepararon dos suspensiones idénticas para cada concentración electrolítica, una para la valoración ácida y otra para la valoración básica. Una vez que el valor de pH de la suspensión era estable se realizó la valoración ácido-base de las suspensiones mediante la adición de HCl 0,1M o NaOH 0,1M (disoluciones comerciales valoradas), utilizándose un valorador automático Metrohm 702SM Titrino equipado con una unidad automática de valoración. Con este dispositivo se realizó el cierre hermético de la suspensión a valorar. Únicamente se dejaron aperturas para el electrodo de pH, el capilar de la bureta digital, el agitador de hélice de plástico inerte y para el tubo de inyección de gas N_2. En estas condiciones se realizó la valoración de las suspensiones de lodo rojo en el electrolito correspondiente y bajo un aporte continuo de gas N_2 para un intervalo de pH comprendido entre pH 12 y pH 2,5. Después de cada adición de ácido o de base (50 µl) se programó un tiempo de espera de 5 minutos, midiéndose el pH tras este período (procedimiento de valoración rápida). Una vez alcanzado el punto final de la valoración, las suspensiones se valoraron en sentido inverso, es decir, con base en el caso de las valoraciones ácidas y viceversa, con la finalidad de estudiar la reversibilidad del proceso. Las medidas de pH fueron realizadas utilizando un electrodo combinado de pH Metrohm calibrado siempre al inicio de los experimentos con disoluciones estándar comerciales. Los experimentos fueron realizados a una temperatura de 20 ± 1 ºC. La carga superficial σ fue calculada a partir de las valoraciones experimentales por el método de Stumm y Morgan (1992). Este método establece que para una valoración ácido-base de una suspensión de un óxido en un electrolito inerte se cumple la siguiente expresión para cualquier punto de la curva de valoración:

$$C_A - C_B + [OH^-] - [H^+] = [\equiv SOH_2^+] - [\equiv SO^-] \qquad [2.20]$$

Donde S se refiere a la superficie, [] indica concentración de soluto y especies superficiales por unidad de volumen de disolución (M) y C_A y C_B es la concentración de ácido o de base añadida por litro, respectivamente. La parte derecha de la expresión

representa el número neto de moles por litro de iones H^+ enlazados a la superficie. La carga superficial media, es decir, la parte de carga debido a los iones OH^- o H^+, se puede calcular en función del pH como la diferencia entre la base o ácido total añadidos y la concentración de equilibrio de los iones OH^- y H^+ para una cantidad de sólido *a* dada (kg/l):

$$\frac{C_A - C_B + [OH^-] - [H^+]}{a} = \{\equiv SOH_2^+\} - \{\equiv SO^-\} = Q \qquad [2.21]$$

Donde {} indica la concentración de especies superficiales en mol/kg, de tal forma que $[\equiv SO^-]/a = \{\equiv SO^-\}$. Si se conoce la superficie específica S_e (m^2/kg) del sólido, la carga superficial σ (C/m^2) puede calcularse según la expresión 2.22:

$$\sigma = QFS_e^{-1} = F(\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}) \qquad [2.22]$$

Donde *F* es la constante de Faraday (96490 C/mol) y Γ_{H^+} y Γ_{OH^-} es la densidad de adsorción para los iones H^+ y OH^-, respectivamente (mol/m^2).

El punto de carga cero pH_{pzc} se corresponde con la *condición protónica cero* en la superficie:

$$\{\equiv SOH_2^+\} = \{\equiv SO^-\}$$

$$\Gamma_{H^+} = \Gamma_{OH^-}$$

Las curvas de valoración también nos permiten calcular las constantes de equilibrio de acidez superficial, definidas por las expresiones 2.23 y 2.24:

$$K_{a1}^s = \frac{\{SOH\}[H^+]}{\{SOH_2^+\}} mol/l \qquad [2.23]$$

$$K_{a2}^s = \frac{\{SO^-\}[H^+]}{\{SOH\}} mol/l \qquad [2.24]$$

Hay cinco especies ($\equiv SOH_2^+$, $\equiv SOH$, $\equiv SO^-$, H^+ y OH^-) que se encuentran relacionadas por las dos constantes de equilibrio, por el producto iónico del agua y por dos ecuaciones de balance de masas, que son:

$$C_A - C_B = [\equiv SOH_2^+] - [\equiv SO^-] + [H^+] - [OH^-]$$
$$[\equiv SOH_{TOT}] = [\equiv SOH_2^+] + [\equiv SOH] + [\equiv SO^-]$$

Donde $\equiv SOH_{TOT}$ se refiere al número total de grupos funcionales superficiales.

El cálculo se puede simplificar si se asume que $Q = \{\equiv SOH_2^+\}$ para pH < pH_{pzc} y $Q = \{\equiv SO^-\}$ para pH > pH_{pzc}.

Entonces, las constantes de equilibrio se pueden reformular:

$$K_{a1}^s = \frac{(\{\equiv SOH_{TOT}\} - Q)[H^+]}{Q} \qquad \text{pH} < \text{pH}_{pzc} \qquad [2.25]$$

$$K_{a2}^s = \frac{Q[H^+]}{(\{SOH_{TOT}\} - Q)} \qquad \text{pH} > \text{pH}_{pzc} \qquad [2.26]$$

Las constantes de acidez calculadas para cada punto de la curva de valoración son constantes microscópicas de acidez. Los valores intrínsecos para las constantes de acidez se obtuvieron por extrapolación lineal a la condición de carga cero de la curva $log\ K^s$ frente a la carga, Q.

$$\log K_a^s = \log K_a^s(\text{int}) - \beta\, Q \qquad [2.27]$$

Donde Q es la carga superficial en mol/kg y β es un coeficiente.

El pH_{pzc} no se ve afectado por la concentración de electrolito; por lo tanto existe un punto de intersección para las curvas de valoración obtenidas para las diferentes concentraciones de electrolito utilizadas.

Para la condición donde $[\equiv SOH_2^+] = [\equiv SO^-]$

$$\text{pH}_{pzc} = 0{,}5\ [\text{pK}_{a1}(\text{int}) + \text{pK}_{a2}(\text{int})] \qquad [2.28]$$

Por tanto, el pH_{pzc} se calcula como la media de las constantes intrínsecas de acidez mediante la ecuación 2.28 (Stumm, 1992).

2.4.4.2. Potencial ζ: pH del punto isoeléctrico.

El potencial zeta (ζ) se define como el potencial en el plano de deslizamiento. De acuerdo con la teoría de la doble capa una partícula cargada en un medio electrolítico estará rodeada por una doble capa electrónica dividida en dos partes: una capa compacta de contraiones en las proximidades de la partícula (capa de Stern), donde los iones se encuentran asociados fuertemente a la superficie, y una zona difusa en la cual los iones se encuentran enlazados a la superficie más débilmente. Dentro de esta capa difusa existe un límite imaginario dentro del cual los iones y las partículas forman una entidad estable. Cuando una partícula se mueve, por ejemplo por acción de la gravedad, los iones dentro de este límite se mueven con ella. Los iones que se localizan fuera de este límite no se mueven con la partícula. El potencial en este límite es el potencial zeta (ζ).

El factor que ejerce una mayor influencia sobre el potencial ζ es el pH. Consideremos una partícula en suspensión con un potencial ζ negativo, si se añade más base a la suspensión las partículas tienden a adquirir más carga negativa. Si se añade ácido a esta suspensión se alcanzará un punto en el cual la carga será neutralizada. Si se añade más ácido la partícula desarrollará carga positiva, por lo tanto, una curva de potencial ζ frente al pH será positiva a bajos valores de pH y negativa a altos valores de pH. Existirá un valor de pH para el cual el potencial ζ será cero. Este punto se denomina punto isoeléctrico (pH_{iso}).

Una consecuencia importante derivada de la existencia de cargas eléctricas en la superficie de las partículas es que éstas experimentan ciertos efectos bajo la influencia de un campo eléctrico. Estos efectos de denominan genéricamente como efectos electrocinéticos. La electroforesis se define como el movimiento de una partícula cargada relativo al líquido en el que está suspendida bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado. Cuando un campo eléctrico se aplica a un medio electrolítico, las partículas cargadas suspendidas en el electrolito experimentan una atracción hacia el electrodo de carga opuesta. La velocidad con que se mueven las partículas depende de la fuerza del campo eléctrico aplicado, de la constante dieléctrica del medio, de la

viscosidad del medio y del potencial ζ. La velocidad de una partícula en un campo eléctrico se denomina como movilidad electroforética.

El potencial ζ se relaciona con la movilidad electroforética por la ecuación de Henry (ecuación 2.29):

$$U_E = \frac{2\varepsilon \zeta f(K_a)}{3\eta} \qquad [2.29]$$

Donde: ζ es el potencial zeta, U_E es la movilidad electroforética, ε es la constante dieléctrica, η es la viscosidad y $f(K_a)$ es la función de Henry, que presenta un valor de 1,5 para medios acuosos (aproximación de Smoluchowski) y de 1 para medios no acuosos (aproximación de Hückel).

El potencial ζ del lodo rojo fue medido utilizando un aparato microelectroforético Malvern Zetasizer 3000HS (Malvern Instruments Ltd, Malvern RU), el cual utiliza la velocimetría de láser Doppler para la medida de la movilidad electroforética.

Para la medida del potencial ζ en función del pH y la determinación del pH_{iso} se prepararon una serie de suspensiones de lodo rojo (lavado) en electrolito (NaCl 0,1 M) cuyo pH fue previamente ajustado en el intervalo de pH 4-10 con HCl 0,1M o NaOH 0,1M. La densidad de las suspensiones fue de 0,1 mg/ml. Todo el material utilizado fue de polipropileno lavado previamente con ácido diluido y agua MilliQ^{PLUS}. Las suspensiones se dejaron en equilibrio una noche y al día siguiente se midió el pH, reajustándose el mismo con ácido o base diluido al valor deseado. Las suspensiones preparadas fueron diluidas (1:100) en el momento de la medida con el mismo medio electrolítico (NaCl 0,1M), con el pH ajustado al valor deseado en cada caso y filtrado utilizando un filtro Whatman (Whatman Puradisc™ 25AS 0,22 μm) acoplado a una jeringa de polipropileno. Esta dilución se realizó con la finalidad de ajustar el número de cuentas del aparato microelectroforético a un valor adecuado para la realización de una serie de medidas de potencial. Las suspensiones así preparadas fueron introducidas en la célula electroforética utilizando una jeringa de polipropileno con el émbolo de goma (para evitar interferencias causadas por fibras que se puedan desprender) y se registró la movilidad electroforética, determinándose el potencial ζ. Para cada suspensión se realizaron al menos doce medidas de potencial ζ. Tras la medida de una

suspensión, la célula electroforética fue lavada por flujo de 20 ml de agua MilliQ^{PLUS} filtrada (0,22 μm) y disolución de NaCl 0,1M, repitiéndose esta operación tras la medida de cada suspensión. La temperatura de la célula fue de 25 ºC.

2.4.5. Estudio de las propiedades de intercambio iónico del lodo rojo.

2.4.5.1. Bases de cambio.

El análisis del contenido en bases de cambio del lodo rojo fue realizado utilizando acetato de amonio 1M a pH 7 como agente extractante (Klute *et al*., 1982). Este método se fundamenta en que las bases de cambio son reemplazadas por otro catión añadido en exceso (ión amonio), pasando a la disolución, donde son cuantificadas. Se pesaron 5 g de lodo rojo seco al aire sobre los cuales se añadieron 25 ml de una disolución de acetato de amonio a pH 7 en un tubo de centrífuga de polipropileno de 100 ml de capacidad. Las suspensiones fueron agitadas enérgicamente durante 10 minutos, centrifugándose a continuación hasta que se obtuvo un sobrenadante claro. A continuación, el sobrenadante fue filtrado (Whatman 40) a un matraz de 100 ml. El proceso se repitió para una segunda y tercera extracción. Finalmente, se enrasó a 100 ml con la disolución de acetato de amonio, determinándose la concentración de Na y K por espectrofotometría de emisión atómica y de Ca y Mg por espectrofotometría de absorción atómica.

2.4.5.2. Capacidad de intercambio catiónico (CIC)

2.4.5.2.1. Capacidad de intercambio catiónico en acetato de amonio pH 7.

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) del lodo rojo en acetato de amonio a pH 7 fue determinada por el método de Gillman *et al*. (1983). Este método comprende una etapa inicial de saturación de las posiciones de cambio del sólido con ión amonio. Para estimar la CIC se elimina el exceso de ión amonio que no esté retenido en las posiciones de cambio mediante lavado con etanol, y posteriormente se desplaza el amonio fijado intercambiándolo con otro catión (Na^+) añadido en concentración elevada. El valor de la CIC se calcula a partir de la determinación de la concentración de ión amonio en la disolución.

Se pesaron 2 g de lodo rojo seco al aire y con tamaño de partícula inferior a 0,250 mm en tubos de centrífuga de polipropileno de 50 ml de capacidad, añadiéndose 20 ml de disolución de acetato de amonio 1M a pH 7. Las suspensiones se agitaron

durante 2 horas en un agitador rotatorio, tras lo cual fueron centrifugadas (10 minutos a 3500 rpm) y filtrados los sobrenadantes (Whatman 40). El lodo rojo residual (saturado en amonio) fue lavado tres veces con 20 ml de etanol comercial. El lodo rojo lavado fue sometido a tres extracciones con 20 ml de disolución de NaCl al 10% (p/v) acidificada (0,005 M HCl) durante un período de 15 minutos por extracción. Después de cada extracción las suspensiones fueron centrifugadas y los sobrenadantes filtrados, mezclándose éstos en un matraz aforado de 100 ml, enrasándose con la misma disolución de NaCl empleada para las extracciones. En esta disolución se determinó la concentración de ión amonio por destilación y valoración ácido-base con H_2SO_4 0,05 M. El valor de la CIC fue calculado a partir de la concentración de ión amonio determinada mediante la expresión 2.30 y se expresa en $cmol_c/kg$.

$$CIC = (V_M - V_B) \times M_{H_2SO_4} \times \frac{25}{100} \times \frac{100}{P_{LR}} \qquad [2.30]$$

Donde V_M y V_B se refieren al volumen de ácido consumidos en la valoración por muestra y blanco, respectivamente; M es la molaridad exacta del ácido sulfúrico utilizado en la valoración; 25 se refiere al volumen de extracto destilado y P_{LR} es el peso de lodo rojo utilizado. El experimento fue realizado por triplicado.

2.4.5.2.2. Capacidad de intercambio catiónico en azul de metileno.

La determinación de la CIC utilizando azul de metileno se realizó por el método de Taylor (1985). Este método se basa en la adición de cantidades crecientes de una disolución de azul de metileno, determinándose tras un período de equilibrio la disminución en la concentración de azul de metileno por reacción con el lodo rojo.

Se pesan 500 mg de lodo rojo seco al aire y tamaño de partícula <0,250 mm en un vaso de precipitados de polipropileno, añadiéndose 10-20 ml de agua desionizada MilliQ^{PLUS}. Sobre la suspensión se añade mediante bureta una disolución de azul de metileno en agua de concentración $2{,}67 \times 10^{-3}$ M (equilibrio monómero-dímero), agitándose hasta que se alcanza el equilibrio (máximo 1 hora). Cuando el azul de metileno es completamente adsorbido se añade una nueva cantidad del mismo, repitiéndose el proceso hasta que el exceso de azul de metileno pueda ser detectado visualmente por coloración azulada en papel de filtro. El volumen de azul de metileno añadido se registra y la suspensión lodo rojo-agua-azul de metileno se centrífuga utilizando tubos de centrífuga de polipropileno, guardándose el sobrenadante en botes

de polipropileno para la determinación de la concentración de azul de metileno. El análisis del azul de metileno fue realizado por espectrofotometría UV/Vis a una longitud de onda de 670 nm (calculada experimentalmente como el máximo de absorbancia para una disolución estándar de azul de metileno de concentración $2{,}67\times10^{-6}$ M). La CIC del lodo rojo se calcula por diferencia entre la cantidad de azul de metileno añadida y la cantidad de azul de metileno que permanece en disolución en el equilibrio. El experimento fue realizado por triplicado.

2.4.5.2.3. Capacidad de intercambio catiónico en cloruro de potasio 1M, cloruro de amonio 1M, cloruro de calcio 0,5 M y cloruro de magnesio 0,5M.

Con la finalidad de establecer una secuencia de selectividad de intercambio catiónico y de conocer el valor máximo potencial de intercambio catiónico del lodo rojo se llevaron a cabo una serie de experimentos de determinación de la capacidad de intercambio catiónico utilizando diferentes cationes de desplazamiento, dos monovalentes (K^+ y NH_4^+) y dos bivalentes (Ca^{2+} y Mg^{2+}). La CIC en todos los casos fue determinada por saturación del lodo rojo con Na^+ utilizando una disolución de acetato de sodio 1M a pH 8,2 (Chapman, 1965). El exceso de Na^+ fue eliminado mediante lavado con etanol al 99%. El Na^+ adsorbido se desplazó mediante lavado con KCl 1M, NH_4Cl 1M, $CaCl_2$ 0,5M o $MgCl_2$ 0,5M por agitación durante 4 horas en un agitador rotatorio. La relación sólido:líquido fue de 1:40. Las suspensiones, tras el período de extracción, fueron centrifugadas (15 minutos, 3500 rpm) y filtradas (filtros de nitrato de celulosa Millipore de 0,45 μm de tamaño de poro). En el filtrado se determinó Na por espectrofotometría de emisión atómica. También fueron determinados el pH del extracto y las concentraciones de Al y Si mediante espectrofotometría de absorción atómica, con la finalidad de detectar alguna posible disolución del lodo rojo durante el proceso. Los experimentos fueron realizados por triplicado para cada extractante.

2.4.5.3. Estudio de los constituyentes zeolíticos del lodo rojo mediante procedimientos de intercambio catiónico.

Durante el proceso de obtención de alúmina, los silicatos disueltos reprecipitan como aluminosilicatos de sodio conocidos genéricamente en la industria del aluminio como el “producto de desilicación (DSP)”. El DSP no es un único compuesto, sino que consta de una serie de zeolitas. Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados de

naturaleza cristalina y estructura porosa. Los iones y las moléculas pequeñas pueden penetrar en esos poros y canales, pero los iones y las moléculas de gran tamaño son excluidos. La presencia de este tipo de compuestos en el lodo rojo es importante desde el punto de vista de sus propiedades de intercambio y adsorción de iones y moléculas, y en gran medida estos compuestos gobiernan dichas propiedades, por lo que la cuantificación de los mismos se hace necesaria. La ausencia de métodos estandarizados de cuantificación obliga a que en este apartado se estudie la aplicación de un método de intercambio catiónico, basado en las propiedades de tamiz iónico, para la determinación cuantitativa de zeolitas en el lodo rojo. En este método se saturan inicialmente con Na^+ todos los sitios de cambio del lodo rojo, los zeolíticos y los no zeolíticos. La CIC de los sitios de cambio zeolíticos se determina por intercambio del Na^+ de las posiciones zeolíticas con iones terc-butil amonio; este ión no puede intercambiarse con el Na^+ de los sitios de cambio zeolíticos puesto que sus dimensiones le impiden penetrar en los canales típicos de las estructuras zeolíticas. La CIC de los sitios de cambio zeolíticos se determina por intercambio del Na^+ de las posiciones zeolíticas con iones NH_4^+ o K^+. La comparación directa de la CIC de los sitios de cambio zeolíticos con la CIC del lodo rojo nos permite estimar el porcentaje de los sitios del complejo de cambio de naturaleza zeolítica. Una comparación de la CIC de los sitios de cambio zeolíticos con la CIC total de las zeolitas presentes en el lodo rojo nos permite estimar la proporción de éstas.

El cloruro de terc-butil amonio utilizado se sintetizó en función de las necesidades por reacción en medio éter de terc-butilamina (99%) y éter saturado en HCl, el cual se preparó por desplazamiento del HCl gas contenido en una disolución comercial de HCl 37% con ácido sulfúrico concentrado y burbujeo del HCl en éter. La reacción entre la amina y el HCl es muy exotérmica, por lo cual la adición de éter clorhídrico se debe realizar poco a poco y en baño de hielo. La síntesis finaliza cuando el pH es inferior a 7. El clorhidrato de terc-butilamonio, insoluble en éter, precipita, recogiéndose por filtración a vacío en forma de sólido blanquecino pulverulento. El precipitado se secó en estufa de aire a 25-30 ºC durante 12 horas aproximadamente, guardándose en frasco topacio hasta su uso.

Con fines comparativos se evaluaron tres métodos de determinación cuantitativa de zeolitas. Inicialmente, todos los sitios de cambio de saturan con Na^+ utilizando acetato de Na 1M, ajustado a pH 5 (Método 1) con ácido acético diluido con la finalidad de eliminar interferencias causadas por Ca^{2+}, o ajustado a pH 8,2 (Métodos 2 y 3). Para

ello se pesaron, en tubos de centrífuga de Pyrex™ de 25 ml de capacidad, 2 g de lodo rojo seco al aire y con tamaño de partícula <0,250 mm, sobre los cuales se añadieron 20 ml de disolución de NaOAc 1M pH 5 o NaOAc 1M pH 8,2, respectivamente. Las suspensiones se agitaron enérgicamente durante 5 minutos, centrifugándose y decantándose el sobrenadante, tras lo cual se añadieron otros 20 ml de disolución sódica, repitiéndose el proceso cuatro veces. Tras la etapa de saturación en Na^+, el exceso de Na^+ fue eliminado por un lavado con agua desionizada MilliQ^{PLUS} y tres lavados con etanol (95%).

El Na^+ cambiable no zeolítico fue extraído en los tres métodos por adición de 20 ml de una disolución 0,5M de $(CH_3)_3CNH_3Cl$, calentando la suspensión a 60 ºC durante 24 horas, seguido de dos lavados más con $(CH_3)_3CNH_3Cl$ 0,5M. Las suspensiones fueron centrifugadas (10 min, 3500 rpm) y los sobrenadantes filtrados (Whatman 40) a matraces aforados de 100 ml, analizándose el Na^+ aportado por la CIC no zeolítica.

A continuación, el exceso de $(CH_3)_3CNH_3Cl$ se eliminó lavando los residuos de lodo rojo de la etapa anterior con etanol (95%). El Na^+ de los sitios de cambio zeolíticos fue extraído mediante tres lavados con NH_4OAc 1M (Métodos 1 y 2) o KCl 1M (Método 3). En los extractos de NH_4OAc y KCl (filtrados por Whatman 40 a matraces aforados de 100 ml) se determinó el Na^+ procedente de la CIC zeolítica. En todos los casos las muestras fueron analizadas por triplicado y dispersadas empleando ultrasonidos en cada etapa de lavado. El pH fue medido en las tres etapas de intercambio. La concentración de Na en los extractos fue determinada por espectrofotometría de emisión atómica. Los cambios mineralógicos del lodo rojo después de los procesos de extracción fueron evaluados mediante difracción de rayos X.

El porcentaje de zeolitas en el lodo rojo puede estimarse aplicando la siguiente expresión (Ming y Dixon, 1987) (Ecuación 2.31):

$$\%\ Zeolitas = \left[\frac{CIC_{\left(Na^+ - NH_4^+ / K^+\right)}}{200} \right] \times 100 \qquad [2.31]$$

2.4.5.4. Sodio extraíble total.

Se realizó un experimento de extracción para estudiar el Na^+ total extraíble por un catión monovalente, K^+, y por un catión bivalente, Ca^{2+}, a lo largo del tiempo, con la finalidad de simular un medio dinámico natural. El método utilizado fue el mismo que

el utilizado por Wong y Ho (1995). Se pesaron 2 g de lodo rojo seco al aire a los cuales se añadieron 10 ml de disolución extractante, KCl 1M o 0,5M $CaCl_2$, en tubos de centrífuga de Pyrex™ de 25 ml de capacidad. Las suspensiones fueron agitadas en un agitador rotatorio durante 24 horas a una temperatura de 25 ± 2 ºC. Trascurrido ese período las suspensiones fueron centrifugadas (10 min, 4000 rpm) y filtradas (Whatman 40). Sobre el residuo se añadió un nuevo volumen (10 ml) de disolución extractiva, repitiéndose el mismo procedimiento con un tiempo de extracción de 30 minutos en cada etapa para eliminar el Na^+ residual. Estos extractos de lavado se juntaron con el extracto obtenido tras 24 horas de agitación. El procedimiento se repite de nuevo, pero con un tiempo de extracción de 24 horas, cerrándose el ciclo descrito anteriormente. En total se realizaron siete ciclos sucesivos de extracción para cada extractante (14 extracciones). El pH de los extractos fue medido al final de cada etapa. En los filtrados se determinó la concentración de Na mediante espectrofotometría de emisión atómica. La suma acumulativa de las cantidades de Na extraídas nos permite estimar el Na extraíble total. El experimento se realizó por triplicado.

2.5. Caracterización del lodo rojo mediante métodos de extracción selectiva.

Los métodos de extracción selectiva han sido utilizados ampliamente para la caracterización de las diferentes formas de los componentes metálicos del suelo, especialmente Fe, Al y Mn. Inicialmente las investigaciones acerca de la utilización de reactivos de extracción tuvieron como finalidad la eliminación de los recubrimientos de sesquióxidos sobre los silicatos de la arcilla para poder realizar con mayor facilidad la identificación y estudio de éstos (Barral, 1987). Posteriormente se comenzó a prestar atención a las formas disueltas por esos reactivos, llegando incluso a establecerse criterios de clasificación basados en la cantidad de Fe extraída por diversos reactivos. En la actualidad es práctica común la utilización de las técnicas de extracción selectiva para la caracterización de suelos y otros materiales de tipo edáfico. Las diferentes técnicas de extracción desarrolladas se dirigen a la caracterización de las distintas formas en que estos elementos pueden encontrarse en los suelos: (i) silicatos (primarios y secundarios), (ii) óxidos y oxihidróxidos (cristalizados y amorfos) y (iii) combinaciones con la materia orgánica.

La cualidad esencial de un reactivo de extracción es su especificidad, es decir, que sea capaz de disolver en su totalidad una forma, dejando inalteradas las demás. La especificidad de los agentes extractivos utilizados ha sido en numerosas ocasiones

motivo de controversia, y como conclusión final podemos asumir que ningún reactivo es completamente selectivo para una forma dada. Las razones de esto es que los productos naturales no poseen límites claros entre sus fases, existiendo una gran cantidad de productos intermedios, y dentro de una misma fase mineral se dan variaciones en la cristalinidad y tamaño de partícula que afectan decisivamente a sus propiedades de solubilidad. La sencillez de estos métodos, la gran cantidad de información aportada y el gran número de investigaciones realizadas hasta la fecha que han proporcionado resultados contrastados refuerzan su utilización. En este apartado se realiza una descripción de los métodos de extracción utilizados para la caracterización del lodo rojo, con especial atención al estudio de las formas de Fe y Al, por ser estos los componentes mayoritarios y responsables de las principales propiedades del lodo rojo. Además, se aplica un método de extracción selectiva secuencial para la caracterización de las formas de los componentes metálicos del lodo rojo, incluyendo metales traza, que aunque minoritarios, son importantes desde el punto de vista de la compatibilidad medioambiental. Los métodos utilizados han sido seleccionados atendiendo a un criterio de "amplia utilización" en la ciencia del suelo. En este apartado no se realiza una revisión comparada de los diferentes métodos propuestos en la bibliografía, remitiéndose al lector a un completo estudio realizado por Barral (1987).

2.5.1. Ditionito-Citrato-Bicarbonato.

Este reactivo extrae todas las formas de hierro presentes en el suelo (cristalinas y no cristalinas) que no forman parte de los silicatos y que en este trabajo denominaremos como Fe_{DCB}. El método utilizado en este estudio fue el método de Mehra y Jackson (1960). En opinión de muchos autores (Schwertmann, 1973; Jeanroy, 1983) este método de extracción permite una estimación bastante exacta del contenido en "hierro libre total". Este método consiste en una extracción con una disolución acuosa de tricitrato de sodio y bicarbonato de sodio, para lo cual se pesa en un tubo de centrífuga de Pyrex™ aproximadamente 1 g de lodo rojo seco al aire, añadiéndose 50 ml de la disolución citrato-bicarbonato. La suspensión se calienta a 80 ºC en baño de agua, añadiéndose al cabo de 5 minutos 1 g de ditionito de sodio, manteniéndose la suspensión a 80 ºC durante media hora con agitación. Una vez la suspensión enfríe se centrífuga (5 min, 2000 rpm) y se filtra el sobrenadante (Whatman 40) en un matraz de 200 ml, enrasándose con agua destilada. Puesto que el contenido en Fe del lodo rojo es muy

elevado, se repitió el procedimiento de extracción dos veces más. Se determinaron Fe y Al por espectrofotometría de absorción atómica en los extractos.

2.5.2. Oxálico-oxalato.

Se considera que este reactivo disuelve los compuestos no cristalinos de hierro y aluminio, que se denominarán en el texto como Fe_{ox} y Al_{ox}. El método consiste en una extracción con una solución tampón de ácido oxálico y oxalato amónico, 0,2M en oxalato y a pH 3,0, mediante agitación a temperatura ambiente y en oscuridad durante 4 horas (Tamm, 1922; Schwertmann, 1964). La relación sólido:líquido es de 1:100. Las suspensiones se centrifugan a 2000 rpm durante 15 minutos tras el período de agitación y se filtran los sobrenadantes (Whatman 40). Los extractos se guardaron en oscuridad hasta la determinación de los diferentes elementos. Se determinaron Fe y Al por espectrofotometría de absorción atómica.

2.5.3. Hidróxido de sodio 0,5M.

Este reactivo es capaz de extraer todas las formas de este elemento que no forman parte de la red de silicatos cristalinos, esta forma de aluminio se denominará Al_{NaOH}. Se utilizó el método de Borggard (1985). A 0,5 g de muestra sólida se añaden 50 ml de NaOH 0,5M y se agita la suspensión durante 16 horas, tras lo cual se centrifuga (15 min, 2000 rpm) y se filtra (Whatman 40). En el extracto se determina Al por espectrofotometría de absorción atómica.

2.5.4. Hierro y Manganeso fácilmente reducibles.

Para esta determinación se siguió el método de Jeanroy (1983). El agente activo es un reductor poco potente, la hidroxilamina, que puede disolver la fracción más sensible del hierro férrico y del manganeso en forma oxidada. El método consiste en una extracción del sólido con una disolución de KCl 1M + hidroxilamina al 0,2%. La relación sólido:líquido utilizada fue 1:10. La suspensión se agita a temperatura ambiente durante 1 hora, seguido de centrifugación y filtrado del sobrenadante. En los extractos se determinaron Fe y Mn mediante espectrofotometría de absorción atómica.

2.5.5. Especiación de metales mediante un método de extracción selectiva secuencial.

Con la finalidad de realizar una completa caracterización de todos los constituyentes metálicos del lodo, mayoritarios y minoritarios, se aplicó un método de

extracción selectiva secuencial basado en el método de Tessier *et al*. (1979). El método comprende seis fracciones: cambiable, soluble en ácido, fácilmente reducible, ligados a materia orgánica, asociados a óxidos de Fe y fracción residual. En la tabla 2.1 se muestran los diferentes reactivos y las condiciones experimentales utilizadas.

La cantidad de lodo rojo utilizada fue de 1 g (seco al aire y tamaño de partícula <0,250 mm). Todos los reactivos fueron de calidad PA-ACS-ISO. Las extracciones fueron realizadas en tubos de centrífuga de polipropileno lavados con ácido nítrico diluido. Después de cada etapa de extracción, las suspensiones fueron centrifugadas (5000 rpm, 15 minutos) y el sobrenadante filtrado por filtros Whatman 540. En los extractos se analizaron las concentraciones de Fe, Al, Ni, Cd, Pb, Mn, Zn, Cr, Cu y Co por espectrofotometría de absorción atómica. Se prepararon dos blancos por etapa de extracción. El experimento de extracción fue realizado por duplicado.

Tabla 2.1 – Método de extracción selectiva secuencial (Tessier *et al.* 1979) utilizado para el fraccionamiento de metales contenidos en el lodo rojo.

Etapa	Fracción	Tratamiento
1	*Cambiable:* metales fácilmente movilizables	Acetato de amonio 1M, pH 7. 20 ml. 2 horas.
2	*Soluble en ácido:* metales ligados a carbonatos	Acetato de sodio 1M, pH 5. 20 ml. 8 horas.
3	*Fácilmente reducible:* metales asociados a óxidos de Fe y Mn fácilmente reducibles.	NH_2OH•HCl 0,1M + HNO_3 0,01M (pH 2). 40 ml. 1 hora.
4	*Ligada a materia orgánica:* metales asociados a materia orgánica	$Na_2P_2O_7$ 0,1M. 40 ml. 16 horas
5	*Asociados a óxidos de Fe y Al*	Oxalato de amonio 0,2M pH 3 + ácido ascórbico 0,1M. 40 ml. 1 hora a 95 ºC.
6	*Residual*	Digestión ácida (HNO_3+HCl) en microondas.

2.6. Procedimiento extractivo de toxicidad (Método TCLP).

El procedimiento extractivo de toxicidad TCLP (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*) (USEPA, 1996) es un método diseñado para simular el lavado de un residuo depositado en un vertedero sanitario. Tiene por objeto la extracción de las substancias solubles contenidas en un residuo sólido o pastoso. El lixiviado obtenido permite conocer la concentración de las substancias tóxicas que contiene. Este método es un ensayo de laboratorio en el cual una muestra representativa del residuo se extrae con agua desionizada mantenida a pH 5 utilizando ácido acético 0,5M. El extracto obtenido se analiza para saber si se supera el límite de concentración máxima permitida

para una serie de elementos (Tabla 2.2). Si el extracto obtenido contiene cualquiera de las sustancias referidas en una cantidad igual o superior a los niveles especificados (Tabla 2.2), entonces el residuo posee la característica de residuo peligroso.

El procedimiento de extracción utilizado consiste en la extracción de lodo rojo en medio acuoso cuyo pH se mantiene a pH 5 o menos, mediante la adición de ácido acético. El tiempo de extracción es de 24 horas, y la relación lodo rojo:extractante es de 1:16. El ajuste del pH de la suspensión se puede realizar manual o automáticamente; para el lodo rojo el pH fue ajustado utilizando un valorador automático Metrohm 702SM Titrino, equipado con un agitador mecánico de plástico inerte. En la etapa de acidificación de la suspensión a pH 5, no se debe añadir más de 4,0 g de disolución ácida por gramo de residuo extraído.

Después de la extracción, la relación sólido:líquido se ajusta a 1:20 mediante la adición de agua desionizada y se separan el sólido y el extracto mediante centrifugación (14400 g) y filtración (Whatman 40). El extracto se analiza para las sustancias antes referidas utilizando los métodos apropiados.

Tabla 2.2 – Concentración máxima admisible de contaminantes para la extracción TCLP de un residuo (USEPA, 1996)

Contaminante	Concentración máxima (mg/l)
Antimonio	1,0
Arsénico	5,0
Bario	100,0
Berilio	0,1
Cadmio	1,0
Cromo	5,0
Mercurio	0,2
Níquel	7,0
Plata	5,0
Plomo	5,0
Selenio	1,0

3. Propiedades geotécnicas del lodo rojo.

Los lodos, genéricamente hablando, son materiales artificiales, originados mediante procesos muy diferentes incluso dentro de un mismo tipo de explotación (como hemos visto anteriormente para el caso de los lodos rojos y lodos de la célula Hall producidos en la factoría de ALCOA-San Cibrao). Es más, los lodos de una misma

planta varían sus propiedades con el tiempo debido a que la materia prima y el proceso de extracción también varían.

En el campo de la geotecnia, la determinación de las propiedades básicas de un material es un paso previo ineludible en la realización de cualquier diseño o análisis. Así, todas las técnicas, métodos y teorías utilizados dependen, en mayor o menor medida de las propiedades físicas del material. Generalmente, para estimar estas propiedades se realizan ensayos laboratorio. El comportamiento geotécnico de los lodos es muy diferente del que experimentan suelos naturales de propiedades índice similares. La razón de esto es la angulosidad de las partículas que constituyen los lodos y la eliminación de partículas por el lavado, transporte, etc. Esto determina, en muchos casos, un elevado ángulo de rozamiento interno.

En este capítulo se describen los métodos empleados para el estudio de las propiedades geotécnicas del lodo rojo con vistas a su utilización como barrera de aislamiento. El objetivo final perseguido es la optimización de las propiedades aislantes, esto es, identificar las condiciones para las cuales el sistema basado en el lodo rojo funcione como una barrera efectiva a la migración de líquidos de la unidad de contención. Por supuesto, la fase de optimización requiere previamente el conocimiento de las propiedades del material, por lo que se realiza una caracterización inicial, lo más completa posible, de las propiedades del material relevantes desde el punto de vista geotécnico, cuyo conocimiento es útil para cualquier otro tipo de aplicación en ingeniería civil del material. Además, en este capítulo se incide en la optimización de métodos estandarizados, utilizados habitualmente en ingeniería geotécnica, pero adaptándolos a las especiales características de los lodos rojos de bauxita, lo cual será útil a todos aquellos que profundicen en el conocimiento de estos residuos en el futuro.

3.1. Límites de Atterberg.

Dependiendo del contenido en humedad de un material fino, éste puede encontrase en un estado sólido, semi-sólido, plástico o líquido. El cambio de un estado a otro (por ejemplo, de líquido a plástico) es *(a)* gradual y no claramente definido y *(b)* diferente para cada material. Una disminución en el contenido en humedad conlleva una disminución en el volumen del material. Puesto que la transición entre los estados es gradual, los puntos de transición vienen definidos arbitrariamente por límites, los cuales se expresan en términos de contenido en humedad. Los dos límites más importantes son el *límite líquido* (*LL*) y el *límite plástico* (*LP*), los cuales definen el límite superior e

inferior del estado plástico. La diferencia entre esos límites es el *índice de plasticidad* (*IP*) del material.

Otros parámetros útiles, utilizados frecuentemente en ingeniería son:

(a) *Índice de liquídez* (*IL*), el cual relaciona el contenido en humedad natural del material con los límites líquido o plástico.

(b) *Límite de retracción*, que define arbitrariamente el cambio de estado semi-sólido a estado sólido y es el contenido en humedad en el cual el material mantiene su volumen constante al ser secado.

(c) *Actividad*, que es el cociente entre el índice de plasticidad y el porcentaje de partículas de tamaño arcilla (<0,002 mm). La actividad es una medida de la plasticidad de las partículas de arcilla.

Los límites de Atterberg fueron determinados siguiendo las especificaciones ASTM (American Society for Testing of Materials) para LL, LP e IP de los suelos (Método ASTM D-4318). La preparación de la muestra para la determinación de LL y LP fue la misma. Aproximadamente 200-300 g de lodo rojo seco al aire y pulverizado se mezcla con agua destilada en una bandeja de plástico utilizando una paleta para el mezclado hasta que se forma una pasta espesa. La pasta se deja reposar durante 24 horas para que el agua humecte de manera homogénea el sólido, tras lo cual se determinan los límites de Atterberg.

3.1.1. Determinación del límite líquido.

El límite líquido fue calculado utilizando el aparato de Casagrande. Fundamentalmente consiste en un cazo de bronce estandarizado situado sobre una base de goma dura. El cazo de bronce se encuentra fijado a un eje o pivote con una manivela, que al ser girada levanta y deja caer el cazo 10 mm. Sobre el cazo de bronce se coloca una porción de la pasta de lodo rojo, nivelando la superficie de la pasta de tal forma que su superficie quede paralela a la base de goma. A continuación se realiza un corte longitudinal a la pasta de lodo rojo con un instrumento de dimensiones estándar. A continuación la manivela se gira a una velocidad de dos revoluciones por segundo (el operador debe realizar repetidos ensayos para ajustar la velocidad de giro en el caso de que el aparato sea de movimiento manual), levantando y dejando caer el cazo hasta que las dos partes de la pasta de lodo rojo se junten en un segmento de ~13 mm de longitud.

Se registra el número de golpes para provocar esta unión. Se repite el ensayo (un mínimo de tres veces) hasta que dos ensayos consecutivos proporcionen el mismo número de golpes requeridos para cerrar la hendidura en la base del cazo. Inmediatamente se toman aproximadamente 10 g de la pasta de lodo rojo para la determinación de la humedad (48 horas, 105 ºC).

Se añade más agua destilada a la pasta, se mezcla bien durante 10 minutos y se repite el mismo ensayo. Al aumentar progresivamente la humedad de la pasta para cada ensayo, el sólido fluye con más facilidad y el número de golpes que se requieren para que la hendidura se cierre es cada vez menor. Se deben realizar al menos cuatro ensayos, y éstos deben proporcionar un intervalo de golpes comprendido entre 10 y 50. Con los datos registrados se realiza una representación gráfica del contenido en humedad (ordenadas) frente al logaritmo del número de golpes (abscisas). El *límite líquido* se define como el contenido en humedad (expresado al primer decimal) que se corresponde con 25 golpes.

3.1.2. Determinación del límite plástico.

Se toma suficiente cantidad de lodo rojo seco y pulverizado y se mezcla con agua destilada hasta que se obtiene una pasta lo suficientemente plástica que se puede moldear en forma de bola. En este ensayo, debido a la ausencia de un aparato estandarizado, los resultados dependen en gran medida del operario, por lo cual la uniformidad en el procedimiento debe ser extrema para obtener resultados reproducibles. Inicialmente la bola de lodo rojo se moldea entre las manos hasta que se observan en la superficie de la misma unas pequeñas grietas. La bola de muestra se divide entonces en dos submuestras (aproximadamente de 10 g cada una), las cuales a su vez se subdividen en cuatro partes iguales, resultando ocho partes en total. Con cada una de estas partes se forma una rosca de 6 mm de grosor utilizando las palmas de las manos. Esta rosca de lodo rojo se rueda con las puntas de los dedos sobre una superficie de cristal graduada (la cual puede construirse situando un papel milimetrado debajo del cristal) con la suficiente presión para reducir su diámetro a 3 mm. Una vez hecho esto, se vuelve a formar la rosca de 6 mm y se rueda de nuevo sobre el cristal para formar una rosca de 3 mm de diámetro. El procedimiento se repite hasta que aparecen grietas transversales y longitudinales que hacen que el material se desmenuce, impidiendo su rodamiento, consecuencia de la pérdida de humedad al rodarse. Inmediatamente, se determina la humedad de las roscas de 3 mm agrietadas o desmenuzadas. Este contenido

en humedad, donde el material no puede ser rodado es el límite plástico. El ensayo de repite con las otras tres partes de la muestra y se repite otras cuatro veces más con el resto de la muestra.

3.1.3. Índice de plasticidad.

El índice de plasticidad fue calculado por diferencia entre el límite líquido y el límite plástico. El índice de plasticidad expresa el intervalo de humedad del material para el cual éste presenta un comportamiento plástico.

$$IP = LL - LP\ (\%)$$

3.1.4. Índice de liquidez.

El índice de liquidez permite la comparación de la plasticidad de un suelo con su contenido en humedad natural (*H*):

$$I_L = \frac{H - LP}{IP}$$

Si I_L = 1,0 el suelo se encuentra en su límite líquido; si I_L = 0 el suelo se encuentra en su límite plástico. Este índice probablemente expresa más adecuadamente las propiedades de un suelo plástico que los más utilizados LL y LP. Los ensayos de determinación del LL y LP se realizan en el laboratorio con muestras de suelo remoldeadas, sin embargo el mismo suelo *in situ* puede mostrar una consistencia diferente para el mismo contenido en humedad. La mayor parte de los depósitos de suelos cohesivos presentan valores del I_L comprendidos entre 1 y 0. Cuanto más bajo sea el valor de *H*, mayor la cantidad de compresión que debe haber experimentado el suelo, y más próximo a 0 será el valor del I_L.

3.1.5. Límite de retracción.

Gippini (1982) revisó los trabajos de Atterberg y Casagrande, encontrando que tras el estado semisólido existe un grado de transición en el que la pasta no es moldeable y, sin embargo, sufre cambios dimensionales al perder agua: este estado se denomina sólido. Atterberg definió un tercer límite a partir del cual las nuevas pérdidas

de agua no afectan dimensionalmente al sólido: es el *límite de retracción* que, como los otros dos, se mide por la cantidad de agua que tiene la pasta al alcanzar este estado en el que cesa la disminución de volumen que acompaña a la desecación.

El límite de retracción puede calcularse según el estudio de Casagrande revisado por Gippini (1982) por medio de una relación empírica a partir de los valores de los otros dos límites, según la expresión:

$$LR = \frac{2{,}5LL + 45LP}{LL - LP + 45} \qquad [3.1]$$

Donde: *LR* es el límite de retracción, *LL* es el límite líquido y *LP* es el límite plástico.

3.1.6. Actividad.

Skempton (1953) definió el cociente entre el índice de plasticidad y el porcentaje de arcilla como la *actividad* de la arcilla. Las arcillas con elevados valores de actividad se denominan arcillas activas y exhiben propiedades plásticas para un gran intervalo de valores de contenido en agua.

$$Actividad = \frac{IP}{\%Arcilla}$$

3.2. Distribución del tamaño de partícula.

La distribución del tamaño de partícula es la propiedad más ampliamente utilizada como criterio de clasificación de suelos desde el punto de vista geotécnico. Gran parte de las propiedades geotécnicas de un material son función de su distribución de tamaño de partícula. Es importante que, previamente a la aplicación de un método de determinación de esta distribución, los principios básicos subyacentes sean definidos y entendidos.

Las partículas del suelo en general presentan forma irregular. En la mayoría de los métodos de determinación de la distribución de tamaño de partícula, las partículas son consideradas como "esferas equivalentes". Esta presunción es razonable para partículas con un tamaño superior a aproximadamente 0,005 mm; para tamaños inferiores, los exámenes microscópicos han mostrado que las partículas de suelo

presentan forma como de plato, con una relación longitud : espesor comprendida entre 5:1 y 300:1. Para los suelos con partículas grandes (es decir, con arenas y gravas) se utilizan métodos de tamizado. Para los suelos ricos en finos los métodos utilizados se basan en ensayos de sedimentación, los cuales se relacionan con el concepto de esferas cayendo en un medio fluido. Se pueden utilizar otros métodos más sofisticados, que suelen consistir en el examen microscópico, para estudiar el efecto de la forma de partícula sobre las propiedades geotécnicas. Este estudio microscópico puede suponer la utilización de microscopia electrónica con la edición de microfotografías (como veremos más adelante para el lodo rojo).

La distribución del tamaño de partícula para el lodo rojo se realizó sobre muestras de lodo rojo, secas al aire y lavadas con agua destilada, utilizando dos métodos (i) el método de tamizado en húmedo (para las fracciones con un tamaño superior a los 50 μm) con el método de la pipeta Robinson (un método de sedimentación) para las fracciones inferiores a los 50 μm y (ii) el método de tamizado en seco.

3.2.1. Método de tamizado en húmedo y sedimentación.

La sedimentación es el proceso mediante el cual se produce una caída continua de las partículas en un líquido en reposo (Vickers, 1983). Los tamaños de partícula se determinan utilizando la ley de Stokes, que relaciona la velocidad de una partícula esférica cayendo en un medio líquido con el radio de la partícula, la densidad real (gravedad específica) de la partícula y la viscosidad del líquido.

Para una partícula esférica:

$$V = \frac{H}{T} = \frac{2(\gamma_s - \gamma_L)\, g\, r^2}{9\,\eta} \qquad [3.2]$$

Donde: V = velocidad de caída de la partícula (cm/s).

H = distancia (cm) que la partícula desciende en tiempo T (s).

g = aceleración de la gravedad (cm/s^2).

η = viscosidad del líquido (Poise).

γ_s = densidad de la partícula.

γ_L = densidad del líquido.

La velocidad de la partícula debe estar limitada de tal forma que no se genere un flujo turbulento, esta condición en términos de tamaño de partícula se traduce en un límite superior de aproximadamente 0,2 mm de diámetro esférico equivalente. La ley de Stokes puede ser modificada para tener en cuenta la naturaleza no esférica de las partículas, si bien, para la mayoría de los casos prácticos, la ecuación con la asunción de la esfericidad proporciona resultados satisfactorios.

El procedimiento empleado en este trabajo para la determinación de la distribución del tamaño de partícula del lodo rojo fue el método internacional (Guitián y Carballas, 1976). Se pesaron aproximadamente 20 g de lodo rojo seco al aire, pulverizado y lavado con agua destilada, en botellas de polipropileno y se añadieron 100 ml de agua destilada (relación sólido:líquido 1:5), añadiéndose 20 ml de una disolución dispersante (hexametafosfato de sodio al 0,05%). A este respecto cabe citar la dificultad reconocida de obtener buenos ensayos granulométricos en lodos, por la tendencia de éstos a flocular, debido a la presencia de sales e iones. Gidigasu (1980) estudió el fenómeno sobre los lodos rojos, encontrando que el mejor dispersante para estos residuos es el hexametafosfato de sodio. Las suspensiones fueron agitadas mediante un agitador rotatorio a temperatura ambiente durante 16 horas, tras lo cual se realizó el proceso de tamizado en húmedo, tamizándose la suspensión en húmedo por dos tamices (colocados en torre) para la separación de las fracciones arena gruesa (>0,2 mm) y arena fina (0,2-0,05 mm), teniendo cuidado de no utilizar más de 1 litro de agua en el proceso. Las fracciones retenidas en ambos tamices se transfirieron a cápsulas de porcelana previamente secadas a 110 ºC y de peso conocido, y se secaron a 110 ºC hasta peso constante (aproximadamente 48 horas), registrándose el peso, a la diezmilésima de gramo, una vez secas y enfriadas (en un desecador).

La suspensión acuosa conteniendo las fracciones con tamaño inferior a 0,05 mm se transfirió cuidadosamente a una probeta de 1 litro de capacidad para la determinación mediante sedimentación de las fracciones <0,05 mm. En la probeta conteniendo la suspensión se añadió agua hasta completar 1 litro, y se agitó la suspensión enérgicamente utilizando un agitador de acero. Una vez hecho esto se pipetearon con la pipeta Robinson (un tipo especial de pipeta) 20 ml de la suspensión a una profundidad de 10 cm de la superficie para los tiempos: 0, 4 minutos y cuarenta y ocho segundos, y 8 horas, correspondientes a las fracciones limo grueso (0,05-0,02 mm), limo fino (0,02-0,002 mm) y arcilla (<0,002 mm). Cabe citar que es muy importante que durante el período de sedimentación las probetas no deben experimentar el mínimo movimiento, y

la pipeta debe introducirse lentamente y de manera uniforme para evitar la generación de cualquier flujo turbulento que provoque una alteración de los resultados. Las fracciones de 20 ml fueron transferidas a cápsulas de porcelana (secadas previamente a 110 ºC y de peso conocido), secándose a continuación a 110 ºC hasta peso constante. Una vez secas y frías, las cápsulas conteniendo el residuo se pesaron, con una precisión a la diezmilésima de gramo. El peso de cada una de las fracciones se puede determinar por diferencia, teniendo en cuenta que:

A t = 0 permanecen en suspensión las fracciones limo grueso, limo fino y arcilla.

A t = 4'48'' permanecen en suspensión las fracciones limo fino y arcilla.

A t = 8 h permanece en suspensión únicamente la fracción arcilla.

La proporción de cada fracción en el lodo rojo se determinó por diferencia, y se refiere al porcentaje de la suma del peso de las diferentes fracciones, según la expresión 3.3:

$$Fracción(\%) = \frac{P_f}{P_T} \times 100 \qquad [3.3]$$

Donde P_f es el peso (g) de la fracción correspondiente y P_T es la suma de las diferentes fracciones o peso total (g) del lodo rojo.

3.2.2. Método de tamizado en seco.

El tamizado en seco nos proporciona información acerca de la tendencia a agregarse del lodo rojo. El método de tamizado en seco se realizó siguiendo las recomendaciones ISO-565. Aproximadamente 200 g de lodo rojo, seco al aire y pulverizado utilizando un rodillo de madera, se hacen pasar por una columna de tamices metálicos con las siguientes aperturas de malla: 0,050; 0,100; 0,200; 0,250; 0,400; 1 y 2 mm; los cuales se acoplaron a un soporte vibratorio electromagnético de frecuencia variable. La cantidad de lodo rojo retenido en cada tamiz (*rechazo*) fue cuantificada gravimétricamente. El resultado se expresa como porcentaje en peso relativo al total recogido.

3.3. Contracción por secado.

La pérdida de agua de una arcilla húmeda da lugar a una aproximación de sus partículas y a la subsiguiente reducción de sus dimensiones, es decir, a su contracción.

De acuerdo con Grim (1962), la contracción de una pieza de material arcilloso húmedo se expresa como reducción de su longitud o volumen, cuando la pieza de arcilla húmeda se seca a 105 ºC, durante 5 horas. En estas condiciones, la contracción por secado se expresa como indica la siguiente expresión:

$$\Delta l = \frac{l_i - l_f}{l_f} \times 100 \qquad [3.4]$$

Donde, l_i y l_f son la longitud inicial y final de la muestra, respectivamente.

La plasticidad y la contracción por secado son directamente proporcionales entre sí, así, se han propuesto diversas relaciones empíricas para la estimación de la contracción por secado a partir de las propiedades de plasticidad. Vickers (1983) propone la siguiente ecuación para la estimación del porcentaje de contracción por secado a partir del índice de plasticidad (Vickers, 1983):

$$Contracción\ lineal \approx \frac{IP}{2{,}13} \qquad [3.5]$$

Donde el índice de plasticidad (*IP*) y la contracción lineal se expresan como porcentajes.

3.4. Efecto del método de secado sobre el comportamiento mecánico de los lodos rojos.

Para la realización de la práctica totalidad de los ensayos de laboratorio de determinación de las propiedades geotécnicas de un material mediante métodos estandarizados se requiere el peso seco del material, por lo que es muy importante estudiar como se obtiene ese peso seco. Normalmente se requiere que el material sea secado a 110 ºC con la finalidad de evaporar toda el agua y obtener un material en un estado completamente seco. Estas especificaciones asumen por tanto que el agua se encuentra en una fase separada, pudiendo ser extraída completamente de los poros mediante la aplicación de una cantidad de calor determinada, sin causar ningún cambio en la composición y estructura del material sólido. Este criterio fue aceptado durante algún tiempo; sin embargo, en los últimos años algunos estudios han puesto de manifiesto que esto no es cierto para algunos materiales y suelos.

La naturaleza del sistema *agua-suelo* puede visualizarse considerando que una partícula de suelo en su estado natural está constituida por la partícula sólida más una capa de agua adsorbida, agua que se encuentra retenida por las fuerzas ejercidas por las partículas sólidas. Las moléculas de agua que se encuentren lo suficientemente lejos de estas partículas no estarán controladas por estas fuerzas, y por lo tanto serán susceptibles de moverse libremente bajo el efecto de una presión de tipo hidrostático. Esta agua se denomina *agua de poro* o *agua libre*.

Por otra parte, el agua adsorbida en las partículas de suelo es una parte integrante del sistema *suelo seco*. Esto quiere decir que el peso seco del suelo en su estado natural incluye el peso de las partículas sólidas efectivas, es decir, las partículas sólidas más el agua adsorbida. Por tanto, si se elimina esta agua que forma parte del sistema mediante el secado a gran temperatura (110 ºC), el agua adsorbida puede ser eliminada parcial o totalmente, variando la composición; esto podría alterar las propiedades del material y conducir a resultados experimentales incorrectos.

El objetivo de este estudio es investigar los efectos del método de secado sobre las propiedades físicas del lodo rojo. Puesto que el lodo rojo es un residuo producido en forma de suspensión (aproximadamente 45% de agua), es importante conocer cual es el método de secado que permite una eliminación lo más rápida posible de la humedad y evaluar los posibles cambios que puedan tener lugar en el material. Para ello se consideraron tres métodos de secado: (i) secado en estufa a 110 ºC, (ii) secado en estufa a 60 ºC y (iii) secado al aire a temperatura ambiente (20 ± 2 ºC). Además se estudio el material sin secar, en su estado natural como fue muestreado. Las propiedades geotécnicas evaluadas fueron límites de Atterberg y distribución del tamaño de partícula.

(i) *Secado en estufa a 110 ºC*: este tipo de secado es el prescrito por la ASTM. La muestra se seca en estufa a una temperatura de 110 ± 5 ºC. El lodo rojo húmedo fue colocado en una bandeja y se situó la temperatura de la estufa a 110 ºC, manteniéndose esta temperatura al menos durante 48 horas. Se considera que este período es suficiente para eliminar toda el agua libre y la mayor parte del agua adsorbida.

(ii) *Secado en estufa a 60 ºC*: en este esquema el lodo rojo húmedo se secó en estufa a 60 ± 5 ºC. Se considera que el agua que no fue eliminada a esta temperatura es principalmente agua adsorbida. Por tanto, el secado a

60 ºC se considera suficiente para eliminar toda el agua libre y alguna fracción del agua adsorbida.

(iii) *Secado al aire*: el lodo rojo húmedo fue extendido en una bandeja amplia y puesto a secar a temperatura ambiente (aproximadamente 20 ºC), hasta que el porcentaje de humedad de la muestra se estabilizó en torno a un valor constante. Se considera que el secado al aire elimina toda el agua libre y una mínima parte (o ninguna) del agua adsorbida. Por lo tanto, la humedad final calculada para el lodo rojo se considera que se corresponde mayoritariamente con agua adsorbida.

Para los tres esquemas de secado, el lodo rojo seco fue pulverizado mediante martillo y rodillo (ambos de madera), hasta que el tamaño de partícula fue inferior en su totalidad a 2 mm, obteniéndose así un material adecuado para la realización de los ensayos. Cabe citar que para determinar el contenido en agua en todos los ensayos las muestras se secaron en estufa a 110 ºC durante 48 horas. El peso seco a esta temperatura fue el utilizado para el cálculo del contenido en agua. El lodo rojo así preparado fue utilizado para la determinación de la distribución del tamaño de partícula y límites de Atterberg. Se prepararon tres muestras para cada esquema de secado, promediándose los resultados obtenidos. Para la distribución del tamaño de partícula el método utilizado fue el de tamizado en húmedo (para la fracción >0,050 mm) y el método de la pipeta (para la fracción <0,050 mm). La relación lodo rojo:agua fue de 1:5 (20 g de lodo rojo : 100 ml de agua destilada). No se utilizó dispersante en ninguna de las muestras (para la mejor observación de los cambios en la DTP) y el tiempo de agitación fue de 16 horas.

Para la determinación de los límites de Atterberg se siguieron las especificaciones ASTM D-4318, como en el apartado 3.1.

3.5. Ensayos de compactación: método Proctor.

En un estado suelto, un suelo está constituido por partículas sólidas, agua y aire. La compactación del suelo, generalmente por medios mecánicos, reduce el espacio poroso con la finalidad de:

- Controlar cambios en el contenido en humedad.
- Alcanzar un estado de mayor densidad.
- Aumentar la resistencia la corte.

- Disminuir la permeabilidad.
- Conferir menos susceptibilidad al asentamiento bajo carga, especialmente cargas repetidas.

Para lograr cualquiera de estos objetivos en la construcción de presas, diques, muros de contención, carreteras, pistas de aterrizaje, etc. se requiere un estricto control de los métodos de construcción. Se han desarrollado diversos ensayos de laboratorio que permiten realizar una definición de las especificaciones para la compactación del material a escala de campo.

Cuando se añade agua a un suelo seco, cada partícula de suelo adsorbe una película de agua, rodeándola. A medida que se añade más agua, el espesor de la capa de agua aumenta, facilitando el deslizamiento de unas partículas con respecto a las otras. Este es un proceso de *lubricación*, donde el agua añadida va reemplazando aire de los huecos del suelo. En un cierto punto del proceso de adición de agua, el agua añadida ocupa el espacio que podría ser ocupado por las partículas sólidas, mientras que el contenido en aire permanece constante. Esto ocurre cuando el grado de saturación en agua es alto. Obviamente, hay una cantidad de agua óptima, para un suelo particular que es compactado de una forma particular, para la cual hay una máxima masa de sólido por unidad de volumen, al mismo tiempo que se mantiene una mínima cantidad de aire.

La función de los estudios de compactación en laboratorio es determinar este contenido en agua óptimo y la correspondiente densidad del suelo dado; conociendo así el grado máximo de densidad que puede ser esperado tras la compactación en el campo a este óptimo contenido de agua.

Los ensayos de laboratorio deben dar resultados comparables con los obtenidos a escala de campo, y consecuentemente, el esfuerzo aplicado durante la compactación en el laboratorio debe estar directamente relacionado con el esfuerzo aplicado por compactación en el sitio. Es de interés señalar que la óptima cantidad de agua requerida para una buena compactación es dependiente del esfuerzo aplicado en la compactación del suelo.

3.5.1. Teoría de compactación.

Supongamos un suelo constituido por una fracción sólida, de volumen V_s, una fracción acuosa, de volumen V_w, y una fracción de aire, cuyo volumen es V_a. El volumen total del suelo (V) será: $V = V_s + V_w + V_a$.

Si a es el porcentaje de espacio poroso, definido como:

$$\frac{a}{100} = \frac{V_A}{V}$$

o:

$$V_A = \frac{aV}{100}$$

Entonces:

$$V = \frac{aV}{100} + V_w + V_s$$

o:

$$V\left(1 - \frac{a}{100}\right) = V_w + V_s$$

Si la densidad del agua es ρ_w, el peso específico de las partículas sólidas es G_s y el contenido en humedad es m,

$$m = \frac{V_w \rho_w}{V_s G_s \rho_w} = \frac{V_w}{G_s V_s}$$

o

$$V_w = m G_s V_s$$

Sustituyendo V_w por esta expresión,

$$V\left(1 - \frac{a}{100}\right) = m G_s V_s + V_s = V_s (1 + m G_s)$$

Por lo tanto,

$$V = \frac{V_s(1+mG_s)}{1-(a/100)}$$

La densidad seca ρ_d del suelo es por definición:

$$\rho_d = \frac{V_s G_s \rho_w}{V} = \frac{V_s G_s \rho_w}{V_s(1+mG_s)}\left[1-(a/100)\right]$$

Esto es,

$$\rho_d = \frac{G_s \rho_w \left[1-(a/100)\right]}{\left(1+mG_s\right)} \qquad [3.6]$$

Al aplicar la ecuación 3.6, *a* se expresa como porcentaje, mientras que *m* no se expresa como porcentaje, sino como fracción unitaria.

Para un contenido de espacio poroso nulo o cero, *a* = 0%, se define la *densidad seca a saturación*:

$$\rho_d = \frac{G_s \rho_w}{1+mG_s} \qquad [3.7]$$

La relación entre ρ_d y *m* obtenida de los ensayos de compactación en laboratorio presenta generalmente una forma convexa, con un máximo de densidad seca. La consecuencia de aumentar la fuerza de compactación es generalmente una reducción en el valor de humedad óptima y un incremento en la densidad seca obtenida. Para obtener resultados comparables entre varios tipos de suelos se han desarrollado métodos de compactación estandarizados, los cuales tienen todos ellos en común la determinación de la relación entre la densidad seca y el contenido en agua del suelo.

Entre los diversos métodos de compactación en laboratorio, probablemente el más aplicado es el desarrollado por Proctor en 1933 y que fue adaptado por la American Association of State Highways Officials, denominado *Test Proctor estándar* o *Test AASHO*, y es el que se aplica en el presente trabajo para el lodo rojo.

3.5.2. Procedimiento experimental.

El procedimiento utilizado para el estudio de la compactación del lodo rojo fue el método de compactación Proctor estándar (ASTM D698). Este ensayo de compactación representa un esfuerzo de compactación medio.

En este ensayo la relación entre la densidad seca y el contenido en agua se determina por compactación del material mediante la aplicación de una energía de compactación estándar. La muestra de material a examen se coloca en tres capas sucesivas en un molde de acero de 10,1 cm de diámetro interior, 12,4 cm de altura y una capacidad de 1000 cm^3. La base del molde de compactación es extraíble y descansa sobre una base sólida que presenta la forma de una base plana de acero dentro de un bloque. Además, el molde en su parte superior posee un collar separable, de 50 mm de altura. Cada capa del material es sometida a la compactación producida por una maza de 50 mm de diámetro y 2,5 kg de peso, y cuya energía de compactación es el resultado de su caída libre desde una altura de 30 cm por encima de la superficie del material sólido un cierto número de veces (25 para el caso del Proctor estándar y 15 para el caso del Proctor reducido). El esfuerzo de compactación viene dado por la expresión:

$$E_c = \frac{\mu\, g\, h\, N\, u}{V} \quad J/m^3$$

Donde: M es la masa de la maza; g es la aceleración de la gravedad (9,81 m/s^2), h es la altura de caída de la maza; N es el número de golpes por capa, u es el número de capas (3) y V es el volumen del molde.

Para obtener la curva de compactación Proctor para el lodo rojo se utilizaron aproximadamente 5 kg de lodo rojo seco al aire y molido. El lodo rojo se mezcló con una cantidad conocida de agua destilada, utilizando un contenedor plástico provisto de cierre hermético. Cabe citar que como norma general, el contenido en agua inicial del material sólido después de la mezcla con el agua debe aproximarse al 5% para materiales de granulometría gruesa, mientras que para materiales con textura fina es aceptable una humedad inicial de aproximadamente un 10% menos que el valor del límite plástico (Vickers, 1993).

Una vez mezclados se debe asegurar que la mezcla es completa y que se alcanza una distribución uniforme del agua en toda la muestra, por lo que el lodo rojo humectado se dejó reposar durante 24 horas en el contenedor sellado.

Transcurrido ese período, la primera capa de lodo rojo (aproximadamente de 10 cm de altura) fue compactada en el molde, el cual fue pesado previamente (M_1). El collar del molde fue fijado para la compactación, y el lodo rojo fue sometido a 25 golpes de maza de caída libre, girando ligeramente el molde entre cada golpe para asegurar una distribución uniforme de la compactación en toda la superficie del material. El procedimiento se repitió para una segunda y tercera capas. Después de que la compactación de las tres capas de lodo rojo se completa, el nivel del material compactado no debe superar en más de 6 mm el nivel del extremo superior del molde con el collar extraído; estos 6 mm son cuidadosamente retirados utilizando un material cortante y se pesa el molde conteniendo el lodo rojo (M_2).

El lodo rojo compactado fue extraído rápidamente del molde y se tomó una muestra (aproximadamente 100 g) para la determinación del contenido en humedad (105 ºC, 48 h). La densidad seca se puede calcular utilizando las siguientes expresiones (ecuaciones 3.8 a 3.10):

$$D_a = \frac{M_2 - M_1}{V} \quad Mg/m^3 \qquad [3.8]$$

Donde: D_a es la densidad aparente, M_1 es la masa del molde (g), M_2 es la masa del molde con el lodo compactado (g) y V es el volumen del molde (1000 cm^3).

Puesto que:

$$\rho_d = \frac{\rho}{(1+m)} \qquad [3.9]$$

$$\rho_d = \frac{(M_2 - M_1)}{1000(1+m)} \qquad [3.10]$$

Donde ρ_d es la densidad seca (Mg/m^3) y m es el contenido en agua del lodo rojo determinado experimentalmente, expresado como fracción de la unidad (por ej. si el contenido en humedad del material compactado es del 6%, entonces m = 0,06).

Una vez que se tomó la muestra para la determinación de la humedad, el material compactado se extrajo del molde en su totalidad, se desmenuzó utilizando un martillo y un rodillo, ambos de madera, se mezcló con el lodo rojo sobrante,

añadiéndose más agua al conjunto utilizándose para ello un atomizador. Los incrementos de humedad fueron de aproximadamente el 6%. El procedimiento completo se repitió diez veces con incrementos sucesivos de humedad, determinándose los correspondientes valores de densidad seca y humedad.

Con los datos experimentales obtenidos se elaboró una gráfica ρ_d *vs* humedad, anotándose el máximo valor de densidad seca que se corresponde con una humedad óptima. Obviamente, es muy importante asegurarse de que la curva ρ_d *vs m* muestra un valor máximo definido, por lo que el intervalo de valores de humedad ensayado debe ser tal que este máximo quede claramente mostrado en los resultados.

3.6. Permeabilidad.

La permeabilidad de un material poroso es una medida de la capacidad de ese material para permitir el paso de un fluido y presenta dimensiones de velocidad. En geotecnia, cuando el fluido considerado es el agua, la permeabilidad se denomina específicamente como *conductividad hidráulica*. La permeabilidad es una de las características geotécnicas más importantes, sobre todo en el caso de materiales arcillosos. Gran parte de las propiedades de estabilidad estructural, como la velocidad de consolidación y de asentamiento dependen de la permeabilidad del material utilizado en la construcción. Evidentemente, desde la perspectiva de utilización del lodo rojo en sistemas de aislamiento considerada en el presente trabajo, la permeabilidad es la propiedad geotécnica del lodo rojo más importante.

Durante años se han utilizado métodos de laboratorio y de campo para cuantificar la conductividad hidráulica (permeabilidad) de suelos poco porosos. Históricamente, se ha necesitado información sobre la permeabilidad para evaluar las características de infiltración de suelos utilizados en una gran variedad de aplicaciones de ingeniería civil, como por ejemplo diques y presas. Los mismos métodos utilizados en esas aplicaciones fueron adaptados, con ligeras modificaciones, para evaluar la efectividad de las barreras de arcilla compactada.

La medida de la conductividad hidráulica de un material arcilloso se utiliza en la fase de diseño de la instalación, para el control de calidad del proceso de construcción (CCC) y para la evaluación de la compatibilidad entre el material arcilloso y los compuestos químicos contenidos en la unidad (compatibilidad química). Los ensayos de CCC se realizan con la finalidad de asegurar que la conductividad hidráulica de una barrera arcillosa instalada cumplen las especificaciones exigidas. Los ensayos de

compatibilidad se realizan para determinar si la permeabilidad de un material en particular se ve modificada por un líquido residual con el que pueda entrar en contacto en una aplicación específica.

El conocimiento teórico aún no ha logrado la capacidad de proporcionar una estimación adecuada de la permeabilidad; por lo tanto se requieren medidas de laboratorio y de campo. La porosidad efectiva, la distribución del tamaño de poros, la viscosidad del fluido y la densidad del fluido determinan la permeabilidad de un material arcilloso a un fluido. Cualquier factor que pueda afectar a la textura del material puede modificar la porosidad efectiva, y por lo tanto, la permeabilidad. Esta modificación puede ser física, como por ejemplo la compactación, o química, como los diversos procesos que pueden tener lugar cuando residuos químicos interaccionan con el material arcilloso.

En general, el procedimiento para medir la permeabilidad de un material compactado (arcilla, suelo, etc.) consiste en contener el material en un cilindro (permeámetro) y hacer pasar a su través, normalmente bajo presión, el líquido (permeante). La presión diferencial a lo largo de la muestra se expresa en términos de un gradiente hidráulico (una variable adimensional) que es el cociente entre el descenso en la columna de fluido (head loss) y la altura de la muestra. Este parámetro puede ser controlado, bien mediante la aplicación de aire comprimido sobre el líquido permeante o bien regulando la presión aplicada en el punto de salida del efluente en la columna. Los gradientes hidráulicos elevados disminuyen el tiempo del ensayo como consecuencia del aumento de la velocidad de paso del permeante a través de la muestra, sin embargo el gradiente hidráulico puede influir sobre los resultados del ensayo.

3.6.1. La ley de Darcy.

La ley física que describe el movimiento de agua a través de cualquier material poroso saturado en general, y en particular de los suelos, fue propuesta por Darcy en 1856 en un trabajo sobre los abastecimientos de agua de la ciudad de Dijon, Francia (Darcy, 1856). Darcy estableció la ley a partir de los resultados obtenidos de una serie de experimentos de flujo de agua a través de columnas de arena. Darcy observó que el volumen de agua Q que fluye por unidad de tiempo es directamente proporcional al área seccional A de la columna y a la diferencia Δh en el nivel hidráulico, provocando el flujo, e inversamente proporcional a la longitud L de la columna. Esto se expresa en la ecuación 3.11.

$$Q = \frac{K\,A\,\Delta h}{L} \qquad [3.11]$$

Expresado de otra forma, la ley de Darcy establece que la velocidad aparente de flujo es directamente proporcional al gradiente hidráulico.

Es importante destacar que la ley de Darcy es válida para un medio poroso saturado (es decir, sin aire entre los poros). La presencia de aire puede modificar seriamente los ensayos de permeabilidad si éste se encuentra presente en cantidades significativas.

La constante de proporcionalidad K en la ecuación 3.11 presenta unidades de velocidad (LT^{-1}) y se denomina *conductividad hidráulica* del material poroso. El nivel hidráulico medido directamente por los manómetros en el experimento de Darcy es el potencial hidráulico expresado como el trabajo realizado para trasportar una unidad de peso de agua desde un punto de referencia. El potencial también se puede definir como el trabajo realizado por unidad de volumen de agua, en cuyo caso la diferencia de potencial en la ley de Darcy sería $\rho g \Delta h$, donde ρ es la densidad del agua y g es la aceleración de la gravedad. Entonces K presenta dimensiones $M^{-1}L^{3}T$. En este trabajo se adopta la definición usual de potencial como trabajo realizado por unidad de peso, así que K se expresa únicamente en unidades de velocidad. Esto es conveniente en el caso de suelos, pero presenta la desventaja de que el valor de la conductividad hidráulica de un material poroso depende de g. Esto significa que la K de un material poroso depende de la altitud, siendo menor en la cima de una montaña que al nivel del mar, si bien esto es un aspecto que tiene poca importancia en la mayor parte de las situaciones prácticas.

Si bien la ley de Darcy es adecuada para los suelos de textura gruesa, Swartzendruber (1961) puso de manifiesto que la ley de Darcy no es aplicable para los suelos cohesivos debido a la desviación del flujo Newtoniano (flujo de fluido perfecto) observada en este tipo de suelos, proponiendo una ecuación de flujo modificada para esos suelos. Muchos investigadores sostienen que esas variaciones de la ley de Darcy se relacionan con el agua adsorbida en el suelo, la cual presenta una viscosidad mucho mayor que el agua libre, y también con la estructura del suelo, que puede general pequeños flujos a lo largo de las paredes de los poros justamente en la dirección opuesta a la del flujo principal. Aunque estos efectos no son siempre despreciables, la forma original de la ley de Darcy se utiliza en la mayor parte de los estudios de infiltración y

presenta la gran ventaja de su simplicidad, de hecho, a pesar de sus limitaciones, la ley de Darcy es la expresión más utilizada para describir el flujo de agua en suelos, en particular en el caso de estructuras rígidas, es decir, aquellas que no se ven afectadas por la magnitud de la presión de agua de poro y el gradiente, ni por los procesos osmóticos o de hinchamiento. En términos cualitativos, esta relación se aceptará siempre, puesto que cuanto mayor sea el gradiente hidráulico, mayor será el flujo resultante

3.6.2. Factores que influyen en la permeabilidad.

La permeabilidad se ve afectada por varias circunstancias físicas, que son las siguientes (Vickers, 1993):

1. *Forma y disposición de las partículas*:

Las partículas que forman parte del suelo pueden estar dispuestas de diferentes formas. La tortuosidad de la dirección de una molécula de agua puede variar en función de la disposición espacial de las partículas. Es importante señalar que, mientras en la determinación de *K* se asume un flujo unidimensional del agua a lo largo de una línea recta, en realidad el agua sigue una dirección no lineal, con multitud de giros.

2. *Índice de poros y peso unitario*:

La disposición de las partículas influye en el índice de poros *e* del material poroso y puesto que la porosidad *n* y el peso unitario γ dependen del índice de poros, es evidente que cualquier modificación del índice de poros o del peso unitario aumenta o disminuye la permeabilidad en función del cambio en el ordenamiento de las partículas. Un valor de permeabilidad dado únicamente es aplicable al estado del suelo tal y como se ensayó, por lo tanto es necesario que las condiciones de la muestra se definan claramente a la hora de emitir los resultados del ensayo de permeabilidad.

3. *Propiedades del fluido permeante*:

La viscosidad del agua que pasa a través del material poroso depende de la temperatura. En condiciones de laboratorio normales hay pocas variaciones de temperatura (aproximadamente 20 ºC), ahora bien estas condiciones pueden ser diferentes a las condiciones reales a escala de campo. Para asegurarse de que los resultados obtenidos son correctos es recomendable controlar la temperatura de la sala donde se realicen los ensayos, y en el caso de que las variaciones en la temperatura sean

grandes aplicar una corrección al valor calculado del coeficiente de permeabilidad para tener en cuenta el efecto de la temperatura sobre la viscosidad del fluido permeante.

Puesto que K depende de la viscosidad y densidad del fluido permeante, se pueden identificar las propiedades de flujo intrínsecas teniendo en cuenta esas variables. El parámetro resultante se denomina *permeabilidad intrínseca* y se expresa en cm^2. La ecuación para la permeabilidad intrínseca es:

$$k = \frac{K\,\mu}{\rho\,g} \qquad [3.12]$$

Donde: k = permeabilidad intrínseca (cm^2), K = constante de permeabilidad (cm/s), μ = viscosidad dinámica (g/cm s), ρ = densidad del líquido (g/cm^3) y g = constante gravitacional (cm/s^2).

En este caso, la viscosidad del líquido normaliza la resistencia al flujo, mientras que la densidad del líquido normaliza el efecto de la gravedad sobre el líquido permeante. La utilización de la permeabilidad intrínseca permite la comparación de valores de K de un mismo material poroso permeado con diferentes fluidos, lo cual permite evaluar el efecto de éstos sobre la permeabilidad del mismo. En el caso de sistemas de vertido y almacenamiento de residuos, la barrera de aislamiento puede entrar en contacto con líquidos de composición química diversa. En este caso, la corrección de viscosidad cinemática que se aplica a K puede ser útil para predecir el comportamiento hidráulico de la barrera, siempre y cuando se conozca la composición de los líquidos que interaccionan con ella. Si la composición de estos líquidos es desconocida, dicha corrección supone una mejora mínima.

4. *Grado de saturación*:

Si el material poroso presenta un grado de saturación próximo al 85%, el aire se encuentra en forma de burbujas en el espacio poroso del material, las cuales pueden bloquear los canales de filtración, disminuyendo por lo tanto la permeabilidad del material. En estas condiciones, la ley de Darcy solo es valida como aproximación. Es importante señalar que un cambio en el 1% en el grado de saturación por encima del 85% puede cambiar la permeabilidad aproximadamente un 3%.

Por debajo del 85% de grado de saturación, la ley de Darcy no es válida, necesitándose técnicas experimentales y de análisis más sofisticadas. A este nivel de

saturación de los poros, la presencia de un continuo de aire conlleva el incumplimiento de la ley de Darcy.

5. *Tipo de flujo*:

   Generalmente, la aplicación de la ley de Darcy necesita que el flujo sea laminar.

6. *Características mineralógicas de la fracción fina*:

   Diferentes tipos de partículas atraen y mantienen películas de agua adsorbida de espesor variable alrededor de cada partícula, y por lo tanto se reduce el tamaño de poro efectivo.

7. *Estratificación*:

   Debido a la manera en que los suelos se encuentran depositados, generalmente se encuentran estratificados. Por consiguiente, un suelo puede presentar valores de permeabilidad marcadamente diferentes entre las direcciones vertical y horizontal. Este efecto se conoce como *anisotropía*. Generalmente, el valor de permeabilidad en la dirección horizontal (entre capas) es mucho mayor que el valor de permeabilidad en la dirección vertical (a través de las capas). Se ha puesto de manifiesto que la diferencia en los valores de permeabilidad aumenta con un aumento de la presión efectiva sobre el suelo.

   Otros factores que influyen sobre la permeabilidad son la presencia de materia orgánica, intrusiones de arena o limo, fisuras, etc.

3.6.3. Medida de la permeabilidad: el permeámetro de carga variable.

En el laboratorio el coeficiente de permeabilidad puede medirse mediante los siguientes ensayos (Cancela, 1990):

- Permeámetros de carga constante o carga variable, según el intervalo de permeabilidades a medir.
- Inyección de agua con gradiente controlado en célula edométrica hidráulica, tipo Rowe
- Idem, en aparato triaxial.
- Medida del asentamiento en las diferentes células edométricas, a través de la teoría de consolidación de Terzaghi o similar.

La tabla 3.1 presenta los diferentes ensayos de laboratorio, su intervalo de aplicación y el tiempo de ejecución del ensayo, así como observaciones relativas a las condiciones de los valores medidos.

Tabla 3.1 – Diferentes ensayos de medida del coeficiente de permeabilidad en laboratorio (Cancela, 1990).

Ensayo	Intervalo de aplicación	Tiempo de ejecución	Observaciones
Permeámetro de carga constante	1 a 10^{-4} cm/s	1 a 2 días	-Permite una determinación por probeta. -Determinación directa.
Permeámetro de carga variable	10^{-4} a 10^{-10} cm/s	2 a 4 días	Permite una determinación por probeta. -Determinación indirecta.
Flujo de agua en célula Rowe	10^{-2} a 10^{-7} cm/s	12 a 20 días	-Permite determinaciones a diferentes presiones efectivas. -Determinación directa.
Flujo de agua en aparato triaxial	10^{-3} a 10^{-10} cm/s	3 a 5 días	-Permite una o varias determinaciones dependiendo de la ejecución del ensayo y presiones de control. -Determinación directa.
Medida de consolidación en el edómetro	10^{-5} a 10^{-10} cm/s	12 a 20 días	-Permite determinaciones a diferentes presiones efectivas. -Determinación indirecta

Una descripción detallada de los diferentes sistemas, con especial énfasis en las diferencias entre los dispositivos y sus ventajas y desventajas, se puede encontrar en USEPA (1988).

En el presente trabajo los ensayos de permeabilidad fueron realizados utilizando un permeámetro de carga variable de pared rígida. Este método es el utilizado generalmente para la determinación del coeficiente de permeabilidad para suelos con textura fina. Este permeámetro es representativo de un escenario desfavorable, puesto que las paredes del mismo no se ajustan a la muestra de material ensayado; por lo tanto los valores del coeficiente de permeabilidad determinados pueden ser considerados como conservadores y representativos de las condiciones ambientales más desfavorables.

En este tipo de permeámetros, la muestra ensayada no debe ser alterada, por lo que debe manipularse con cuidado. Frecuentemente las camisas de muestreo U4 pueden utilizarse como contenedor durante el ensayo. La base del tubo conteniendo el material poroso se conecta al reservorio de agua y sobre el tubo de muestreo que contiene el

material se coloca una pipeta de vidrio graduada de sección conocida. Esta pipeta se llena con agua y a medida que el agua se infiltra en el material poroso se registran observaciones de altura de la columna de agua en la pipeta sobre el nivel del agua en el reservorio de la base a diferentes tiempos. Se realizan ensayos repetidos hasta que se estabilizan las observaciones, calculándose el valor medio del coeficiente de permeabilidad. Se debe registrar también la densidad y el contenido en humedad de la muestra.

Para la determinación de la permeabilidad del lodo rojo se desarrolló una modificación del permeámetro de carga variable convencional. El permeámetro desarrollado es un permeámetro de carga variable de pared rígida, el cual permite la medida del coeficiente de permeabilidad del lodo rojo contenido en un tubo de acero inoxidable, con unas dimensiones de 4 cm de altura y 5,6 cm de diámetro. El permeámetro desarrollado es un dispositivo sencillo que consiste básicamente en dos placas de metacrilato circulares, perforadas en su centro (para permitir la entrada y salida de líquido del espécimen de lodo rojo) y en sus cuatro puntos de cuadratura para permitir el paso de unas barras de acero de ensamblaje de ambas placas. Además, sobre la parte interior de las placas y en su parte central se incorporó un anillo de goma de 50 mm de diámetro interno, 60 de diámetro externo y 2 mm de espesor para el sellado hermético del tubo conteniendo la muestra de lodo rojo. La boquilla de la placa inferior se conectó mediante un tubo de silicona a un reservorio de vidrio de 1 litro de capacidad, dotado de una llave de apertura de teflón y un tapón de caucho perforable, y a una pipeta graduada de vidrio de 0,263 cm^2 de sección, utilizando un conector Y de teflón. La altura del reservorio y de la pipeta graduada es ajustable, lo cual permite modificar el gradiente hidráulico. La boquilla de la parte superior se conecta a otra goma de silicona de ~1 m de longitud, conectada a una probeta graduada para la recogida del efluente (Figura 3.1).

Para la medida de la permeabilidad de un espécimen de lodo rojo, el tubo de acero conteniendo la muestra de lodo rojo se situó entre las dos placas de metacrilato, debajo y encima de este tubo de acero se colocaron dos filtros circulares de PE/LD. Las dos placas se ajustaron fuertemente utilizando las tuercas de las cuatro barras de ajuste. A continuación se abrió la llave del reservorio conteniendo el agua para iniciar la etapa de saturación de la muestra. El agua se hace pasar en sentido ascendente a través de la muestra para facilitar la expulsión de aire. El dispositivo funciona por gradiente de presión y no está equipado con un sistema de inyección de aire. En esta etapa de

saturación la diferencia de altura entre el reservorio y el punto de salida del efluente se coloca al máximo. Cuando se observa una estabilización del flujo (es decir, el flujo de entrada de agua era igual al de salida), se inicia el ensayo, para lo cual se cierra el reservorio de agua, se ajusta la altura de la columna de agua a 50 cm y se registran medidas del descenso del nivel del agua en la pipeta frente al tiempo. Con estos datos el coeficiente de permeabilidad se puede calcular, aplicando la ley de Darcy, mediante la ecuación 3.13.

$$V = -\mathrm{d}h/\mathrm{d}t \qquad\qquad Q = Aki$$

Entonces,

$$-\frac{a\,dh}{dt} = AK\frac{h}{L}$$

Integrando entre h_1, t_1 y h_2, t_2,

$$-a\int_{h_1}^{h_2}\frac{dh}{h} = \frac{AK}{L}\int_{t_1}^{t_2} dt$$

$$K = \frac{aL}{A(t_2 - t_1)}\left(-\log_e h_2 + \log_e h_1\right)$$

$$K = \frac{aL\,\log_e(h_1/h_2)}{A(t_2 - t_1)} \qquad [3.13]$$

Donde, a = sección de la pipeta (cm^2), L = longitud de la muestra (cm), h_1 = altura inicial del agua en la pipeta (cm) a tiempo t_1, h_2 = altura final del agua en la pipeta (cm) a tiempo t_2, A = área de la muestra (cm^2) y K = coeficiente de permeabilidad (cm/s).

El efluente recogido en la probeta fue muestreado periódicamente para su análisis.

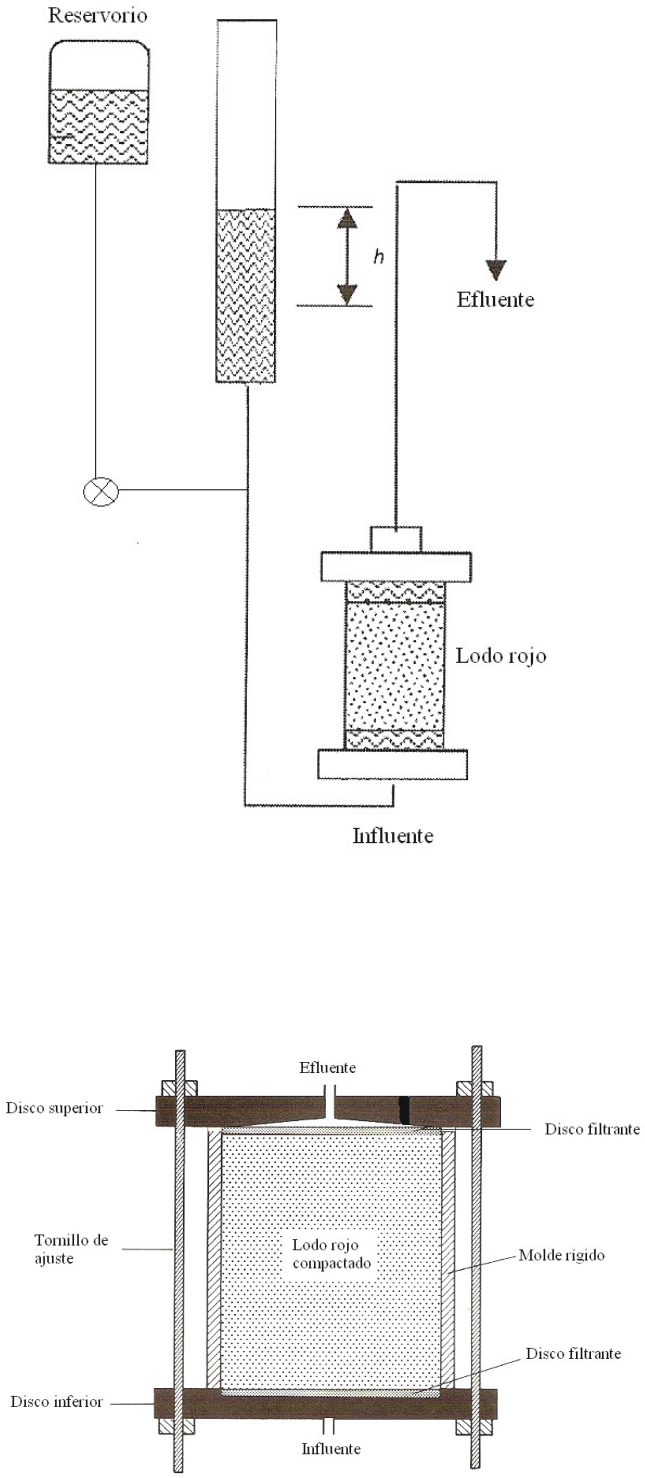


Figura 3.1 – Esquema del permeámetro de carga variable utilizado para la determinación de la conductividad hidráulica del lodo rojo compactado

Este sistema permite la medida de varios especímenes de lodo rojo simultáneamente, permite el cambio de fluido permeante sin ningún tipo de problema y sin necesidad de detener el ensayo. Además, se evita la contaminación del fluido permeante. Otro aspecto destacable es su bajo coste. Entre los aspectos negativos, su mayor defecto es la carencia de un sistema de inyección de aire que permita incrementar el gradiente hidráulico, lo cual reduciría el tiempo del ensayo, permitiría determinar valores de coeficiente de permeabilidad inferiores y utilizar muestras de material de mayor volumen.

Los ensayos de permeabilidad de laboratorio tienen como objetivo la predicción del funcionamiento de una barrera de arcilla compactada en el campo una vez instalada. Sin embargo, generalmente, para completar un ensayo dentro de un período razonable, se establecen condiciones de laboratorio sustancialmente diferentes a las condiciones de campo (por ej. gradiente hidráulico elevado). Por lo tanto, para extrapolar de una manera adecuada los resultados obtenidos en el laboratorio es necesario entender los diversos factores que pueden influir en los ensayos de permeabilidad.

Entre los factores importantes que pueden influir en las medidas de permeabilidad se incluyen las características y preparación de la muestra, las propiedades del permeante, el diseño del aparato de ensayo, y la selección y el control de las variables durante la realización del ensayo. Otro factor importante que no ha sido estudiado adecuadamente es la variabilidad inter-laboratorio en los ensayos de permeabilidad. En relación a la variabilidad en la permeabilidad, Zimmie *et al*. (1981) concluyeron que *"En los problemas de permeabilidad siempre se trata con ordenes de magnitud, por lo que es irreal esperar resultados que difieran menos de un orden de magnitud"*.

Un resumen de los errores potenciales en los ensayos de permeabilidad en laboratorio se muestra en la tabla 3.2.

3.6.4. Preparación de las muestras de lodo rojo.

Las muestras de lodo rojo para las determinaciones del coeficiente de permeabilidad fueron preparadas utilizando lodo rojo seco al aire y pulverizado, el cual fue compactado a un contenido en humedad dado utilizando el método Proctor estándar (ver apartado 3.5.2.) y se determinó la densidad seca del especimen correspondiente. Una vez compactado, se extrajo una muestra del molde de compactación mediante la introducción de un cilindro de muestreo de acero inoxidable, utilizando para ello una

prensa hidráulica. La introducción del tubo de muestreo se realizó muy lentamente, para no alterar la muestra, hasta una profundidad correspondiente aproximadamente a la parte central del molde de compactación. Para evitar que la prensa produjera una sobreconsolidación de la muestra, entre el tubo y el pistón de la prensa se colocó un cilindro de acero idéntico al de muestreo, de tal forma que en ningún caso el pistón de la prensa entró en contacto con la muestra de lodo rojo compactada. Una vez introducido el tubo de acero, se desmontó la base del molde de compactación Proctor y cuidadosamente se fue extrayendo el tubo con la muestra de lodo rojo por eliminación del lodo rojo no contenido en el mismo. Una fracción de este lodo rojo eliminado (aproximadamente 100 g) se utilizó para la determinación de la humedad de la muestra. Finalmente, una vez extraído el tubo, se niveló por ambos extremos utilizando una paleta cortante, obteniéndose de esta forma una probeta de lodo rojo compactado de densidad seca y humedad conocidos. Antes de la colocación del cilindro conteniendo el lodo en el permeámetro, de la forma descrita en el apartado anterior, se inyectó grasa de silicona entre el lodo rojo y el cilindro de acero para reducir el efecto de la infiltración lateral preferente (USEPA, 1988).

Aunque el proceso de obtención de especimenes utilizado es un procedimiento laborioso, presenta ventajas notables frente a otros métodos de obtención de testigos descritos en la bibliografía. Así, en estudios previos se comprobó que la introducción de tubos de muestreo mediante golpes mecánicos alteraba completamente la muestra, consecuencia de los golpes que era necesario aplicar debido a la compactación de la muestra, presentando los testigos numerosas grietas y fisuras que invalidan ese procedimiento de extracción.

El pretratamiento de la muestra y el tamaño de los especimenes ensayados ha sido objeto de numerosos estudios dirigidos a establecer unas condiciones experimentales que proporcionaran unos resultados reproducibles a escala de campo. En cuanto al tamaño seleccionado de los especimenes de lodo rojo compactado, las muestras de suelo muestreadas utilizando tubos de muestreo como por ejemplo los tubos Shelby o similares, como los empleados en este estudio, se consideran muestras "inalteradas" (USEPA, 1988), aunque en realidad no es del todo cierto. Griffin *et al*. (1985), y Herzog y Morse (1984) encontraron que las conductividades hidráulicas de suelos medidas utilizando muestras contenidas en tubos Shelby eran inferiores a las conductividades medidas en el campo, concluyendo que el muestreo de los suelos utilizando esos tubos provocan alguna compactación y cierre de las grietas y fisuras que

los suelos puedan presentar en el campo. Sin embargo, Boutwell y Donald (1982) midieron conductividades hidráulicas de testigos de gran diámetro de una barrera de arcilla compactada, obteniendo valores similares a los medidos en el campo. Las muestras de gran diámetro son más adecuadas que las muestras de pequeño tamaño para la medida de la permeabilidad, sin embargo, el tiempo que se requiere para los ensayos puede llegara a ser prohibitivo, por lo que los ensayos de laboratorio se realizan con muestras de tamaño pequeño, lo cual permite reducir el tiempo de ensayo.

Tabla 3.2 – Errores potenciales en los ensayos de permeabilidad en laboratorio (Olson y Daniel, 1979).

Fuente de error	Desviación entre la permeabilidad medida y el valor correcto	Relación entre la permeabilidad medida y el valor correcto
Huecos formados en la preparación de la muestra	Alto	>1
Zonas de fricción formadas durante el corte de la muestra	Baja	<1
Utilización de agua destilada como permeante	Baja	0,005 – 0,1
Aire en la muestra	Baja	0,1 – 0,5
Crecimiento de microorganismos	Baja	0,001 – 0,1
Utilización de gradiente hidráulico excesivo	Baja o alta	<1 – 5
Utilización de temperatura diferente	Variable	0,5 – 1,5
Ignorar el cambio de volumen debido al cambio de presión	Alta	1 – 20
Flujo de agua en otra dirección diferente a la de máxima permeabilidad	Baja	1 – 40
Realizar ensayos de laboratorio en vez de ensayos *in situ*	Generalmente baja	<0,0001 – 3

La importancia del diámetro de la muestra ha sido investigada por Daniel (1981). Los datos obtenidos mostraron que la permeabilidad determinada con especimenes ensayados en laboratorio era inferior a la permeabilidad real de la barrera de arcilla. En la tabla 3.3 se muestran resultados de ensayos de permeabilidad obtenidos

utilizando especimenes de diámetro diferente de una barrera de arcilla compactada. La permeabilidad media de la barrera instalada medida *in situ* era de 1×10^{-5} cm/s. Boynton y Daniel (1985) compactaron muestras de ensayo con diferentes diámetros comprendidos entre 2,54 y 15,24 cm, observando que las conductividades hidráulicas medidas aumentaban con el diámetro de la muestra, mostrando la muestra de menor diámetro la conductividad más baja. Sin embargo, la diferencia entre la conductividad más alta y más baja era de un factor de 2 solamente, por lo cual los autores consideraron que la significación práctica de esas variaciones era mínima.

Anderson y Bouma (1973) experimentaron con una serie de testigos de longitud diferente para determinar el efecto del tamaño de la muestra sobre la permeabilidad, encontrando que las permeabilidades de testigos de 17 cm de longitud eran media orden de magnitud inferior a las medidas con testigos de 5 cm de longitud.

Tabla 3.3 – Resultados de ensayos mostrando el efecto del diámetro de la muestra sobre las medidas de permeabilidad (Daniel, 1981).

Diámetro de la muestra (cm)	Permeabilidad (cm/s)
3,8	1×10^{-7}
6,4	8×10^{-9}
243,8	3×10^{-5}

Por otra parte, los protocolos utilizados por algunos laboratorios comerciales de ingeniería exigen el secado al aire de la muestra, mientras que otros exigen que las muestras se mantengan en las condiciones de campo antes de la reducción del tamaño de partícula. Las razones esgrimidas a favor del secado son que facilita la ruptura de agregados, el tamizado y se obtiene un suelo mucho más homogéneo para la realización de los ensayos. En el caso del lodo rojo, añadir que el secado se hace necesario para facilitar su manejo y abaratar el transporte. Sin embargo, el problema con el secado es que no se sabe si el suelo seco puede ser rehidratado a su estado inicial. Sangrey *et al*. (1976) encontraron que el secado, y la humectación posterior, alteraba el límite líquido de diversas arcillas. Típicamente, la rehidratación tiene lugar en varias semanas y no en las 24 horas que se utilizan generalmente en los ensayos de laboratorio. Más importante es el hecho de que estos mismos autores mostraron que el secado a elevadas temperaturas provocaba la alteración irreversible de algunas arcillas.

En base a los estudios consultados y a las experiencias previas realizadas, se optó por el protocolo experimental de permeabilidad antes descrito, buscando un

compromiso entre practicidad y realidad, partiendo de la base de que en este estudio no se pretende estudiar las condiciones de permeabilidad de un suelo natural ni del residuo en sus condiciones de almacenamiento, sino desarrollar una aplicación para un producto, incluido las condiciones de tratamiento necesarias, y teniendo presente que los resultados obtenidos en los experimentos de permeabilidad realizados no pueden ser extrapolados sin más a escala de campo.

3.7. Variación de la permeabilidad del lodo rojo con la compactación.

Durante la instalación de una barrera de arcilla, la compactación se controla midiendo la densidad y el contenido en humedad de cada capa. Sin embargo, estas medidas carecen de valor por si mismas a menos que se relacionen con un valor de permeabilidad.

Mitchell *et al*. (1965) investigaron la relación entre esas variables y encontraron que, para una densidad dada, la permeabilidad era sensible a variaciones en el contenido en agua. Estos autores realizaron una serie de ensayos de compactación de un material limo arcilloso compactado con diferente humedad. Cuando se realizaron los ensayos de permeabilidad sobre las muestras, la permeabilidad aumentó ligeramente entre el 12% y el 18% de humedad, disminuyendo aproximadamente tres órdenes de magnitud cuando el contenido en agua aumentó desde el 18% hasta el 19,5%. Los valores de permeabilidad más bajos se observaron para la compactación realizada a contenidos en agua superiores al óptimo contenido en agua (lo que en términos ingleses se denomina *wet-of-optimum*), es decir a valores de humedad ligeramente superiores al óptimo de compactación, y no para la humedad que proporciona la densidad máxima. Estos experimentos permitieron concluir que para alcanzar una permeabilidad específica se deben medir y controlar cuidadosamente el contenido en agua, el esfuerzo de compactación y la densidad seca.

El efecto de estas variables, densidad seca y humedad, sobre la permeabilidad del lodo rojo fue estudiado realizando ensayos de permeabilidad con muestras de lodo rojo compactadas, utilizando el método de compactación Proctor estándar, con una humedad comprendida entre el 10% y el 34%. La preparación de las muestras para los ensayos de permeabilidad y las determinaciones del coeficiente de permeabilidad se llevó a cabo como se describe en los apartados 3.6.4 y 3.6.3.

3.8. Resistencia a la penetración.

Con la finalidad de describir el comportamiento de resistencia a la penetración del lodo rojo compactado se realizaron ensayos de penetración con muestras de lodo rojo compactado a diferente humedad, comprendida entre el 15% y el 35%. La resistencia a la penetración fue medida utilizando un penetrómetro mecánico Eijkelkamp 06.01, trabajando sobre la superficie del lodo rojo compactado mediante el método Proctor estándar (ASTM D698). Dependiendo de la humedad de la muestra se utilizaron conos de penetración de diferentes dimensiones, las cuales se muestran en la tabla 3.4.

Tabla 3.4 – Dimensiones de los conos de penetración utilizados en el ensayo de resistencia a la penetración de muestras de lodo rojo compactado.

Humedad (%)	*Cono*	Área de la base (cm^2)	Diámetro (mm)
15	4	5	25,23
22	2	2	15,96
28	1	1	11,28
35	6	10	35,68

La resistencia se lee en el manómetro del penetrómetro en kN (kilo Newton), y el área de la base del cono se debe anotar puesto que la resistencia se expresa como:

$$R(kN/cm^2) = \frac{lectura\ manómetro}{área\ de\ la\ base\ del\ cono}$$

Para cada una de las muestras preparadas se realizaron seis medidas de resistencia a la penetración y tres medidas del porcentaje de humedad, lo que permite el cálculo de la relación entre la densidad seca del lodo rojo y la resistencia a la penetración.

3.9. Ensayo de hinchamiento libre.

Holtz y Gibbs (1956) introdujeron el ensayo de hinchamiento libre, para proporcionar una medida del porcentaje de hinchamiento de un volumen de 10 ml de un suelo dado en agua destilada, como una forma de identificar suelos expansibles. Este ensayo fue realizado de acuerdo con el procedimiento 1010 (1990) de la American Colloid Company (ACC). En este ensayo 5,0 g de lodo rojo seco y pulverizado fueron

añadidos lenta y gradualmente a 100 ml de agua desionizada en una probeta de 100 ml. Después de 24 h de hidratación, el volumen del material hinchado fue medido visualmente en la probeta en la interfase lodo – agua. Con fines comparativos se realizó el mismo ensayo utilizando una bentonita sódica comercial, una arcilla utilizada frecuentemente como material impermeabilizante.

3.10. Resistencia al corte.

La resistencia al corte de un material es la propiedad que permite que un material permanezca en equilibrio cuando su superficie está inclinada. El fin de un ensayo de resistencia al corte de un suelo es doble: (i) predecir el desplazamiento bajo cargas de trabajo y (ii) evaluar las fuerzas externas que se requieren para provocar una rotura por corte.

Previamente es necesario explicar previamente una serie de conceptos útiles para comprender la información derivada de este ensayo.

3.10.1. Rozamiento.

Consideremos un bloque de peso W en reposo sobre un plano horizontal (Figura 3.2). La reacción normal vertical, R, es igual a W, y como consecuencia el bloque permanece inmóvil. Si se aplica sobre el bloque una fuerza horizontal pequeña, H, de tal forma que la magnitud de esta fuerza no sea suficiente para mover el bloque, entonces la fuerza de reacción R dejará de actuar verticalmente, actuando con un ángulo de inclinación, α, con la vertical.

Considerando el equilibrio de fuerzas, primero en la dirección horizontal y segundo en la dirección vertical, se cumple que:

$$\text{Componente horizontal de } R = H = R \, sen \, \alpha$$

$$\text{Componente vertical de } R = W = R \cos \alpha$$

El ángulo α se denomina ángulo de oblicuidad y es el ángulo entre la reacción sobre el plano de deslizamiento y la normal al mismo plano. Si la magnitud de H se incrementa lentamente se alcanzará un estado para el cual el deslizamiento es inminente; a medida que H se incrementa, el valor de α también aumenta hasta que se alcanza un valor límite, ϕ. Si la magnitud de H sigue aumentando, el ángulo de oblicuidad no se incrementará, por lo que el bloque, habiéndose superado su máxima resistencia al movimiento horizontal, se moverá. ϕ se denomina ángulo de rozamiento.

La resistencia por roce al deslizamiento es la componente horizontal de R y es igual a N $tg\ \phi$, donde N es igual a la fuerza normal sobre la superficie de deslizamiento (en este caso $N = W$).

Puesto que α solo alcanza el valor de ϕ cuando se produce el deslizamiento, es evidente que la resistencia de rozamiento no es constante y varia con la carga aplicada hasta que se produce el movimiento. El término $tg\ \phi$ se conoce como coeficiente de rozamiento.

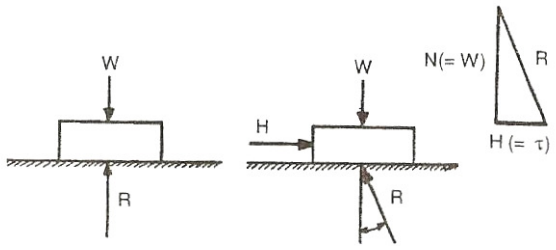


Figura 3.2 – Rozamiento (1) Sin aplicación de fuerza horizontal (2) Aplicación de una fuerza horizontal.

3.10.2. Tensión compleja.

Cuando sobre un cuerpo actúan fuerzas externas entonces cualquier plano en el interior de dicho cuerpo se verá sometido a una tensión que generalmente se encuentra inclinada a la normal de dicho plano. Por lo tanto dicha tensión presenta una componente normal y una componente tangencial, por lo que se denomina tensión compleja o compuesta (Figura 3.3).

Un plano sobre el que actúa únicamente una tensión normal se denomina *plano principal*, es decir, no hay tensión tangencial presente. La tensión normal que actúa sobre un plano principal se denomina *tensión principal*. Para cualquier punto de una masa de suelo, el sistema de tensiones aplicadas se puede resolver en tres tensiones principales ortogonales entre ellas. Los planos principales que se corresponden con esas tensiones principales se denominan planos principales menor, intermedio o mayor según la tensión principal que actúa sobre los mismos. La tensión principal más alta, σ_1, se denomina *tensión principal mayor* y actúa sobre el plano principal mayor. De manera similar, la tensión principal intermedia, σ_2, actúa sobre el plano principal intermedio, mientras que la tensión principal más pequeña, σ_3, actúa sobre el plano principal menor. Los valores de tensión críticos generalmente ocurren sobre los dos planos normales al

plano intermedio, así que los efectos de σ_2 pueden despreciarse, por lo que es posible una solución bidimensional.

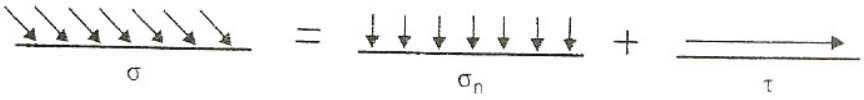


Figura 3.3 – Tensión compleja

3.10.3. El círculo de Mohr.

La figura 3.4a muestra un plano principal mayor, sobre el que actúa una tensión principal mayor σ_1, y un plano principal menor, sobre el que actúa una tensión principal menor σ_3.

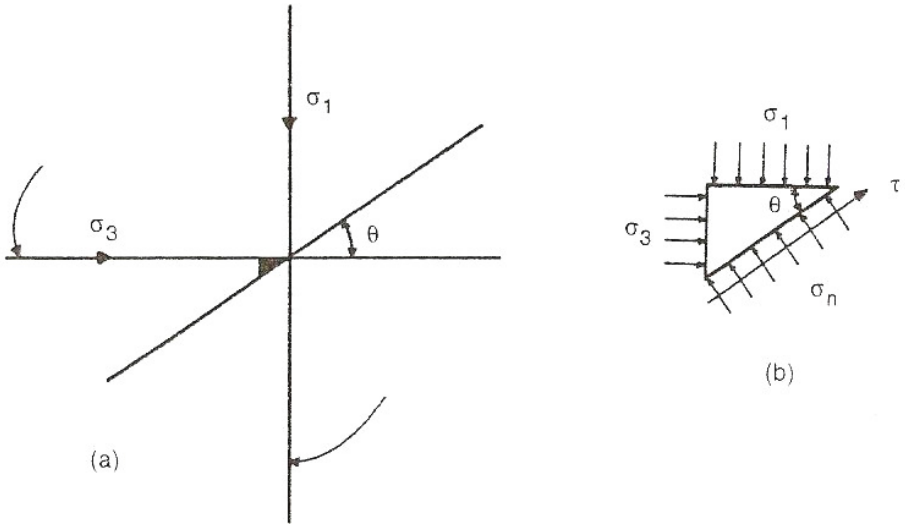


Figura 3.4 – Tensión inducida por dos tensiones principales, σ_1 y σ_3, sobre un plano inclinado θ con respecto a σ_3.

Considerando el equilibrio de un elemento en la masa de suelo sometida a tensiones, para cualquier plano, inclinado un ángulo θ con la dirección del plano principal mayor, existe una tensión de corte, τ, y una tensión normal, σ_n (Figura 3.4b). La magnitud de esas tensiones viene dada por las expresiones (Smith y Smith, 1998):

$$\tau = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} sen\, 2\theta$$

$$\sigma_n = \sigma_3 + (\sigma_1 - \sigma_3)\cos^2\theta$$

Esas ecuaciones muestran que las condiciones de tensión para todos los planos que pasan a través de un punto pueden representarse gráficamente como un círculo, denominado círculo de Mohr. Para trazar un círculo de Mohr se debe adoptar una convención: todas las tensiones normales (incluyendo las tensiones principales) se representan en el eje OX, mientras que las tensiones de corte se representan en el eje OY. Esta convención también asume que la dirección de la tensión principal mayor es paralela al eje OY, es decir, la dirección del plano principal mayor es paralela al eje OX.

Para dibujar el círculo de Mohr, se establecen los puntos OA y OB en eje OX, correspondientes a las magnitudes de las tensiones principales menor y mayor, respectivamente (Figura 3.5), y se dibuja un círculo de diámetro AB. Este círculo representa las condiciones de tensión para todos los planos que pasan por el punto A, es decir, un plano que pasa por A y con inclinación θ con respecto al plano principal mayor, corta el círculo en D. Las coordenadas del punto D son las tensiones normal y de corte sobre el plano.

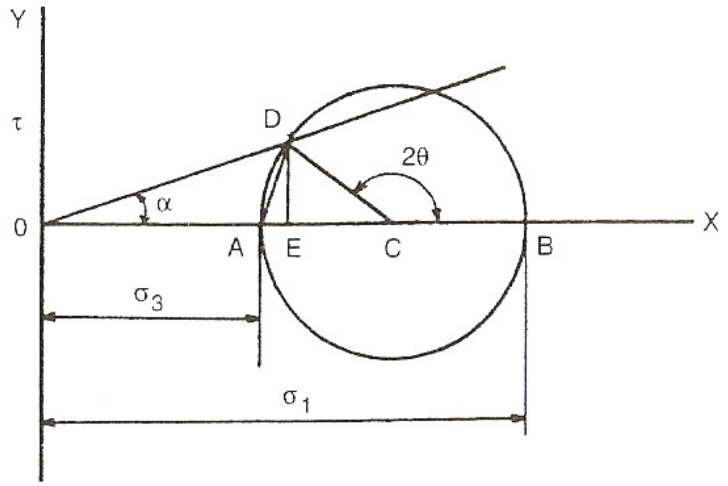


Figura 3.5 – Diágrama de círculo de Mohr (Smith y Smith, 1998)

En la figura 3.5, OE y DE representan los componentes de tensión normal y cortante actuando sobre el plano AD. En el diagrama esta tensión compleja está representada por la línea OD, mientras el ángulo DOB representa el ángulo de oblicuidad, α, de la tensión resultante sobre el plano AD.

Condiciones límite

Se ha establecido que la resistencia al corte máxima se desarrolla cuando el ángulo de oblicuidad alcanza su valor máximo, ϕ. Para esta condición la línea OD es una tangente al círculo de tensión, inclinada con un ángulo ϕ con el eje OX (Figura 3.6). Un aspecto interesante derivado de esta figura es que el plano de corte no es el plano sometido al valor máximo de tensión cortante. El criterio de corte es la oblicuidad máxima, no la tensión cortante máxima. Por lo tanto, aunque el plano AE en la figura 3.6 esté sometido a una tensión de corte mayor que el plano AD, también se ve sometido a una mayor tensión normal y por lo tanto el ángulo de oblicuidad es inferior al de AD, el cual es el plano de rotura.

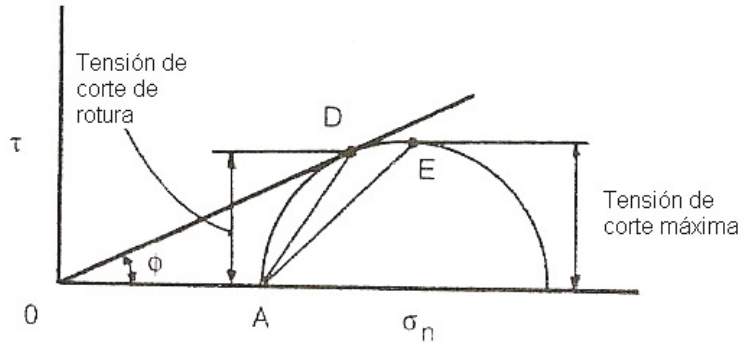


Figura 3.6 – Círculo de Mohr para la resistencia al corte límite (Smith y Smith, 1998)

Envolvente de rotura

Si se asume un valor constante de ϕ para un cierto material, entonces la resistencia al corte del material puede representarse por un par de líneas que pasen a través del origen, y con ángulos $+\phi$ y $-\phi$ con el eje O (Figura 3.7). Esas líneas delimitan la envolvente de rotura de Mohr para ese material. Esto significa que un estado de tensiones cuyo círculo sea tangencial a estas líneas representa la condición de rotura inminente, es decir, un ligero aumento de los valores de tensión desplazarían el círculo por encima de la envolvente de rotura, produciéndose la misma.

Los valores de θ y ϕ se encuentran relacionados por la siguiente expresión:

$$\theta = \frac{\phi}{2} + 45^o$$

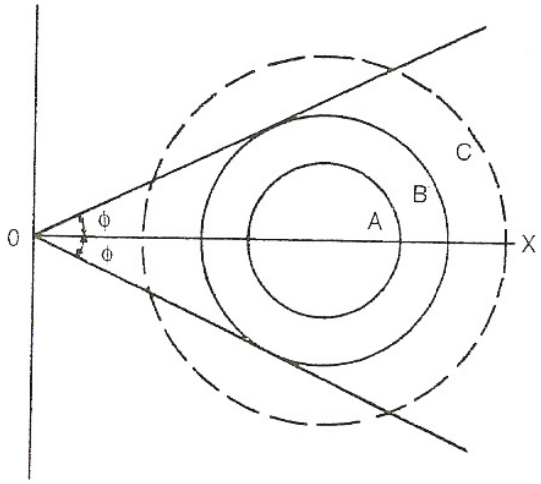


Figura 3.7 – Envolvente de rotura de Mohr (Smith y Smith, 1998)

3.10.4. Cohesión.

Para los materiales arcillosos y limosos es posible realizar un corte vertical en los mismos sin que se produzca un desplazamiento de las partículas, permaneciendo las mismas unidas durante un tiempo. Este fenómeno no se observa en el caso de las arenas, las cuales se deslizaran al ser retirado el objeto cortante hasta que la pendiente sea igual al denominado ángulo de reposo. Por lo tanto, en el caso de materiales limosos y arcillosos otro factor contribuye a la resistencia al corte. Este factor se denomina *cohesión* y es consecuencia de la atracción mutua que existe entre las partículas finas que tienden a permanecer unidas en una masa de suelo sin la aplicación de fuerzas externas. En términos del diagrama de Mohr, esto significa que la envolvente de rotura para un suelo, en condiciones no drenadas, no pasa a través del origen, sino que corta al eje de tensiones de corte. El valor del intercepto, en la misma escala que σ_n, proporciona una medida de la cohesión y se denota por el símbolo *c*.

3.10.5. La ley de Coulomb de la resistencia al corte del suelo.

Como se ha dicho la resistencia al corte de un suelo en particular consta de dos componentes, rozamiento y cohesión. La resistencia de rozamiento no presenta un valor constante, sino que varía con el valor de la tensión normal que actúa sobre el plano de deslizamiento; mientras que la resistencia cohesiva presenta un valor constante que es independiente del valor de σ_n. En 1776 Coulomb propuso que la ecuación de la

envolvente de rotura de un suelo podría ser expresada por una ecuación de una línea recta:

$$\tau_f = c + \sigma \text{tg}\ \phi$$

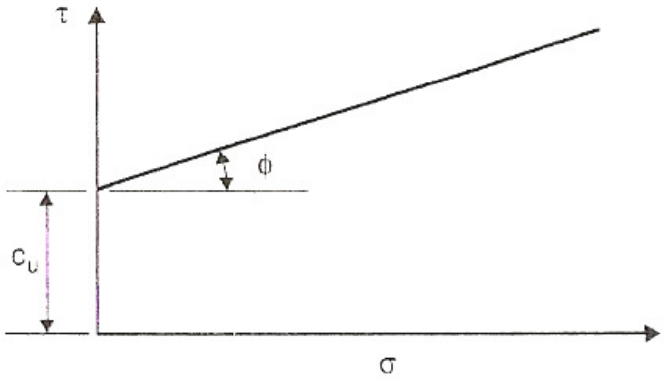


Figura 3.8 – Ley de Coulomb de la resistencia al corte de un suelo (Smith y Smith, 1998)

Donde τ_f = tensión cortante en la rotura (resistencia al corte); c = cohesión, σ = tensión normal total sobre el plano de rotura y ϕ = ángulo de rozamiento.

Se asume que la envolvente de Mohr y la ecuación de Coulomb coinciden en la misma línea, e decir, todas las combinaciones de σ_1 y σ_3 de corte producen círculos de Mohr de corte que presentan una tangente común definida por la expresión de Coulomb.

En 1925 Terzaghi introduce el concepto de tensión efectiva. Terzaghi mostró que cuando un suelo saturado, en condiciones de no drenaje, se somete a un aumento en la tensión normal aplicada, $\Delta\sigma$, la presión de agua de poro del suelo aumenta Δu, siendo el valor de Δu igual al de $\Delta\sigma$. Terzaghi concluyó que únicamente una parte de la tensión aplicada controla cambios mesurables en el comportamiento del suelo, y esta tensión es el balance entre las tensiones aplicadas y la presión de agua de poro, u. Terzaghi denominó *tensiones efectivas* a este balance de tensiones.

La teoría de Terzaghi conlleva que para cualquier punto en un suelo saturado, cada una de las tres tensiones principales presenta dos componentes:

(1) u, la presión de agua de poro o presión neutral, que actúa tanto en el agua como en el sólido en cualquier dirección con la misma intensidad.

(2) Las presiones resultantes del balance $(\sigma_1 - u)$, $(\sigma_2 - u)$ y $(\sigma_3 - u)$.

La inclusión de la teoría de Terzaghi en la ecuación de Coulomb supone la revisión de la ley de Coulomb: la resistencia la corte depende de la tensión efectiva y no de la tensión total. La ecuación de Coulomb se expresa entonces en términos de tensión efectiva:

$$\tau'_f = c' + \sigma' \text{ tg } \phi'$$

3.10.6. Determinación de los parámetros de resistencia al corte: el ensayo de corte directo.

Los parámetros de resistencia al corte para el lodo rojo fueron determinados utilizando el ensayo de corte directo en condiciones no drenadas y sin consolidación. El ensayo de corte directo es probablemente el más simple y rápido de los ensayos de resistencia al corte. En este ensayo permite relacionar directamente la tensión de rotura y la tensión normal, por lo tanto se puede definir directamente la envolvente de rotura de Mohr-Coulomb.

Básicamente, en este ensayo se somete una muestra de suelo a una tensión normal prefijada y se ejerce una tensión de corte a lo largo de un plano predeterminado hasta que se produce la rotura del suelo. El aparato se muestra de manera esquemática en la figura 3.9. La muestra de suelo ensayada presenta generalmente forma cuadrada en la base y sección rectangular. La caja de corte es de metal rígido, abierta por su parte superior, y se encuentra inmersa en agua. La caja de corte consta de dos mitades, de tal forma que la mitad superior se puede desplazar horizontalmente sobre la mitad inferior; por tanto la muestra se corta en horizontal. La tensión normal se aplica a la muestra de manera vertical, utilizando un sistema de pesas. La fuerza cortante se aplica a la muestra horizontalmente mediante una barra empujada por un motor. Para facilitar el movimiento de las dos mitades de la caja, esta se encuentra montada sobre rodamientos. El esfuerzo cortante que se aplica a la muestra se registra durante el ensayo. Los ensayos de corte directo se pueden realizar en condiciones de drenaje o sin drenaje mediante la colocación en la parte inferior y superior de la muestra de platos perforados o de metal rígido no poroso, respectivamente. En el caso de los ensayos sin drenaje, no es posible realizar la medida de la presión de agua de poro, por lo que los resultados del ensayo solo se pueden expresar en términos de tensión total. Por supuesto, el ensayo debe realizarse para muestras preparadas con una densidad y humedad relevantes al problema considerado.

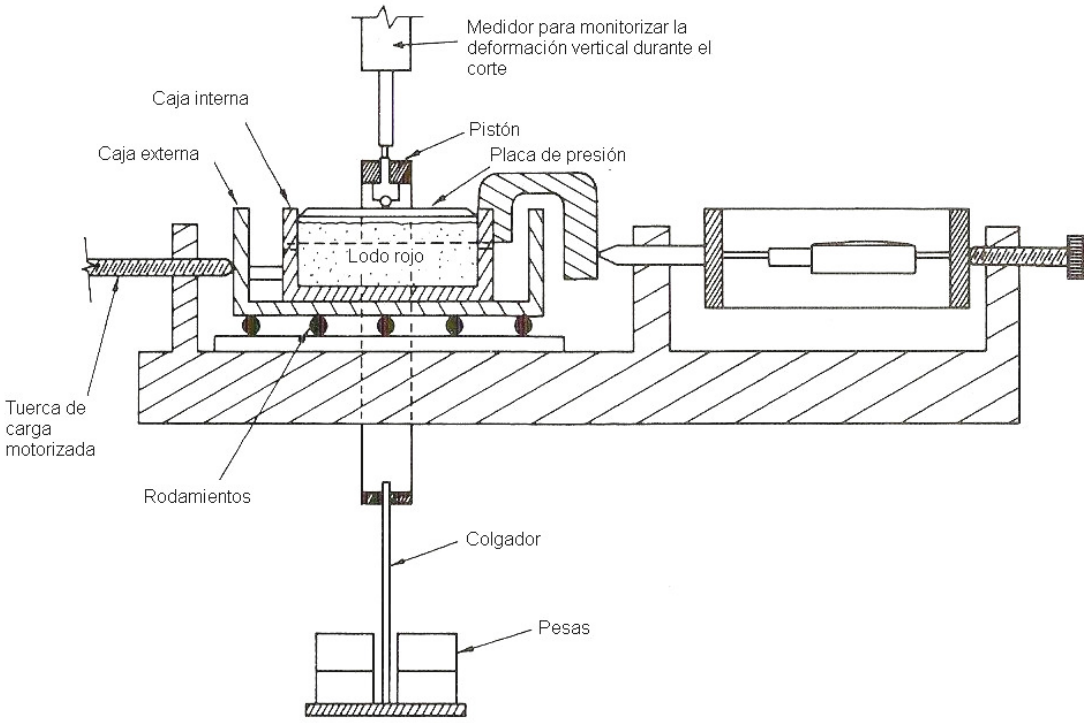


Figura 3.9 – Aparato de corte directo (no a escala) (adaptado de Vickers, 1983)

El procedimiento seguido para el lodo rojo fue el siguiente:

Las muestras de lodo rojo utilizadas para los ensayos de corte directo fueron preparadas por compactación de lodo rojo, con una humedad de aproximadamente el 30%, mediante el método de compactación Proctor normal (valor próximo al óptimo Proctor). Una vez compactadas, las muestras fueron extraídas del molde y cuidadosamente recortadas para ajustarlas a las dimensiones de la caja de corte. A continuación se colocaron los platos de metal rígido en la parte superior e inferior (sin drenaje) y se colocó el peso para aplicar la tensión normal sobre la muestra (1 kg/cm^2), y después de quitar los tornillos de alineamiento de las dos mitades de la caja de corte, se realizó el primer ensayo de corte, rápido, sin consolidación y sin drenaje. El punto de ruptura de la muestra se registró (observado por la caída brusca en el sistema de registro del esfuerzo cortante aplicado) en el momento de la separación de las dos mitades de la caja de corte. El ensayo completo se repitió con otras dos muestras de lodo rojo

compactado a la misma humedad, pero aumentando la tensión normal aplicada, 2 y 3 kg/cm^2, durante el deslizamiento horizontal de la muestra. Con los resultados obtenidos se construye una gráfica representando el esfuerzo cortante τ frente a las tensiones normales aplicadas y se traza la mejor línea recta a través de los puntos de ruptura. El ángulo de rozamiento interno, ϕ, se corresponde con la pendiente de la recta, y la cohesión, c, con el intercepto.

3.11. Ensayos de consolidación.

3.11.1. Teoría de consolidación.

Cuando una arcilla saturada se somete a un aumento de presión total Δp, en el interior del espacio poroso del suelo se desarrolla el correspondiente exceso de presión de agua de poro, Δu. Inicialmente, la magnitud de Δu es igual numéricamente a Δp, asumiendo que el agua de poro es relativamente incompresible. La analogía muelle-pistón propuesta por Terzaghi explica adecuadamente este fenómeno. Según esta analogía, supongamos un tanque de agua con una válvula de drenaje y un muelle que soporta un pistón, sobre el cual se ejerce una carga. En el momento de la aplicación de la carga, si la válvula se encuentra cerrada, toda la carga aplicada es soportada por el agua (aumentando la presión). Cuando se abre la válvula, permitiendo el drenaje, el agua se expulsa del tanque, la presión cae y la presión ejercida es tomada por el muelle al deformarse. Con el tiempo, toda la carga es soportada por el muelle y la presión de agua alcanza el valor inicial, anterior al momento de la aplicación de la carga.

El proceso descrito por el modelo de Terzaghi es similar al proceso que tiene lugar cuando las arcillas saturadas se ven sometidas a cargas. En este caso la estructura del suelo sustituye al muelle y el agua del espacio poroso del suelo sustituye al agua del interior del tanque. La velocidad de flujo del agua desde el suelo depende de la permeabilidad del mismo y de la longitud del camino de drenaje que siguen las moléculas de agua. El asentamiento resultante del pistón del modelo es sustituido por el asentamiento de la superficie de la capa de arcilla. Por lo tanto se pueden extraer dos importantes conclusiones: (i) el asentamiento es una función del tiempo y (ii) se produce una disminución continua de la presión de agua de poro a medida que se el asentamiento progresa.

La teoría de consolidación es relevante para las predicciones del asentamiento de una estructura y para los análisis de estabilidad. En la práctica, la mayoría de los problemas de consolidación suponen el flujo tridimensional de agua y la tensión

tridimensional asociada. Sin embargo, la teoría tridimensional acarrea complejidades de tipo matemático por lo que su uso se ve limitado, así que la mayor parte de los trabajos se basan en la teoría de consolidación unidimensional de Terzaghi, considerando el flujo unidimensional del agua y una tensión unidimensional. Los problemas que suponen el flujo bidimensional del agua se analizan generalmente utilizando la teoría de Barron.

Para el caso unidimensional, Terzaghi formuló una ecuación diferencial relacionando el exceso de presión de agua de poro, el tiempo y la profundidad de un elemento de suelo sometido a una carga aplicada de repente y distribuida uniformemente sobre una superficie infinita de suelo. La ecuación diferencial parcial es:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = C_v \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \qquad [3.14]$$

Donde u = exceso de presión de agua de poro, t = tiempo trascurrido desde la carga y C_v = coeficiente de consolidación, que se define por la expresión:

$$C_v = \frac{K}{\gamma_w m_v} \quad m^2 / año \qquad [3.15]$$

Donde γ_w = peso específico del agua (kN/m^3), K = coeficiente de permeabilidad vertical del suelo (m/año) y m_v = coeficiente de compresibilidad, cambio de volumen, reducción del volumen (m^2/kN).

Por tanto, el coeficiente de permeabilidad puede ser calculado de manera indirecta, a partir de las curvas de consolidación de los ensayos edométricos

La solución de Terzaghi para esta ecuación diferencial fue expresarla en forma adimensional en función de dos cantidades, T_v y U_v:

$$T_v = factor\ tiempo\ de\ Terzaghi = \frac{C_v t}{d^2}$$

Donde d = longitud del drenaje.

$$U_v = grado\ medio\ de\ consolidación = \frac{S_t}{S_f}$$

Donde S_t = asentamiento a tiempo t y S_f = asentamiento final.

Hay disponibles tablas publicadas de U_v y sus correspondientes valores de T_v para diferentes distribuciones del exceso de presión de agua de poro con la profundidad de la barrera de arcilla en el *momento de la carga* (antes del drenaje).

La longitud de drenaje d, utilizada en los cálculos del factor tiempo adimensional T_v, es una función de la facilidad para el drenaje de la capa de arcilla. Generalmente, o bien $d = H$ (espesor finito) para el caso de un drenaje unidireccional donde exista una capa impermeable horizontal a la superficie de la arcilla, o bien $d = H/2$ para el caso de un drenaje bidireccional donde existen facilidades para el drenaje adyacentes a los dos extremos de la arcilla.

Los ensayos de consolidación vertical realizados en el laboratorio permiten predecir los valores de asentamiento y la velocidad a la cual ese asentamiento va a tener lugar. El asentamiento de una capa de arcilla es generalmente el resultado de reducciones en el índice de poros (debido a la expulsión de agua de esos poros). Se ha demostrado que el índice de poros de un suelo se relaciona con la presión efectiva; este hecho se utiliza para predecir el asentamiento.

Para el caso del asentamiento unidimensional (vertical) se puede establecer que:

$$\frac{\Delta H}{H_0} = \frac{\Delta e}{1 + e_0}$$

Donde ΔH = asentamiento, H_0 = espesor inicial, Δe = cambio en el índice de poros y e_0 = índice de poros inicial.

Un aspecto importante que es necesario comentar es que en la práctica nos podemos encontrar con dos tipos de suelos desde el punto de vista de sus características de consolidación:

(i) *Suelos normalmente consolidados*, que son suelos cuya presión efectiva actual es la presión efectiva máxima a la cual han sido sometidos en su historia.

(ii) *Suelos sobreconsolidados*, que son suelos cuya presión efectiva actual es inferior a una presión efectiva máxima a la cual fueron sometidos en algún momento. La sobreconsolidación es consecuencia de la disminución en la presión total o de un aumento en la presión de agua de poro en la historia de

un suelo. Las causas normales de sobreconsolidación son la excavación, la precarga, la erosión y la variación en el nivel freático.

El índice de sobreconsolidación se define como:

$$I_{SC} = \frac{P\ efectiva\ previa\ máxima}{P\ efectiva\ existente}$$

Este índice presenta un valor de 1 para suelos normalmente consolidados y superior a 1 para suelos sobreconsolidados. La presión efectiva previa máxima (también denominada presión de sobreconsolidación) puede ser determinada utilizando los métodos propuestos por Casagrande (1936) y Schmertmann (1953). La importancia de la distinción entre estos tipos de suelo reside en que un suelo normalmente consolidado sometido a un aumento en la presión efectiva asienta más que un suelo sobreconsolidado sometido al mismo aumento de la presión.

Otra característica importante de la consolidación es que no es un proceso completamente reversible. Esto es debido a que, durante la compresión, además de la expulsión de agua, se produce un reordenamiento de las partículas; así que, una vez que cesa la aplicación de la carga, no todas las partículas de suelo "reordenadas" pueden recuperar su posición original. La cantidad de esta "compresión irrecuperable" varía con el suelo, dependiendo en gran medida del tipo de suelo y de su estructura original.

Una forma de diferenciar entre suelos normalmente consolidados y sobreconsolidados es representar las curvas de índice de poros *vs* presión efectiva en forma de *e* versus log *p*. Esto proporciona una indicación instantánea de si un suelo es sobreconsolidado (gráfica *e vs* log *p* predominantemente curva) o normalmente consolidado (gráfica *e vs* log *p* lineal).

La pendiente de la gráfica *e vs* log *p* para suelos normalmente consolidados se denota como C_c y se denomina *índice de compresión* (ecuación 3.16):

$$C_c = \frac{e_0 - e_f}{\log p_f - \log p_0} = \frac{\Delta e}{\log(p_f / p_0)} \qquad [3.16]$$

$$\Delta e = C_c \left[\log\left(p_f / p_0\right)\right] \qquad [3.17]$$

Por lo tanto:

$$\frac{\Delta H}{H_0} = \frac{\Delta e}{1+e_0} = \frac{C_c \log(p_f / p_0)}{1+e_0} \qquad [3.18]$$

$$\Delta H = \frac{C_c H_0}{1+e_0} \log \frac{p_f}{p_0} \qquad [3.19]$$

Esta ecuación proporciona el asentamiento por consolidación final o asentamiento último de una arcilla normalmente consolidada.

El índice de compresión es un parámetro inadecuado para el cálculo del asentamiento final en suelos sobreconsolidados, así que para estos suelos las predicciones del asentamiento se basan en los valores de m_v, el coeficiente de cambio de volumen, que se define como el cambio en el volumen por unidad de volumen y por unidad de aumento en la presión (m^2/kN):

$$m_v = \frac{\Delta e}{(1+e_0)/\Delta p} = \frac{cambio\ en\ el\ volumen}{(volumen\ original)/(aumento\ en\ la\ presión)}$$

Sustituyendo:

$$\Delta H = m_v \Delta p\, H_0 \qquad [3.20]$$

La ecuación 3.20 se utiliza para predecir el asentamiento final para suelos sobreconsolidados. Se debe tener en cuenta que:

$$m_v = \frac{\Delta e}{\Delta p}\left(\frac{1}{1+e_0}\right) \qquad [3.21]$$

La relación ($\Delta e/\Delta p$) es la pendiente de la curva *e vs p*. Esta pendiente se define como el coeficiente de compresibilidad, a_v, y es una función del intervalo de presión, por lo que se deben referenciar los valores específicos de m_v y a_v con cada intervalo de presiones efectivas, y el valor de m_v utilizado en las predicciones del asentamiento debe de corresponder al intervalo de presiones que se esperan a nivel de campo.

3.11.2. Ensayos de consolidación para el lodo rojo: la célula edométrica.

En el laboratorio, el estudio de la consolidación se realiza en células de consolidación o edómetros. La primera célula de consolidación data de 1910 y fue utilizada por Frontard. En 1919, Terzaghi desarrolló una célula de drenaje sencillo, llamad edómetro, para la comprobación de su teoría de los esfuerzos efectivos. Esta célula de muestra delgada (0,5" de espesor) permitía la medida de deformaciones de carga vertical en el tiempo con gran precisión. Posteriormente, estas células se han ido modificando hasta llegar a los equipos actuales, que disponen de mejores sistemas de medida, aleaciones metálicas prácticamente indeformables, sistemas de aplicación de cargas verticales más precisos y sistemas informáticos de control del proceso y de registro de datos.

Una representación esquemática de un edómetro como el utilizado en este trabajo se muestra en la figura 3.10, incluyendo el sistema de carga. La muestra de lodo rojo utilizada presentó unas dimensiones de 49,5 mm de diámetro y 20 mm de espesor, con una sección de 19,24 cm^2. La muestra de lodo rojo estudiada fue una muestra de lodo rojo compactado preparada mediante compactación estática de lodo rojo con una humedad del 29%. La selección de este valor de humedad se hizo en base a la curva de compactación Proctor obtenida para el lodo rojo utilizado en este estudio (determinada experimentalmente para el mismo lote de lodo rojo), es decir, correspondiente a un valor de densidad seca próximo al óptimo Proctor. Los ensayos de consolidación se realizaron por tanto sobre muestras remoldeadas. Las características de la muestra ensayada se resumen en la tabla 3.5.

Tabla 3.5 – Características de las muestras de lodo rojo utilizadas en los ensayos de consolidación.

Parámetro	*Valor*	*Unidades*
Diámetro	49,5	mm
Espesor	20	mm
Sección	19,24	cm^2
Volumen	38,49	cm^3
Humedad	29	%
Densidad aparente	1,98	Mg/m^3
Densidad seca	1,53	Mg/m^3
Peso específico 23 ºC (G_s)	3,440	

Inicialmente, los discos porosos que se ponen en contacto con las superficies de la muestra se saturan en agua por ebullición en agua desaireada. Es importante asegurarse de que las dos superficies del sólido que se ponen en contacto con los discos están completamente planas. El disco inferior se sitúa en la base de la célula y se eleva el nivel del agua justo por encima del disco. La muestra se coloca entonces encima del disco, se inserta el disco superior y se cierra la célula. La unidad completa se coloca en el sistema de carga y se comienza el ensayo. Se decide previamente una secuencia de carga predeterminada. Generalmente, la carga se incrementa cada 24 horas. La secuencia del ensayo edométrico realizada para el lodo rojo se muestra en la tabla 3.6.

Tabla 3.6 – Secuencia de carga y descarga seguida en el ensayo de consolidación para el lodo rojo compactado (%H = 29%; ρ_d = 1, 53 Mg/m^3).

Escalón	Peso (kg)	Presión (kP/cm^2)	Δp (kP/cm^2)	t ensayo (h)
1	0,25	0,1	0,1	119
2	1,25	0,5	0,4	143
3	2,5	1	0,5	162
4	5	2	1	235
5	10	4	2	257
6	20	8	4	280
7	37,5	15	7	305
8	10	4	-11	398
9	2,5	1	-3	424
10	0,25	0,1	-0,9	448

Durante la realización del ensayo se registran el tiempo y la altura (mm) de la muestra. La utilización de un sistema informático de registro de datos permitió el control constante de la altura de la muestra y describir con detalle la curva edométrica.

Durante la realización del ensayo, el nivel de agua en la célula edométrica se mantiene para evitar la desecación de la muestra ensayada. Después de que a la muestra se le aplicara la última carga de consolidación, y ésta finalizara, la presión fue retirada progresivamente, permitiendo la expansión de la muestra; de esta manera se obtuvo la curva de expansión en función del tiempo para el lodo rojo. Una vez que el ensayo de consolidación finalizó la muestra se secó a 110 ºC durante 24 horas para realizar la determinación de la humedad final.

Con los datos registrados se puede realizar la curva edométrica representando el índice de poros *vs* las presiones aplicadas. Los datos de asentamiento y tiempo permiten

calcular la velocidad de asentamiento y calcular los parámetros de consolidación C_v y M_v como se indica en el apartado siguiente.

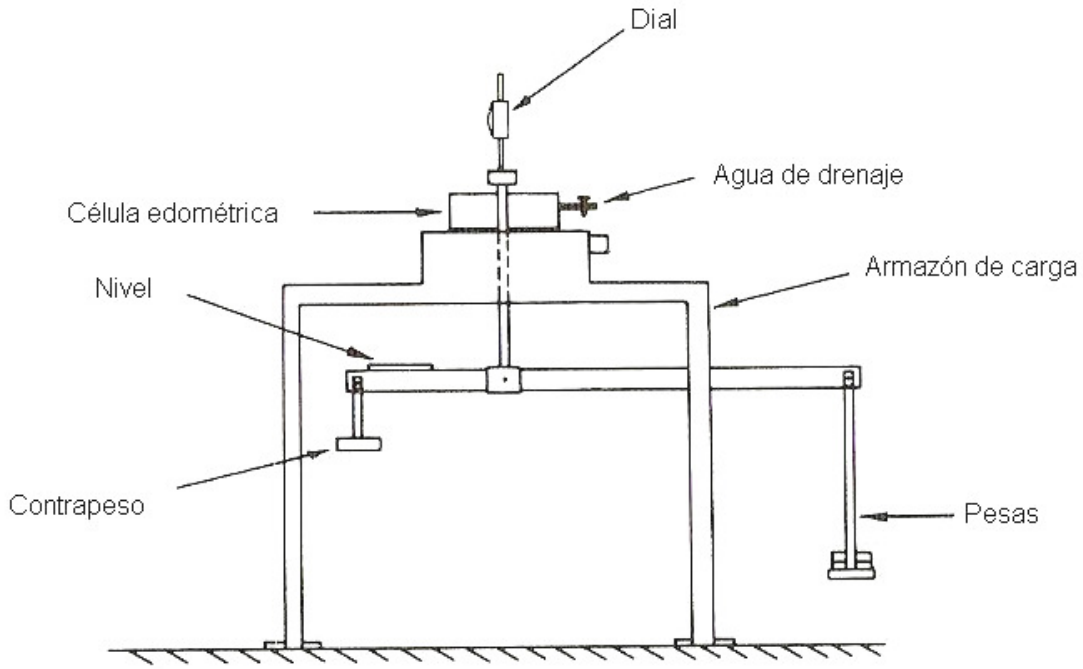


Figura 3.10 – Edómetro de Casagrande: sistema de carga (reproducido de Vickers, 1983)

3.11.3. Predicción de la velocidad de asentamiento.

Para predecir la velocidad a la cual se producirá el asentamiento se utiliza la teoría de Terzaghi y ésta requiere la determinación del coeficiente de consolidación C_v. En este apartado se describen los dos métodos utilizados con mayor frecuencia: el método de Taylor-Merchant y el método de Casagrande.

(a) *Método de Taylor y Merchant.*

Se registran los valores de asentamiento y tiempo, y se construye una gráfica del asentamiento (*s)* frente a la raíz cuadrada del tiempo. Para el 90% de consolidación, asumiendo una distribución uniforme con la profundidad del exceso de presión de agua de poro, y utilizando las relaciones tabuladas de U_v y T_v, se obtiene T_v. Puesto que:

$$C_v = \frac{T_v d^2}{t}$$

Por lo tanto, para U_v = 90%:

$$C_v = \frac{T_{v(90)} d^2}{t_{90}}$$

t_{90} se puede calcular utilizando la curva experimental *s vs* $t^{1/2}$ y *d* = longitud de drenaje correspondiente al ensayo de laboratorio: para drenaje unidireccional *d* = *H* (espesor de la muestra) y para drenaje bidireccional *d* = *H*/2. Por consiguiente, C_v puede determinarse, teniendo en cuenta que:

(i) C_v varía generalmente con la variación de los incrementos de presión.

(ii) C_v se expresa generalmente en mm^2/min o m^2/año.

(b) *Método de Casagrande*.

Las observaciones de asentamiento y tiempo se representan gráficamente como asentamiento *vs* el logaritmo del tiempo. De las correlaciones tabuladas U_v/T_v, se obtiene el valor de T_v correspondiente a U_v = 50%. El coeficiente de consolidación se puede calcular según la expresión:

$$C_v = \frac{T_{v(50)} d^2}{t_{50}}$$

t_{50} se determina de la gráfica *s vs* log *t* y *d* es la longitud de drenaje apropiada.

3.12. Estudio de la resistencia del lodo rojo a las condiciones ambientales extremas: efecto de la desecación y de la congelación en el comportamiento hidráulico del lodo rojo.

Las barreras hidráulicas utilizadas en sistemas de aislamiento de residuos se ven sometidas a condiciones ambientales extremas que pueden provocar la desecación o la congelación de la barrera, lo cual puede tener consecuencias importantes para la integridad de la barrera. Por ejemplo, Montgomery y Parsons (1990) encontraron que la desecación provocó una estructura fisurada en barreras arcillosas utilizadas como cubierta de vertedero en Wisconsin trascurridos solo tres años desde su instalación. Las

grietas en la arcilla presentaban una profundidad de 0,75 –1,0 m. Estos autores observaron que las grietas controlaban la conductividad hidráulica de la barrera de arcilla y que la conductividad hidráulica medida en el campo superaba en más de un orden de magnitud a los valores determinados en el laboratorio. En California, se ha observado agrietamiento por desecación en barreras arcillosas utilizadas en cubiertas tras unos pocos meses de exposición. (Corser y Cranston, 1991).

Cuando las barreras de arcilla se ven sometidas a la congelación y descongelación ocurren cambios físicos y estructurales similares. Othman y Benson (1992) mostraron que las arcillas compactadas se agrietan por la congelación-descongelación, lo cual conlleva aumentos en la conductividad hidráulica de dos a tres órdenes de magnitud. Andersland y Al-Moussawi (1987), y Chamberlain *et al*. (1990) también mostraron que la contracción termal puede provocar el agrietamiento de las arcillas. Si ocurre un agrietamiento de este tipo, entonces una barrera hidráulica dejará de actuar como tal.

3.12.1. Efecto de la desecación.

Se llevó a cabo un estudio de laboratorio para determinar si la desecación ejerce efectos drásticos sobre la conductividad hidráulica del lodo rojo compactado. Para evaluar los efectos de la desecación, se compactó un espécimen de lodo rojo con una humedad del 29%, utilizando el método de compactación Proctor estándar, y a continuación fue sometido a dos ciclos secado-humectación en un permeámetro de pared rígida. La preparación de la muestra, la obtención del espécimen de lodo rojo compactado y el permeámetro utilizado han sido descritos con anterioridad. El espécimen de lodo rojo fue permeado inicialmente con agua destilada hasta que se alcanzaron unas condiciones de permeabilidad estables. Entonces, la permeación se paró, el permeámetro se desmontó y el espécimen de lodo rojo se secó durante una semana a 50 ºC. Tras el secado, la conductividad hidráulica del espécimen fue medida en el permeámetro de pared rígida. El proceso se repitió para un segundo ciclo de secado-humectación. La duración del experimento fue de tres meses desde el inicio de la etapa de saturación del espécimen. Es importante señalar que para este experimento es absolutamente necesaria la inyección de grasa de silicona entre el espécimen y las paredes del permeámetro, puesto que la retracción experimentada por el espécimen de

lodo rojo incrementa drásticamente la infiltración lateral por las paredes del molde rígido.

3.12.2. Efecto de la congelación-descongelación.

Para evaluar el efecto de la congelación-descongelación sobre la conductividad hidráulica del lodo rojo compactado se llevó a cabo un experimento similar al anterior. El espécimen de lodo rojo fue compactado aproximadamente a la misma humedad y de la misma forma. Una vez extraído del molde de compactación el espécimen fue envuelto con varias capas de plástico y se congeló a –18 ºC. Tras la congelación, el espécimen se descongeló a temperatura ambiente. Una vez descongelado, se montó de nuevo en el permeámetro y se determinó su conductividad hidráulica, lo que constituye un ciclo congelación-descongelación. El proceso se repitió para un segundo ciclo. Othman y Benson (1992) han mostrado que los valores de conductividad hidráulica para los especímenes preparados por este procedimiento son reproducibles y representativos de las condiciones de campo.

3.13. Permeación prolongada.

Este estudio se realizó con la finalidad de establecer si la permeación continuada puede afectar a la integridad de la barrera de lodo rojo compactado, para lo cual se permeó con agua destilada un espécimen de lodo rojo, compactado al 29% de humedad, durante 90 días. Los procedimientos de obtención del espécimen y determinación de la conductividad hidráulica fueron los mismos que los descritos en los apartados anteriores.

4. Ensayos de compatibilidad química.

La compatibilidad de una barrera de arcilla compactada con diferentes compuestos químicos puede ser evaluada mediante experimentos de laboratorio. Previamente a la realización de los ensayos de permeabilidad, se deben determinar comparativamente las propiedades índice del material (suelo, arcilla, etc.), mediante la mezcla del material con agua y con el líquido a estudiar. Si dicho líquido no afecta a las propiedades índice del material, es previsible que la permeabilidad tampoco se vea afectada. La solubilidad del material en el líquido ensayado también se debe estudiar, sobre todo si éste es ácido o básico.

En general, se asume que si el fluido no ejerce efectos adversos sobre la permeabilidad del material arcilloso, entonces son compatibles. Algunos investigadores han medido grandes aumentos en la permeabilidad de arcillas a ciertos compuestos químicos (Anderson *et al*., 1982; Crim *et al*., 1979; Fireman, 1944; Gee *et al*., 1980; Laguros y Robertson, 1978; Mesri y Olson, 1971), mientras que otros investigadores han ensayado líquidos y suelos similares, e incluso idénticos, no observando aumentos en la permeabilidad (Acar y Field, 1982; Daniel y Liljestran, 1984; Green *et al*., 1981; Griffin y Shimp, 1978; Nasiatka *et al*., 1981). Probablemente, las discrepancias en los resultados obtenidos se deban a las diferencias en los dispositivos experimentales empleados en los ensayos de laboratorio. Desafortunadamente, no existen métodos estandarizados para evaluar los cambios en la permeabilidad en los experimentos de compatibilidad, aunque sí recomendaciones. En este trabajo se siguieron las recomendaciones de Bowders *et al*. (1986). Estos autores propusieron un árbol de toma de decisiones para ser utilizado como guía en la selección de un programa adecuado de evaluación de la compatibilidad química de un material dado, para unas condiciones ambientales determinadas, con un lixiviado. Las recomendaciones sugeridas por estos autores incluyen el tipo de permeámetro a utilizar, subrayan la utilidad de la realización de ensayos índice previos y la necesidad de realizar ensayos de solubilidad del material integrante de la barrera en los líquidos a estudio. Además, Bowders *et al*. (1986) proponen la utilidad de realizar ensayos de adsorción tipo *batch* en el supuesto de que el líquido estudiado sea un lixiviado. El propósito de estos ensayos es obtener una estimación de cuantos volúmenes de poro de flujo serán necesarios para que un contaminante sea eluído de la barrera. El parámetro evaluador final de la compatibilidad es la permeabilidad de la barrera.

El árbol de toma de decisiones seguido en este trabajo, una modificación del propuesto por Bowders *et al*. (1986), se muestra en la figura 4.1. La asunción básica en el árbol de toma de decisiones es que se pueden utilizar ensayos simples de propiedades índice del material para identificar aquellas combinaciones material-compuesto químico que no requieren ensayos en profundidad.

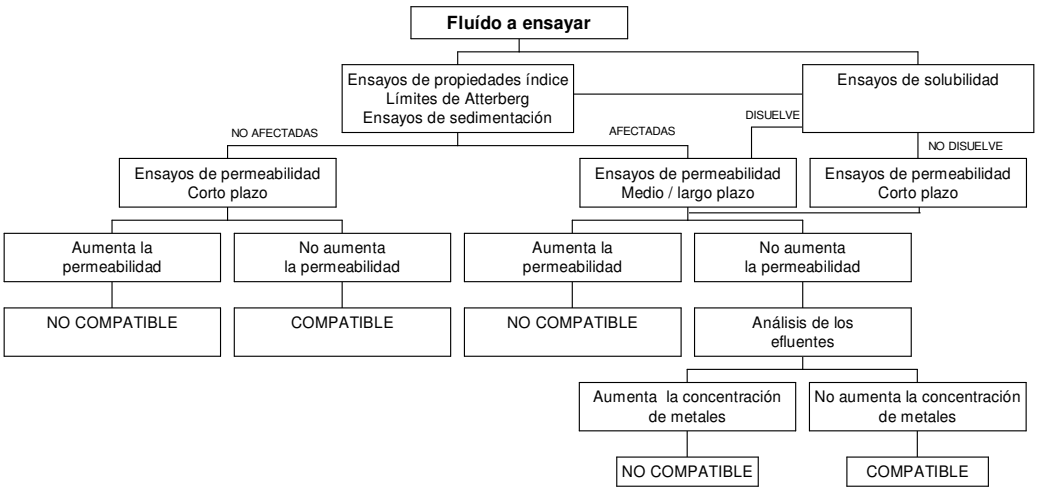


Figura 4.1 - Árbol de toma de decisiones utilizado para evaluar la compatibilidad química (adaptado de Bowders *et al*., 1986).

4.1. Ensayos índice.

Previamente a la realización de los ensayos de permeabilidad se realizaron ensayos de propiedades índice del lodo rojo mezclando en primer lugar el lodo rojo con agua destilada y mezclando el lodo rojo con el líquido correspondiente. Si el líquido estudiado no afecta a las propiedades índice del lodo rojo, es probable que la permeabilidad del lodo rojo compactado tampoco se vea afectada. Para el caso de los líquidos no neutros la solubilidad del lodo rojo también debe ser estudiada. Los ensayos índice han sido utilizados por diversos autores para evaluar la compatibilidad química de suelos y arcillas con diferentes fluidos. Así, Bowders *et al*. (1986) utilizaron los ensayos de propiedades índice para evaluar la compatibilidad de caolinita con diferentes concentraciones de metanol, observando que la tendencia observada para los límites de Attterberg y la determinada para la permeabilidad era la misma. Estos autores también concluyeron de los ensayos de sedimentación realizados para las mismas mezclas que estos ensayos son útiles para la identificación de combinaciones arcilla-líquido para las cuales la permeabilidad se puede ver afectada seriamente, si bien los líquidos que

afectan a la velocidad de sedimentación no siempre afectan a la permeabilidad. Igualmente, Bowders y Daniel (1987) estudiaron el efecto de cuatro líquidos orgánicos sobre la permeabilidad de especimenes compactados de caolinita e ilita-clorita utilizando ensayos de sedimentación y de límites de Atterberg, observando que estos ensayos índice mostraban una buena correlación con el grado con el cual un líquido orgánico afecta a la conductividad hidráulica de una arcilla compactada. Foreman y Daniel (1986) utilizaron ensayos de límites de Atterberg y de sedimentación para evaluar la influencia de metanol y heptano sobre la permeabilidad de tres arcillas compactadas. Hettiarachi *et al*. (1988) utilizaron un método de sedimentación modificado para estudiar el efecto de varios líquidos, representativos de componentes presentes en un lixiviado de vertedero de residuos sólidos urbanos, sobre el comportamiento de hinchamiento-contracción de materiales integrantes de barreras de arcilla compactada para la impermeabilización de vertederos.

4.1.1. Líquidos estudiados.

Los líquidos utilizados en los ensayos de propiedades índice del lodo rojo fueron seleccionados atendiendo al criterio de abarcar un amplio abanico de compuestos representativos de los diferentes residuos susceptibles de estar contenidos en una unidad de contención de RTPs, y por lo tanto susceptibles de interaccionar con el material constituyente de la barrera compactada. Los lixiviados de vertederos, independientemente del tipo de vertedero, se caracterizan por su composición compleja, conteniendo una gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos. Para el caso de los lixiviados de vertederos de RSU, las especies dominantes con potencial para afectar a las propiedades de las arcillas son los cationes divalentes y los ácidos orgánicos (Hettiaratchi *et al*., 1988).

Para las investigaciones preliminares se seleccionaron disoluciones acuosas de $CaCl_2$ al 5%, como representante de compuestos inorgánicos. El ácido acético, el ácido orgánico mayoritario en los lixiviados de vertederos de RSU, fue seleccionado para representar la fracción ácida orgánica. Los líquidos utilizados en este estudio incluyen también al metanol, heptano, tricloroetileno y, a modo de referencia, agua desionizada. Todos los líquidos orgánicos fueron utilizados en estado puro, en forma de reactivo QP, en forma concentrada y a varias concentraciones en agua. Para metanol y ácido acético, ambos solubles en agua, se ensayaron disoluciones con concentraciones de 80, 60, 40 y 20 % en volumen. Para el heptano y el tricloroetileno (TCE) las disoluciones ensayadas

fueron disoluciones acuosas hasta sus límites de solubilidad respectivos. Los fluidos orgánicos utilizados en este estudio se seleccionaron además atendiendo al criterio de abarcar un intervalo amplio de constantes dieléctricas, aproximadamente el intervalo que va desde 80 (agua, polar) hasta 2 (benceno, apolar). Así, podemos diferenciar:

- Líquidos de muy baja constante dieléctrica, ε: benceno, xileno, anilina, heptano.
- Alcoholes (ε = 20-35): solubles en agua y en hidrocarburos polares.

Las propiedades físicas y químicas de los líquidos orgánicos utilizados en este estudio se muestran en la tabla 4.1

Tabla 4.1 – Propiedades físicas y químicas de los líquidos orgánicos ensayados.

Líquido	Fórmula molecular	Peso molecular	Densidad (20ºC) g/cm^3	Viscosidad absoluta (20 ºC) cp	ε	Momento dipolar (Debyes)	Punto de fusión (ºC)	Punto de ebullición (ºC)	Solubilidad en agua (20 ºC) mg/l	Tipo
Metanol	CH_3OH	32,04	0,79	0,54	33,6	1,70	-98	65	Miscible	Polar neutro
Ácido acético	CH_3COOH	60,1	1,05	1,28	6,2	1,04	17	118	Miscible	Ácido
Heptano	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	100,21	0,68	0,409	1,92	0	-91	98	53	Apolar neutro
TCE	$ClCH:CCl_2$	131,39	1,48	0,58	3,4	0,90	-73	87	1100	Organo-clorado
Agua	H_2O	18,0	0,998	1,02	80,1	1,87	0	100		Polar neutro

Los cuatro líquidos orgánicos utilizados representan compuestos polares neutros, apolares neutros, ácidos y organoclorados. Los líquidos polares neutros, como el metanol, son constituyentes frecuentes de disolventes industriales, como las cetonas y alcoholes. El heptano representa al grupo de compuestos apolares neutros. Se encuadran en este grupo los residuos oleosos y algunos disolventes industriales, por ejemplo benceno y xileno. La mayor parte de los líquidos no acuosos que se disponen en vertederos son apolares neutros (Anderson y Jones, 1983). El tricloroetileno (TCE), uno de los compuestos químicos tóxicos más recalcitrantes en los lugares contaminados con residuos peligrosos, se utilizó para representar a los compuestos organoclorados.

4.1.2. Límites de Atterberg.

El límite líquido y el límite plástico se determinaron siguiendo las especificaciones ASTM para LL, LP e IP de los suelos (ASTM D-4318). Los límites de

Atterberg se determinaron mezclando lodo rojo seco y pulverizado con varias concentraciones de metanol, TCE, ácido acético, heptano y $CaCl_2$ al 5%. También se realizaron las mismas determinaciones con agua desionizada como referencia.

4.1.3. Ensayos de sedimentación.

Los ensayos de sedimentación se realizaron basándose en las especificaciones ASTM (ASTM D-422) para el análisis del tamaño de partícula. Estas especificaciones suponen la utilización de un hidrómetro, sin embargo, en este ensayo el análisis con hidrómetro es imposible, puesto que éste es demasiado pesado para sostenerse en el líquido. Como sustituto del hidrómetro, Bowders y Daniel (1987) propusieron utilizar la distancia desde la superficie del líquido hasta el frente de sedimentación (base del sobrenadante). Ensayos previos realizados para suspensiones de lodo rojo con diferentes concentraciones de ácido acético mostraron que, para este material, el criterio propuesto por Bowders y Daniel (1987) no es aplicable, puesto que las observaciones eran arbitrarias y subjetivas. Por lo tanto, después de diferentes ensayos, se decidió utilizar como criterio de la medida de las propiedades de sedimentación la turbidez de la suspensión, medida como NTU en un turbidímetro Velp 111. La turbidez es un parámetro objetivo, independiente de la persona que realiza las determinaciones, y las medidas obtenidas son reproducibles.

Para la realización de los ensayos de sedimentación se prepararon suspensiones de 50 g de lodo rojo, seco y pulverizado, en un litro del líquido de ensayo. El método ASTM D-422 indica que se debe utilizar un agente dispersante; este aspecto ha sido modificado debido a las características especiales del lodo rojo (elevado contenido en sodio), utilizándose como método de dispersión la dispersión por ultrasonidos. Las suspensiones de lodo rojo se transfirieron a una serie de probetas de vidrio de 1 litro de capacidad, y con un agitador de acero, como el empleado para el análisis de tamaño de partícula, se realizó una agitación enérgica de las suspensiones antes del inicio de los experimentos, tras lo cual se permitió que las suspensiones sedimentaran en reposo. Previamente, se registró el pH de las suspensiones, puesto que un pH cercano al pH_{iso} del lodo rojo no es deseable (pH para el cual normalmente el sistema coloidal es menos estable). A continuación se tomaron alícuotas de 0,5 ml de suspensión a varios tiempos (0, 15, 30, 60, 180, 240 y 480 minutos) utilizándose una pipeta de vidrio de 1 ml sumergida a 10 cm de profundidad. La turbidez de la suspensión fue determinada tras la dilución de la suspensión con 10 o 20 ml de agua desionizada y filtrada (0,22 μm). Con

los datos obtenidos se construye una gráfica de turbidez (NTU) frente al tiempo con la finalidad de visualizar los efectos de floculación, si es que existe, lo cual será indicativo de las concentraciones de producto susceptibles de afectar a la permeabilidad del lodo rojo compactado.

4.2. Ensayos de permeabilidad.

Bowders *et al*. (1986) recomiendan dos tipos de permeámetros para la mayor parte de los ensayos de compatibilidad: el permeámetro de pared rígida y el permeámetro de pared flexible. Para los suelos y materiales compactados en el laboratorio, el permeámetro de pared rígida es el dispositivo más simple y económico. Las desventajas de este sistema son que la saturación completa de la muestra con el fluido a evaluar es difícil, no existe forma de medir la cantidad de hinchamiento o retracción que pueda experimentar el material, no se puede controlar las tensiones sobre el material y existe potencial para la infiltración del líquido permeante por la cara interior de las paredes del permeámetro. La incapacidad de medir deformaciones del espécimen ensayado es importante desde el punto de vista de la investigación, pero carece de importancia desde el punto de vista práctico. La ausencia de control sobre las tensiones que pueda experimentar el material compactado es importante en los casos donde éste vaya a ser sometido a grandes tensiones a nivel de campo (la presión vertical es nula en los ensayos de permeabilidad realizados con el permeámetro de pared rígida típico). En relación a este aspecto, cabe citar que los resultados obtenidos mediante el permeámetro de pared rígida son conservadores, es decir, es probable que un líquido que causa aumento en la permeabilidad de un material compactado, determinada en este tipo de permeámetro, al ser ensayado en condiciones de aplicación de una presión vertical lo suficientemente grande, no ejerza un impacto adverso sobre la permeabilidad, puesto que se evita en parte la alteración estructural del material. En cuanto a la infiltración lateral por las paredes del permeámetro, probablemente no es importante para las arcillas compactadas permeadas con agua, pero puede ser importante cuando las arcillas son permeadas con compuestos químicos orgánicos concentrados.

Los ensayos de permeabilidad realizados en la Universidad de Duke utilizando permeámetros de pared rígida y permeámetros de pared flexible mostraron que se pueden obtener datos comparables con ambos tipos de permeámetros (Peirce, 1984; Peirce y Peel, 1985). La reproducibilidad de los resultados obtenidos por estos investigadores sugiere que la infiltración lateral en los dispositivos de pared rígida

puede prácticamente eliminarse mediante un control de calidad cuidadoso durante la preparación, compactación y ensayo de la muestra, si el fluido permeante no altera excesivamente las propiedades de la arcilla estudiada. Los resultados de los ensayos pueden ser diferentes para los diferentes tipos de permeámetros cuando el líquido permeante es diferente al agua (o fluido equivalente). Daniel (1983) encontró que para la permeación de metanol a través de especímenes de caolinita compactada, utilizando tres tipos de permeámetros, se obtenían curvas similares (permeabilidad *vs* volúmenes de poro), pero para los permeámetros de pared rígida se obtuvieron valores más altos que para los permeámetros de pared flexible o células de consolidación. Al igual que para el caso de la presión vertical, el permeámetro de pared rígida ofrece unos resultados más conservadores. Brown *et al*. (1983) concluyeron que los resultados de los ensayos proporcionados por el permeámetro de pared rígida son comparables a los obtenidos en ensayos de campo en barreras prototipo sometidas a bajas presiones de carga y permeadas con disolventes orgánicos concentrados.

Por otra parte, el que los ensayos de permeabilidad se realicen en permeámetros de carga constante o de carga variable no afecta a los resultados obtenidos (USEPA, 1988). Otro aspecto que debe ser tenido en cuenta a la hora de seleccionar un dispositivo de permeabilidad para evaluar la compatibilidad química de un material es la compatibilidad química de los materiales del dispositivo con los fluidos del ensayo. Así, los fluidos orgánicos pueden disolver materiales como el látex o plásticos, lo cual es un problema serio si se utiliza el permeámetro de pared flexible. En el caso de los permeámetros de pared rígida de acero inoxidable, la permeación de fluidos corrosivos también puede dañar seriamente el permeámetro. Como consecuencia, previamente al inicio de los experimentos de permeación del lodo rojo se realizó un ensayo de compatibilidad de cada una de las partes de nuestro permeámetro con los fluidos a ensayar, para lo cual se sumergieron muestras de las partes del permeámetro en recipientes cerrados conteniendo los fluidos y se mantuvieron así durante dos semanas. Estos ensayos permitieron desechar las partes susceptibles de alterar los resultados del ensayo, así se suprimieron los filtros de PE/LD y se sustituyeron los tubos "Y" de polietileno por otros de vidrio. El tubo de silicona también fue sustituido para la permeación de fluidos orgánicos. Los aros de goma, aunque con el contacto prolongado con los fluidos orgánicos concentrados sufrieron un ligero hinchamiento, no fueron sustituidos por un material alternativo puesto que se observó que cumplían adecuadamente su función; ahora bien, la degradación experimentada limitó su

utilización a un único uso, tras lo cual se desechaban. El metacrilato de las placas superior e inferior del permeámetro mostró gran resistencia a todos los fluidos ensayados, aunque las boquillas de conexión del influente y del efluente (de acetato de celulosa) tuvieron que ser reemplazadas por otras de vidrio, pues sufrían disolución tanto en ácidos como en fluidos orgánicos. Las llaves de apertura del recipiente de alimentación conteniendo el fluido permeante utilizado fueron de Teflón®.

En base a las ventajas y desventajas de los diferentes tipos de permeámetros se optó por la utilización de un permeámetro de pared rígida de carga variable como el descrito en el apartado 3.6.3 (con las modificaciones antes citadas), principalmente por representar este tipo de permeámetro el peor escenario, es decir, proporcionando los resultados más desfavorables o más conservadores de los posibles. En el caso de los ensayos de permeabilidad con fluidos orgánicos, la pipeta de medida de la altura de la columna de líquido se selló con varias capas de membrana de Teflón®, perforándose éstas con una aguja hipodérmica para igualar la presión a la atmosférica.

El criterio utilizado para finalizar los ensayos de permeabilidad de compatibilidad química fue el propuesto por Peirce (1984):

- Cuando la pendiente de la curva de permeabilidad *versus* tiempo es esencialmente cero (lo que indica que se ha alcanzado una permeabilidad de equilibrio).
- Como mínimo pasó a través del espécimen un volumen de poro del líquido ensayado, para asegurar que el contacto del líquido con el material es completo.

Para los ensayos de permeabilidad dirigidos a evaluar la compatibilidad química del lodo rojo se ensayaron fluidos orgánicos e inorgánicos. Los fluidos orgánicos ensayados en los ensayos de permeabilidad fueron: metanol (con concentraciones del 40, 60 y 80% en volumen), heptano (a su límite de solubilidad en agua y concentrado), ácido acético (al 40% y disoluciones acuosas de ácido acético a pH ~4 y pH ~2) y tricloroetileno (a su límite de solubilidad en agua y concentrado). Los fluidos inorgánicos ensayados fueron: disoluciones de $CaCl_2$ al 1% (10.000 mg/l) y al 5% (50.000 mg/l). Además, diversos estudios han puesto de manifiesto que el agua de mar puede ejercer un efecto perjudicial sobre las características impermeabilizantes de las barreras de arcilla compactada (Egloffstein, 1994; Kajita, 1997), por lo que la permeabilidad del lodo rojo compactado al agua de mar fue estudiada. Finalmente se ensayó una combinación de efectos extremos consistente en la desecación del espécimen permeado con ácido acético 40%

(v/v), tras lo cual fue saturado de nuevo con agua destilada, determinándose el valor de la conductividad hidráulica.

Los especímenes de lodo rojo, permeados con los diferentes fluidos para evaluar los efectos sobre la permeabilidad, fueron preparados por compactación (Proctor estándar, ASTM D-698) de lodo rojo con un contenido en humedad ligeramente superior al óptimo Proctor, y obtenidos tal y como se describe el apartado 3.6.4. El fluido de compactación fue en todos los casos agua, y el valor basal de permeabilidad fue establecido con agua destilada. Una vez alcanzado un valor estable de conductividad hidráulica, se introdujo el líquido a ensayar. No se utilizó presión forzada en ninguno de los experimentos. La velocidad de flujo de entrada y de salida fue medida durante el experimento. Solo un ensayo (sin réplicas) fue realizado para cada combinación de lodo rojo – líquido. La duración de los ensayos fue dependiente del fluido estudiado, oscilando entre 35 (para el heptano y TCE) y 162 días (para ácido acético).

En los ensayos de compatibilidad química, el valor de *K* para un material arcilloso permeado con un compuesto químico dado se determina mediante la medida de los flujos de entrada o salida. Un cambio o una ausencia de cambio en el valor de *K* (cuando se compara con el valor de *K* para el agua u otro fluido de establecimiento de un valor basal) puede deberse a una combinación de dos factores:

- Diferencia en la viscosidad y densidad del fluido permeante (comparado con el fluido de base).
- Cambios en las características del medio poroso, como consecuencia de las interacciones con los compuestos químicos.

Con la finalidad de diferenciar ambos efectos, generalmente es necesario expresar los resultados de los ensayos de compatibilidad química (en su vertiente de evaluación de cambios en la permeabilidad) en términos de la permeabilidad intrínseca *k*, tanto para los ensayos de permeabilidad con el fluido permeante basal como para los ensayos de permeabilidad con el compuesto químico en cuestión. La permeabilidad intrínseca, *k*, presenta unidades cuadráticas de longitud (por ej. cm^2) y se relaciona con la permeabilidad, *K*, por la ecuación 3.12. La determinación de la permeabilidad intrínseca permite la comparación de los resultados obtenidos con diferentes líquidos, puesto que tiene en cuenta las variaciones debidas a las diferencias de densidad y viscosidad de los líquidos ensayados. Por tanto, el cálculo de *k* requiere la determinación de la densidad y viscosidad del fluido permeante. Las determinaciones de

la densidad fueron realizadas mediante el método del picnómetro. Las determinaciones de la viscosidad de los líquidos permeantes fueron realizadas utilizando un viscosímetro Cannon-Fenske para líquidos transparentes. Las medidas fueron realizadas en baño termostatizado a 25 ºC La viscosidad fue calculada entonces mediante las siguientes expresiones:

$$VA = Kdt$$

$$VC = Kt$$

Donde VA = viscosidad absoluta (centipoises), VA = viscosidad cinemática (centistockes), t = tiempo (segundos), d = densidad del líquido a la temperatura de trabajo y K = constante del viscosímetro a 25 ºC (= 0,00463654 cSk/seg).

Los efluentes de los especímenes permeados fueron recogidos periódicamente y analizados pH, conductividad eléctrica, sólidos en suspensión (por lectura espectrofotométrica a 370 nm), turbidez, Fe, Al, Si, Cr, Ni, Cd y Mn (por espectrofotometría de absorción atómica, AAS).

4.3. Ensayos de solubilidad.

4.3.1. Disolución en agua.

Probablemente, el fluido con el que con más frecuencia interaccionará el lodo rojo en la práctica será el agua, por lo que, como parte complementaria del proceso de caracterización del lodo rojo (ver apartado 2.4.3.), y como información sobre la cantidad de constituyentes del lodo rojo que pueden ser arrastrados por el agua que se pone en contacto con ellos, se llevaron a cabo experimentos de disolución en agua consistentes en extracciones sucesivas de lodo rojo con agua destilada. Se realizaron seis extracciones sucesivas de lodo rojo seco con una relación sólido:líquido de 1:200. El período de extracción fue de 1 hora para cada una de las etapas. En los extractos filtrados (Millipore 0,45 μm) se determinó pH, conductividad eléctrica (25 ºC) y las concentraciones de Fe, Al, Ca y Mg por espectrofotometría de absorción atómica, y las de Na y K por espectrofotometría de emisión atómica.

4.3.2. Interacción del lodo rojo con ácidos: neutralización y disolución.

La interacción del lodo rojo con ácidos fue estudiada mediante la evaluación de dos propiedades del lodo rojo interrelacionadas: (i) la capacidad de neutralización de ácidos exhibida por el material y (ii) la resistencia a la disolución del lodo rojo en ácidos. En este apartado ambos experimentos se describen separadamente para clarificar

la descripción metodológica, si bien es importante no olvidar la relación existente entre ambos tipos de experimentos a la hora de considerar la información aportada por los mismos.

4.3.2.1. Neutralización de ácidos.

Las propiedades de neutralización de ácidos del lodo rojo fueron estudiadas mediante tres tipos de procedimientos: (i) un procedimiento de valoración potenciométrica rápida, que permite obtener la curva de neutralización instantánea, (ii) un procedimiento de valoración de equilibrio, que proporciona la correspondiente curva de neutralización de equilibrio o total y (iii) un procedimiento de neutralización *dosis – respuesta* tipo Jensen, que permite obtener una curva dosis de lodo rojo – pH de la disolución.

(i) *Procedimiento de valoración rápido*:

La curva de neutralización instantánea para el lodo rojo fue realizada por un procedimiento de valoración rápido empleando un valorador automático programable Metrohm 702SM Titrino. Para ésto, a una suspensión de 100 mg de lodo rojo en 25 ml de agua MilliQ^{PLUS} libre de CO_2 (hervida y burbujeada con N_2 durante al menos dos horas) se le añadió gradualmente HCl 0,1M (disolución valorada) en incrementos de 100 µl. El pH se registró 5 minutos después de cada adición de ácido mediante un electrodo combinado Metrohm. El pH final de la valoración fue establecido a pH 2. La valoración fue realizada en atmósfera de nitrógeno para evitar la interferencia del CO_2 atmosférico. Con los datos obtenidos se realizó la curva de valoración representando pH frente a la concentración de ácido añadida.

Para determinar los elementos disueltos en el proceso de neutralización se realizaron curvas de neutralización con punto final a los valores de pH correspondientes a los puntos de inflexión observados en la curva de valoración completa hasta pH 2. Los valores de pH final para las curvas de neutralización parciales fueron pH 6, pH 4 y pH 2, respectivamente. Una vez alcanzado el pH final programado para cada caso, la suspensión fue filtrada (Millipore 0,45 µm), determinándose en el filtrado las concentraciones de Fe, Al, Si, Ca y Mg por espectrofotometría de absorción atómica, y de Na y K por espectrofotometría de emisión atómica. Además fueron determinadas las concentraciones de Pb, Cu, Ni, Mn, Cd y Cr por espectrofotometría de absorción atómica con cámara de grafito.

(ii) Procedimiento de valoración de equilibrio:

Para la obtención de la curva de neutralización de equilibrio para el lodo rojo se siguió el método empleado por Wong y Ho (1988). En una serie de 36 tubos de centrifuga de polipropileno conteniendo 5 g de lodo rojo seco al aire se añadieron 50 ml de disolución acuosa de HCl con concentración creciente, resultando en adiciones comprendidas entre 0 y 7,1820 moles H^+/kg de LR. El aire de los tubos fue purgado mediante la inyección de gas N_2 inmediatamente antes del cierre de los mismos. Las suspensiones se agitaron en un agitador rotatorio durante 24 horas. Ensayos previos y datos aportados por la bibliografía (Glenister y Thornber, 1985; Wong y Ho, 1988) mostraron que este período es suficiente para que la reacción entre los H^+ y el lodo rojo sea esencialmente completa. Finalizado el período de agitación, se determinó el pH de las suspensiones utilizando un electrodo combinado de vidrio Metrohm acoplado a una unidad Metrohm 702SM Titrino, tras lo cual fueron centrifugadas (14.400 g) y filtradas (Millipore 0,45 μm). En los filtrados se determinó la concentración de Fe, Al, Si, Ti, Ca, Mg, Zr, Cr, Ni y Mn por espectrofotometría de absorción atómica, y de Na y K por espectrofotometría de emisión atómica.

(iii) Curva de neutralización Jensen:

Este experimento se dirige a la evaluación de la capacidad del lodo rojo para neutralizar disoluciones ácidas, estableciéndose una relación dosis – respuesta, la cual permite estimar el pH final de una disolución ácida tras la reacción con una cantidad dada de lodo rojo. Para el establecimiento de esta relación se utilizó el procedimiento Jensen de determinación de la necesidad de cal de un suelo (descrito en Guitián y Carballas, 1976). Para ello se pesaron cantidades crecientes de lodo rojo seco al aire, desde 1 hasta 5000 mg, en una serie de 18 botes de agitación de polipropileno; añadiéndose a continuación 100 ml de HCl 0,01 M (pH 2). Las suspensiones fueron agitadas durante 72 horas en un agitador rotatorio, tras lo cual se midió el pH de las mismas. Con los valores de pH obtenidos y la cantidad de lodo rojo añadida (dosis) se construyó una curva de neutralización de la disolución de HCl en un sistema de coordenadas pH – mg de lodo rojo/100 ml de disolución. La dosis (en mg) de lodo rojo para llevar un líquido a un pH cualquiera se determina por interpolación con la curva del valor de pH final establecido.

4.3.2.2. Ensayos de disolución en medio ácido.

Para evaluar la resistencia del lodo rojo a la disolución en ácidos se realizaron experimentos de disolución de lodo rojo en ácido clorhídrico, un ácido fuerte, y en ácido acético, un ácido orgánico frecuente en los lixiviados de vertederos de RSU y utilizado en los ensayos de permeabilidad realizados dirigidos a evaluar la compatibilidad química.

4.3.2.2.1. Interacción con ácido clorhídrico.

Para estudiar la resistencia del lodo rojo al ácido clorhídrico se llevaron a cabo una serie de experimentos dirigidos a evaluar la disolución de los integrantes principales del lodo rojo en este ácido. En estos experimentos, el lodo rojo fue sometido a condiciones extremas de acidez. Los experimentos realizados comprenden: (i) Experimentos de disolución a pH constante, tipo *pH-stat*, en los que una suspensión de lodo rojo se mantiene a un valor de pH constante durante un período determinado (24 horas) y (ii) Experimentos de disolución en condiciones de acidez extrema, utilizando HCl con concentración desde 0,1M hasta 6M.

(i) Disolución a pH constante (pH 3):

Los experimentos de disolución de lodo rojo a pH constante fueron realizados mediante un procedimiento tipo *pH-stat*, utilizando un valorador automático Metrohm 702SM Titrino. Para ello se preparó una suspensión de 1 g de lodo rojo en 100 ml de agua MilliQ^{PLUS} cuyo pH fue previamente ajustado a pH 3 por adición de HCl 1M. El pH de la suspensión fue medido y reajustado a pH 3 al inicio del experimento. La suspensión se colocó en el valorador automático, introduciéndose el electrodo, el capilar de la bureta digital conteniendo el ácido, el agitador de plástico y el sistema de aporte de gas N_2. El valorador fue programado para mantener el pH de la suspensión a pH 3 ± 0,1 mediante la adición de pequeños volúmenes de HCl 1M durante un período de 24 horas. Trascurrido este período la suspensión fue centrifugada y filtrada (Millipore 0,45 μm). En el filtrado se determinó la concentración de Fe, Al, Si y Ti por espectrofotometría de absorción atómica.

(ii) Disolución en HCl de concentración creciente.

En estos experimentos el lodo rojo fue mezclado con disoluciones acuosas de HCl con concentraciones crecientes de 0,1; 0,25; 0,50; 1; 3 y 6 M. Para ello se prepararon

suspensiones de lodo rojo en dichas disoluciones con una relación sólido:líquido de 1:20. Las suspensiones fueron agitadas en un agitador rotatorio durante 24 horas, tras lo cual fueron centrifugadas y filtradas (Millipore 0,45 μm). En los filtrados se determinó la concentración de Fe, Al y Ti mediante espectrofotometría de absorción atómica.

4.3.2.2.2. Interacción con ácido acético.

La resistencia a la degradación por disolución del lodo rojo al reaccionar con ácido acético fue evaluada mediante la realización de dos experimentos similares a los empleados para estudiar la interacción con ácido clorhídrico: (i) un experimento de acidificación progresiva o neutralización de una suspensión de lodo rojo en agua con ácido acético y (ii) un experimento de disolución de lodo rojo en disoluciones acuosas de ácido acético de concentración ácida creciente.

(i) Ensayo de neutralización con ácido acético.

El procedimiento utilizado fue similar al descrito en el apartado 4.3.2.1.(i), es decir, un procedimiento de valoración rápido. Para ello se realizó una acidificación progresiva de una suspensión de lodo rojo (0,2 g) en agua MilliQ^{PLUS} libre de CO_2 (50 ml) con una disolución de ácido acético 1M, añadida a la suspensión en incrementos de 100 μl, utilizando un valorador automático Metrohm 702SM Titrino. El tiempo de equilibrio entre cada adición de ácido fue de 5 minutos, período tras el cual se midió el pH de la suspensión. El experimento se dio por finalizado cuando la suspensión alcanzó un valor de pH = 3, tras lo cual la suspensión fue centrifugada y filtrada (Millipore 0,45 μm). En el filtrado se determinó la concentración de Fe, Al, Si, Ti, Cr y Zn mediante espectrofotometría de absorción atómica (AAS) y la de metales pesados mediante espectrofotometría de absorción atómica con cámara de grafito (GFAAS). Sb, As y Se fueron analizados por espectrofotometría de absorción atómica con generación de hidruros (HGAAS). El Hg fue analizado mediante espectrofotometría de absorción atómica de vapor frío (CVAAS)

(ii) Disolución en ácido acético.

El procedimiento utilizado fue similar al descrito en el apartado 4.3.2.2.1.(ii), con la salvedad de que las concentraciones de ácido acético utilizadas fueron las mismas que las utilizadas en los ensayos de propiedades índice (límites de Atterberg y sedimentación), es decir, concentraciones de ácido acético del 20, 40, 60, 80 y 100% en

volumen (o 3,5; 7,0; 10,5; 14,0 y 17,5 M, respectivamente). La relación sólido:líquido fue de 1:20 y el tiempo de extracción fue de 18 horas. En los extractos filtrados se determinó pH y la concentración de Fe, Al, Si, Ti y Cr mediante AAS y la de metales pesados traza mediante GFAAS. Sb, As y Se fueron analizados por HGAAS. El Hg fue analizado mediante CVAAS.

4.3.3. Interacción del lodo rojo con bases: neutralización y disolución.

4.3.3.1. Neutralización de bases.

La curva de neutralización de base fue realizada utilizando un procedimiento de valoración rápido análogo al descrito en el apartado 4.3.2.1 (i), con la salvedad de que se añadió NaOH 0,1M a la suspensión de lodo rojo en vez de HCl 0,1M. El punto final de la valoración fue establecido a pH 12.

4.3.3.2. Ensayos de disolución en medio básico.

La resistencia del lodo rojo al ataque por bases fue estudiada utilizando un experimento de disolución a pH constante (tipo *pH-stat*). El procedimiento utilizado fue el mismo que el descrito en el apartado 4.3.2.2.1, con la salvedad de que para se utilizó NaOH 0,5M para el control del pH en vez de HCl 1M.

4.3.4. Ensayos de disolución en medio reductor.

El objetivo de estos experimentos es evaluar la resistencia del lodo rojo a la disolución en condiciones reductoras, por ser estas condiciones las predominantes en la base de la mayor parte de los vertederos de RSU. Igualmente, los lixiviados de los vertederos de RSU suelen presentar valores bajos de potencial redox . Además, en las unidades de almacenamiento de RTPs es posible que se depositen agentes fuertemente reductores. Por estas razones es importante conocer el comportamiento del material en condiciones de bajo potencial redox y si estas condiciones ejercen un efecto perjudicial sobre la integridad del mismo. Para ello, se realizaron una serie de experimentos de laboratorio consistentes en la interacción de lodo rojo con disoluciones reductoras de ditionito sódico. El procedimiento utilizado se describe a continuación:

Se prepararon una serie de suspensiones de lodo rojo en disolución citrato/bicarbonato (78,43 g de tricitrato de sodio y 9,33 g de bicarbonato de sodio a 1 litro de disolución) con relación sólido:líquido de 1:1000 (50 mg LR : 50 ml disolución). A continuación, a cada una de las suspensiones se le añadió una cantidad de

ditionito de sodio, de tal forma que las suspensiones de lodo rojo en DCB resultantes presentaban concentraciones de ditionito de sodio de 30, 40, 60, 80 y 1000 mg/l.

Estas concentraciones de reductor fueron seleccionadas, tras la realización de experimentos previos, por proporcionar unos valores de potencial redox estables para el intervalo de –500 mV a +350 mV aproximadamente (referido al electrodo normal de H_2). Las suspensiones fueron sometidas a agitación constante durante 20 minutos mediante un agitador de hélice de polipropileno, período durante el cual el potencial redox de las suspensiones fue medido a intervalos de 1 minuto utilizando un electrodo de potencial redox Radiometer Copenhage. Los experimentos fueron realizados en atmósfera de N_2. Una vez trascurrido el período de agitación, las suspensiones fueron centrifugadas y filtradas (Millipore 0,45 μm), determinándose en el filtrado las concentraciones de Fe, Al, Mn y Ti mediante espectrofotometría de absorción atómica.

4.4. Efecto sobre la microestructura del lodo rojo.

Diversas investigaciones previas (Madsen y Mitchell, 1988; Quigley y Fernández, 1989) han puesto de manifiesto que las arcillas al entrar en contacto con líquidos orgánicos, especialmente apolares, no se pueden asociar al concepto de "barrera impermeable". Para el proceso de difusión de los fluidos orgánicos, los cambios en la microestructura del material presentan un interés particular (Haus y Czurda, 1995). Utilizando una combinación de métodos de adsorción de nitrógeno y de microscopia electrónica de barrido SEM, los cambios en la microestructura, en la distribución de tamaños de poro y en la superficie específica pueden ser analizados de una manera cualitativa y cuantitativa (Haus, 1993).

Para evaluar los cambios en la microestructura del lodo rojo tras reaccionar con líquidos orgánicos se realizaron determinaciones de superficie específica y distribución de tamaños de poro utilizando métodos de adsorción de nitrógeno (Micromeritics ASAP 2000) y observaciones de microscopia electrónica SEM de muestras de los especimenes de lodo rojo permeados con agua destilada y con los diferentes líquidos ensayados.

5. Retención de contaminantes por lodo rojo.

5.1. Aspectos toxicológicos e importancia ambiental de los contaminantes estudiados.

Los contaminantes estudiados en el presente trabajo fueron seleccionados de acuerdo con las siguientes premisas:

(i) Que fueran compuestos altamente tóxicos o representativos de compuestos altamente tóxicos.

(ii) Que su producción y utilización estuvieran ligados a diferentes procesos industriales.

(iii) Que fueran compuestos de gran notoriedad y preocupación medioambiental.

(iv) Que presentaran afinidad por los componentes oxídicos.

(v) Que las técnicas de eliminación propuestas en la bibliografía para estos contaminantes incluyeran la eliminación por adsorción sobre óxidos.

De acuerdo con esto, fueron seleccionados arsénico y mercurio. Arsénico y mercurio constituyen dos de los cuatro metales de mayor preocupación medioambiental (junto con cadmio y plomo) (Nriagu, 1994). El Hg(II) actualmente se encuentra clasificado en tercer lugar en la lista de contaminantes prioritarios de la US EPA (Kostal *et al*., 2001). El arsénico es un metaloide altamente tóxico, responsable en la actualidad del mayor envenenamiento en masa de la historia de la humanidad, en la región del Golfo de Bengala (WHO/OMS, 2000).

En este apartado se expone una breve descripción de los dos contaminantes estudiados, incluyendo las fuentes de contaminación, usos y aspectos toxicológicos. El objetivo de este apartado es proporcionar una perspectiva global de los problemas medioambientales, y de salud pública derivados, causados por estos contaminantes.

5.1.1. Arsénico.

El arsénico (As) ha alcanzado gran notoriedad debido a las propiedades tóxicas de gran parte de sus compuestos. Aunque el arsénico es conocido popularmente por sus propiedades venenosas, en las últimas décadas, concretamente a partir del último cuarto del S. XX, los problemas medioambientales, y los problemas de salud asociados, provocados por el arsénico se han hecho evidentes, lo cual ha provocado que el estudio del arsénico y sus compuestos desde una perspectiva medioambiental sea el campo en el que se realizan los mayores esfuerzos.

Actualmente, y a pesar de la disminución de su uso, el arsénico es la causa más frecuente de intoxicación aguda por metales o metaloides, y es segundo, solo superado por el plomo, en cuanto a ingestión crónica (Goldfrank *et al*., 1986). Los numerosos casos de intoxicación epidémica por arsénico acontecidos en las últimas décadas, y más recientemente la grave situación en el Golfo de Bengala, donde una población de 34 millones de personas está expuesta a niveles tóxicos de arsénico en agua de bebida. (WHO/OMS, 2000).

La extrema toxicidad de los compuestos de arsénico ha hecho que los usos más clásicos del arsénico se hayan abandonado. Sin embargo, como consecuencia del desarrollo tecnológico e industrial a partir de la segunda mitad del siglo XX, han aparecido otros problemas relacionados con el arsénico, quizás más graves, a nivel medioambiental. A ésto hay que añadir que en la actualidad se están pagando las consecuencias del uso masivo de compuestos arsenicales décadas atrás. Así por ejemplo, desde 1860 y hasta la introducción del DDT y otros pesticidas orgánicos en los años 40, los compuestos inorgánicos de arsénico representaban la mayor parte de los insecticidas comercializados para uso agrícola. Todavía hoy, el uso mayoritario del arsénico, 75% del consumo total, es el campo de la agricultura en forma de derivados metilados de arsénico, ácido cacodílico y ácido arsénico. A pesar de lo polémico de su uso, el ácido arsénico se utiliza actualmente en la producción de sales conservantes de madera. La industria de conservantes de madera representa el 70% de la demanda doméstica. El arsenito de sodio se utiliza en el control de algas acuáticas. El ácido arsenílico y la roxarsona se utiliza como aditivo en piensos para pollos y cerdos. También se utilizan compuestos de arsénico como herbicidas, desecantes, fungicidas y rodenticidas. El arsénico metálico se utiliza principalmente en la preparación de aleaciones, en combinación con plomo y cobre. Pequeñas cantidades de arsénico se añaden a las aleaciones de Pb-Sb utilizadas en las baterias ácidas. También se utiliza el arsénico en la industria del motor y en la industria militar. El arsénico de pureza extrema se utiliza en la industria de la electrónica en la fabricación de compuestos semiconductores, diodos, células solares, emisores de infrarrojos y ventanas láser (Nriagu, 1994).

Si bien las actividades antropogénicas son responsables en gran medida de los problemas medioambientales causados por arsénico, los episodios de contaminación de origen natural son también importantes. Se han identificado numerosos acuíferos en diversas partes del mundo con concentraciones de arsénico que superan ampliamente

los 50 µg/l. Los casos más notorios son los de algunas zonas de Bangladesh, Argentina, Chile, el norte de China, Hungría, India (Bengala), Méjico, Rumania, Taiwán y algunas zonas de los EE. UU. Los problemas relacionados con el arsénico también existen en zonas de gran actividad minera (minas de sulfuros), donde el arsénico se libera como consecuencia de la oxidación de los sulfuros. Se han descrito problemas de contaminación de aguas y suelos por actividad minera en diversas partes del mundo, como por ejemplo Ghana, Grecia, India, Sudáfrica, Tailandia, EE. UU y España, siendo conocidos los episodios de la mina de Aznalcóllar y de la contaminación del Río Tinto. En estos casos la contaminación por arsénico puede causar concentraciones de arsénico en las aguas en el intervalo de los mg/l y en ocasiones de g/l.

Las tecnologías de eliminación de arsénico en sistemas acuosos han sido revisadas por Jekel (1994) y Murcott (1999), e incluyen la precipitación, sedimentación, coagulación, filtración, adsorción, oxidación, destilación solar y procesos de depuración mediante membranas. Cada una de las tecnologías propuestas presenta ventajas e inconvenientes. La eliminación de arsénico por adsorción ha recibido una atención creciente en los últimos años debido a la sencillez y bajo coste del proceso. La adsorción es un método adecuado para mejorar el proceso de coagulación, probablemente el método convencional más utilizado, o como alternativa innovadora a pequeña escala de prácticas de depuración a gran escala. Entre los adsorbentes propuestos para la eliminación de arsénico en sistemas acuosos se incluyen una gran diversidad de materiales granulares, arcillas y materiales celulósicos, como: alúmina activada, carbón activo, óxidos (óxidos hidratados de Fe, dióxido de Ti, óxido de Si, hidróxido de Fe granular), minerales arcillosos (caolinita, bentonita, arcilla de Bijoypur), bauxita, hematites, feldespato, resinas sintéticas de intefcambio aniónico, chitosan, arena recubierta de dióxido de Mn u óxidos de Fe, serrín, pasta de papel, cenizas de combustibles fósiles y diversos adsorbentes alternativos de bajo coste (Khair *et al*., 1999). Recientemente, el episodio de envenenamiento masivo de Bangladesh e India ha impulsado el desarrollo de numerosos sistemas de depuración que utilizan la adsorción de arsénico sobre óxidos como tecnología de depuración, guiados por la necesidad de obtener sistemas de depuración de bajo coste, fácil manejo y mantenimiento. A modo de ejemplo se puede citar el sistema STAR, desarrollado por el Steven Institute of Tecnology, que utiliza óxidos de Fe como sólidos activos para la adsorción de arsénico.

En cuanto a los aspectos toxicológicos, los compuestos inorgánicos de arsénico están clasificados en el grupo I (cancerígenos para los humanos) por la IARC (International Agency for Research on Cancer), sobre la base de evidencias suficientes de carcinogenicidad en humanos (IARC, 1987). En cuanto a los compuestos orgánicos de arsénico no existen datos suficientes acerca de su poder cancerígeno. La toxicidad aguda de los compuestos de arsénico en humanos depende principalmente de su velocidad de eliminación. La arsina (AsH_3) es la forma más tóxica, seguido de los compuestos inorgánicos de As(III), compuestos inorgánicos de As(V) y por último los compuestos orgánicos de arsénico. Las dosis letales para el hombre oscilan entre 1,5 mg As/kg peso corporal (para el trióxido de As) y 500 mg As/kg de peso corporal (para el DAMA). Se han descrito casos de intoxicación aguda por ingestión de agua contaminada con concentraciones de As comprendidas entre 1,2 y 21 mg/l (Feinglass, 1973). La ingestión crónica de arsénico provoca lesiones dérmicas, neuropatía, cáncer de piel y desordenes vasculares. Estos síntomas han sido observados en poblaciones que consumen agua contaminada con arsénico. Se han encontrado relaciones dosis-respuesta altamente significativas entre la concentración de arsénico en agua de bebida contaminada en Taiwán y cáncer de vejiga, riñón, piel y pulmón para ámbos sexos, y cáncer de próstata e hígado en hombres (Wu, 1989). Una revisión completa y en profundidad de la toxicología del arsénico se puede encontrar en Leonard (1991) y WHO/OMS (2000). Como consecuencia de la probada toxicidad de los compuestos de arsénico, la OMS/WHO ha reducido el valor de la concentración máxima admisible (CMA) de arsénico en agua de bebida de 50 a 10 µg/l. Esta recomendación ha sido incorporada en la legislación europea y española, pero en numerosos países en vías de desarrollo todavía se establece un valor de CMA de 50 µg/l, en parte por la falta de medios adecuados en alguno de estos países para adecuarse a esta recomendación.

El arsénico es quizás único entre los metaloides pesados y los elementos formadores de oxianiones en su sensibilidad para la movilización a valores de pH típicos de los sistemas acuosos naturales (pH 6,5-8,5) y en condiciones oxidantes y reductoras. El arsénico se puede encontrar en el medioambiente en estados de oxidación diferentes (-3, 0, +3 y +5), si bien en los sistemas acuosos naturales se encuentra mayoritariamente como formas inorgánicas de As(III) o As(V). También se pueden producir formas orgánicas consecuencia de la actividad biológica, principalmente en aguas superficiales, si bien solo excepcionalmente son importantes cuantitativamente. A diferencia de la mayor parte de los metales traza tóxicos, los oxianiones, incluido el

arseniato, tienden a ser adsorbidos más débilmente por los óxidos metálicos, arcillas o materia orgánica a medida que aumenta el pH. Al menos en algunas condiciones físico-químicas, los oxianiones de As pueden permancer en disolución a concentraciones relativamente altas (del orden de decenas de μg/l), incluso a valores de pH próximos a la neutralidad. En relación con los otros elementos formadores de oxianiones (P, Cr, U, Se, etc.) el As es especialmente problemático debido a su elevada movilidad en un amplio intervalo de condiciones redox. El As es quizás único en su movilidad en condiciones reductoras. Los factores más importantes que controlan la especiación química del arsénico en sistemas acuosos son el pH y el potencial redox (Eh). En condiciones oxidantes predomina la especie $H_2AsO_4^-$ a valores bajos de pH (inferiores a ~6,9), mientras que a pHs más altos llegan a ser dominantes las especies $HAsO_4^{2-}$ (las especies $H_3AsO_4^0$ y AsO_4^{3-} pueden estar presentes en condiciones extremadamente ácidas y alcalinas, respectivamente). En condiciones reductoras, a pH<9,2 predominan las especies neutras de As(III), $H_3AsO_3^0$. Aunque las formas de As(III) son más tóxicas y móviles que las de As(V), estas últimas predominan en la mayor parte de los sistemas naturales aerobios.

5.1.2. Mercurio.

Existen evidencias arqueológicas de que el mercurio ha sido utilizado por el hombre desde hace al menos 3500 años (Nriagu, 1979). Las propiedades tóxicas del Hg han sido reconocidas a lo largo de la historia, encontrándose referencias a las mismas en la antigua literatura oriental y romana (Li, 1948). Igualmente, la utilización médica de los compuestos mercuriales también se remonta a hace 3000 años (Farler, 1952). En el pasado, los expertos en medioambiente y toxicología (incluyendo a los expertos en clínica) no siempre establecían diferencias entre las diferentes formas químicas (especiación) del mercurio aunque éstas presentan diferente comportamiento medioambiental, biodisponibilidad (también para los diferentes órganos), metabolismo y efectos sobre los organismos. En la actualidad está absolutamente claro que se deben establecer diferencias entre el mercurio metálico, mercurio vapor, mercurio inorgánico (I) y (II), alquilmercurio y fenilmercurio. Entre estas formas, la ingesta de metilmercurio, neurotóxico y embriotóxico, es especialmente crítica, como ha quedado de manifiesto con la enfermedad de Minamata (Tsubaki e Irukayama, 1977).

Los principales usos del Hg han experimentado grandes cambios en las últimas décadas. A principios del S. XX los principales usos del metal eran la extracción de oro

y plata. Esos usos han desaparecido prácticamente, pero con los años han aparecido otras aplicaciones nuevas. Mientras que las aplicaciones en agricultura, farmacia y en laboratorio en general ha disminuido notablemente en los últimos 30 años, los usos en aparatos eléctricos, plantas de cloro-álcali y amalgamas dentales son todavía importantes. En la actualidad las principales actividades antropogénicas responsables de las emisiones de Hg al medioambiente son las siguientes (Steinnes, 1995): (i) la minería y siderurgia, en particular la siderurgia del Cu y del Zn, (ii) el consumo de combustibles fósiles, principalmente carbón, (iii) procesos productivos industriales, principalmente la producción de cloro y sosa cáustica y (iv) las descargas relacionadas con el consumo, incluyendo la incineración de residuos.

Han sido propuestas diversas técnicas para la eliminación de mercurio en sistemas acuosos. La tecnología convencional para la eliminación de metales pesados en sistemas acuosos supone la precipitación de los metales como óxidos, hidróxidos o sulfuros, seguida de la separación de los metales particulados mediante sedimentación, promovida generalmente por un coagulante, como por ejemplo hidróxido de Fe (US EPA, Sin fecha). En el caso del Hg, la precipitación como hidróxido no es eficaz, puesto que la solubilidad del $Hg(OH)_2$ supera los 75 mg/l en el intervalo de pH 3,5-11,5. El método más utilizado para la eliminación de Hg(II) es la precipitación como sulfuro (mediante la adición de sulfuro de Na a la disolución). Este método plantea problemas, como la presencia de sulfuros tóxicos en disolución, el coste elevado, en comparación con la precipitación como hidróxido, y la dificultad para el almacenamiento en vertederos de los lodos resultantes del proceso. También ha sido referenciada la precipitación con borohidruro de sodio, si bien este método plantea problemas debido a la posible formación de hidrógeno gas explosivo, lo cual obliga a un exhaustivo control del pH, y a la tendencia del Hg a retornar a la disolución. Además, el coste del proceso es muy elevado. Entre las técnicas innovadores para la eliminación de mercurio han sido propuestas la precipitación con carbamatos, la precipitación organometálica (Holtzman, 1994) y, sobre todo, la adsorción sobre óxidos y compuestos orgánicos (Tiffreau *et al*., 1995; Jeon y Höll, 2003; Feng *et al*., 2004). La adsorción presenta ventajas importantes sobre la precipitación/coagulación. Además de que la eliminación por adsorción de cationes metálicos no complejados es más eficaz, la ventaja más importante de la adsorción es en aquellos sistemas para los cuales la precipitación simplemente no funciona (US EPA, sin fecha). Así, la adsorción puede eliminar complejos metálicos inorgánicos y orgánicos, los cuales no pueden ser eliminados mediante las técnicas

convencionales (Benjamin y Leckie, 1982). Entre los adsorbentes propuestos para la eliminación de Hg(II) en sistemas acuosos se encuentran óxidos y oxihidróxidos de Fe y Al, carbón activo, chitosan, derivados celulósicos, bentonita y arcillas naturales (Tiffreau *et al*., 1995; Yardim *et al*., 2003; Jeon y Höll, 2003; Feng *et al*., 2004; Viraraghavan y Kapoor, 1994).

En cuanto a la toxicología del Hg, no se conoce función biológica esencial alguna para el Hg. Por el contrario, el Hg es uno de los elementos más tóxicos para el hombre y muchos animales superiores. Todos los compuestos químicos del Hg son tóxicos para los humanos (Greenwood y Von Burg, 1984), aunque el Hg^0 debe oxidarse a formas iónicas para mostrar efectos tóxicos. Las sales de Hg presentan una toxicidad aguda elevada, con una gran variedad de síntomas y efectos perjudiciales en el organismo. Algunos organomercuriales, en particular, los organomercuriales alifáticos de cadena corta (alquilmercuriales), son considerados más peligrosos para los humanos debido a su elevada toxicidad crónica respecto a los graves efectos, irreversibles, que provocan sobre el sistema nervioso. El metilmercurio es especialmente significativo, puesto que es producido por microorganismos a partir de Hg^{2+} en diferentes medios naturales. El metilmercurio produce graves efectos teratogénicos, carcinogénicos y mutagénicos. La intoxicación ocupacional por Hg es un hecho conocido desde hace siglos, sobre todo entre los mineros. Sin embargo, la intoxicación medioambiental por Hg es un hecho mucho más reciente. El primer caso conocido ocurrió en Japón, a principios de la década de los 50, cuando los habitantes de la pequeña ciudad de Minamata fueron envenenados por el consumo de pescado con grandes cantidades de metilmercurio. A principios de la década de los 70 ocurrió otra grave intoxicación epidémica por Hg en Iraq, en este caso la causa fue la ingestión de grano tratado con un fungicida que contenía Hg. El número de afectados, basándose en el número de ingresos hospitalarios registrados, fue estimado en 6500, de los cuales 459 fueron fallecimientos (US EPA, 1997). Como consecuencia de su elevada toxicidad, la concentración máxima admisible en aguas de consumo público ha sido establecida en 1 μg/l por las autoridadses europeas y españolas. Una revisión en profundidad de la toxicología del Hg puede encontrarse en Von Burg y Greenwood (1991) y EPA (1997). Por otra parte, el Hg no parece representar un gran problema desde el punto de vista de su fitotoxicidad (Adriano, 1986). En general, la disponibilidad para las plantas es baja y las raíces actúan como barrera a la absorción de Hg, sin embargo, el Hg^{2+} es uno de los iones metálicos más tóxico para la microfauna del suelo.

El mercurio puede existir en tres estados de oxidación: Hg^0 (metálico), Hg_2^{2+} (mercurioso) y Hg^{2+} (mercúrico). Las propiedades y el comportamiento químico del Hg dependen en gran medida del estado de oxidación. El mercurio mercurioso y mercúrico puede formar numerosos compuestos químicos orgánicos e inorgánicos; sin embargo, el Hg_2^{2+} raramente es estable en condiciones ambientales normales. El mercurio se diferencia del resto de los metales en que preferentemente establece enlaces de tipo covalente. La mayor parte del Hg que se encuentra en todos los medios ambientales, excepto la atmósfera, se encuentra en forma de sales inorgánicas de Hg^{2+} y compuestos organomercúricos. Los compuestos organomercúricos vienen definidos por la presencia de un enlace covalente C – Hg. La presencia de un enlace covalente C – Hg diferencia a los compuestos organomercúricos de los compuestos de mercurio inorgánicos que se asocian a la materia orgánica en el medioambiente pero que no poseen el enlace C – Hg. Los compuestos de Hg encontrados con mayor frecuencia en el medioambiente son: las sales de Hg^{2+}, $HgCl_2$, $Hg(OH)_2$ y HgS; los compuestos de metilmercurio, cloruro de metil mercurio (CH_3HgCl) e hidróxido de metilmercurio (CH_3HgOH); y, en menor cuantía, otros organomercuriales (por ejemplo, dimetil mercurio y fenilmercurio).

Los compuestos de Hg en la fase acuosa frecuentemente permanecen como moléculas no disociadas, y los valores de solubilidad referenciados reflejan este aspecto. Los valores de solubilidad para los compuestos de mercurio que no se disocian no se basan en el producto iónico. La mayor parte de los organomercuriales no son solubles y no reaccionan con ácidos o bases débiles debido a la baja afinidad del Hg por el oxígeno enlazado al carbono. Sin embargo, el CH_3HgOH es muy soluble debido a la gran capacidad del grupo OH para establecer enlaces de hidrógeno. Las sales de Hg^{2+} presentan una solubilidad variable. Por ejemplo, el $HgCl_2$ es muy soluble en agua y el HgS no es soluble debido a la gran afinidad del Hg por el S. Debido a su gran capacidad para formar complejos, el Hg^{2+} raramente se encuentra en la forma iónica libre en condiciones naturales. En disoluciones ácidas el Hg^{2+} es estable a potenciales redox por encima de 0,4 V, y normalmente se encuentra como el complejo $HgCl_2$. Por encima de pH 7 el complejo $Hg(OH)_2$ es la forma estable correspondiente. El Hg^{2+} también forma complejos estables con la materia orgánica, pero la naturaleza de esos complejos no se conoce en profundidad. Otra propiedad importante del Hg es su capacidad para formar enlaces fuertes con el ión sulfuro. En condiciones muy reductoras, el Hg^0 es estable en presencia de H_2S o HS^-, pero al aumentar el potencial redox, el HgS precipita, o en sistemas muy alcalinos se formará el ión soluble HgS_2^{2-}. Un nuevo aumento del

potencial redox provoca la oxidación del sulfuro a sulfato, pero en este punto el potencial no es lo suficientemente elevado para evitar la reducción a Hg^0. Un nuevo aumento en el potencial redox, a los niveles que se encuentran normalmente en los sistemas naturales, transformará el Hg a su estado de oxidación +2. Un tratamiento en profundidad de la físico-química del Hg en disoluciones acuosas puede encontrarse en Andersson (1979). En el suelo, una fracción muy pequeña del Hg^{2+} se encuentra en la solución del suelo, encontrándose la mayor fracción enlazada a los minerales del suelo o bien adsorbida sobre las superficies de los sólidos, inorgánicas y orgánicas. Una discusión detallada y en profundidad sobre el comportamiento del Hg en suelos puede encontrarse en Schuster (1991).

Puesto que el Hg se enlaza fuertemente a los componentes del suelo, su movilidad por lavado se ve muy reducida, y la contaminación de las aguas es difícil, a no ser que el mercurio sea lixiviado desde un vertedero municipal, los cuales han sido referenciados como puntos emisores de contaminación por Hg (US EPA, 1984, 1997). Lodenius *et al*. (1987) estudiaron el lavado de Hg^{2+} en turberas encontrando que la adición de cloruro, fertilizante o la esterilización no incrementaba la movilidad de Hg(II). El único tratamiento que ejerció un efecto pronunciado fue el secado de la columna de suelo, que produjo grietas, presumiblemente a través de las cuales el Hg asociado a los coloides de humus pudo movilizarse. Arias *et al*. (2004) no observaron aumento en la liberación de Hg^{2+} en complejos caolín-ácido húmico al añadir cantidades en exceso de Cu^{2+}. Aparentemente, el proceso dominante de retención de las especies de Hg en el suelo es la adsorción. La adsorción de Hg depende de un gran número de factores, incluyendo la forma química de Hg considerada, el tamaño de partícula del sólido, la naturaleza y cantidad de los coloides inorgánicos y orgánicos del suelo, el pH y el potencial redox (Steinnes, 1995). Además, el Hg^{2+} puede ser retenido en forma de precipitados de baja solubilidad, en particular como sulfuros y seleniuros. La retención de Hg^{2+} puede ocurrir mediante intercambio iónico, pero probablemente se encuentran implicados enlaces más fuertes. La afinidad del Hg^{2+} por los compuestos de tipo oxídico y los minerales de la arcilla ha sido puesta de manifiesto en numerosos estudios (Barrow y Cox, 1992; Tiffreau *et al*., 1995; Sarkar *et al*., 1999, 2000), y muchos estudios coinciden en señalar a la presencia de iones cloruro y materia orgánica disuelta como un factor clave de disminución en la retención por adsorción del Hg^{2+} (Schuster, 1991; Sarkar *et al*., 1999, 2000), aumentando por tanto su movilidad. Puesto que la toxicidad de los compuestos de Hg se relaciona directamente con su solubilidad, lo cual

determina su absorción en el organismo, la relación entre ambos aspectos se hace evidente.

5.2. Procedimiento experimental: los procedimientos tipo batch para la estimación de la adsorción de compuestos químicos.

La capacidad de los materiales geológicos para atenuar o retener contaminantes ha sido estudiada por numerosos investigadores, sobre todo durante los últimos 30 años. Una aplicación potencial de esas investigaciones es el diseño y evaluación de las barreras de suelo o de arcilla compactada para la retención de los componentes químicos de los lixiviados de instalaciones de gestión de residuos. La técnica de adsorción *batch* o de equilibración estática ha sido utilizada mayoritariamente en los estudios de laboratorio dirigidos a evaluar la capacidad de los suelos y de sus constituyentes para eliminar o retirar componentes de una disolución (USEPA, 1992).

La popularidad de la técnica de adsorción *batch* se debe en gran medida a su simplicidad. En esta técnica, una disolución acuosa conteniendo solutos de composición y concentración conocidas se mezcla con una masa dada de adsorbente durante un período de tiempo determinado. Trascurrido este período, la disolución se separa del adsorbente y se analiza para determinar los cambios en la concentración de soluto. La cantidad de soluto adsorbido por el adsorbente se calcula como la diferencia entre la concentración inicial (antes del contacto con el adsorbente) y la concentración de soluto tras el período de mezcla. Aunque esta aproximación es relativamente simple, diversos parámetros experimentales pueden afectar a la adsorción de un componente dado.

Para los solutos inorgánicos, esos parámetros incluyen el tiempo de contacto, temperatura, método de mezcla, la relación sólido : líquido, el contenido en humedad del adsorbente, el pH de la disolución, los procesos de hidrólisis y la composición y concentración de otros componentes disueltos en la disolución (USEPA, 1992). Para los solutos orgánicos la adsorción también puede verse afectada por parámetros similares. Además, el carbono orgánico disuelto, la volatilidad del adsorbato, la fotodegradación y la estabilidad del compuesto también pueden afectar a los datos de adsorción para los solutos orgánicos (USEPA, 1992).

En diversos estudios citados anteriormente (USEPA, 1992), el tiempo de equilibrio (un parámetro experimental básico) varió desde 30 minutos hasta 2 semanas. Las relaciones sólido:líquido variaron desde sistemas muy diluidos (1:100.000) a pastas 1:1. La diversidad en las condiciones experimentales es patente, lo cual dificulta la

comparación entre estudios. Con el objeto de hacer comparables los resultados obtenidos, en el presente trabajo se siguieron las recomendaciones US EPA (1992) para la estimación de la adsorción de contaminantes por suelos utilizando procedimientos tipo *batch*. Estas recomendaciones nos permitieron establecer los siguientes criterios, en relación a los parámetros experimentales antes citados, para todos los experimentos *batch* realizados:

- El adsorbente (lodo rojo) fue secado al aire. El secado al aire minimiza los cambios que puedan ocurrir durante el secado y es la aproximación práctica mayoritaria en la actualidad. La ASTM (American Society for Testing and Materials) define el proceso de secado al aire como el proceso de secado parcial (de la muestra) para llevar su contenido en humedad a niveles próximos al equilibrio con la atmósfera en la habitación en que van a tener lugar las subsiguientes reducciones y divisiones de la misma (ASTM, 1979).
- Los experimentos *batch* fueron realizados en una habitación cuya temperatura ambiente es prácticamente constante (±2 ºC).
- El pH de equilibrio de las mezclas sólido:soluto se determinó antes de la separación de la disolución del lodo rojo en suspensión.
- La fuerza iónica fue fijada a un valor constante mediante la utilización de un electrolito inerte. La conductividad eléctrica de las suspensiones fue medida tras el período de reacción.
- Las fases sólida y líquida fueron separadas por centrifugación y filtración. En relación a este último aspecto el tipo de filtro utilizado depende del contaminante estudiado, realizandose estudios para demostrar que la filtración no altera significativamente los resultados (USEPA, 1992).
- La relación sólido:líquido utilizada fue moderada (1:50). Esta relación sólido:líquido fue elegida en base a un criterio de compromiso entre obtener un valor de adsorción comprendido entre el 10% y el 30% para la concentración de contaminante más alta ensayada y encontrarse dentro de los límites de detección analíticos para el contaminante estudiado.
- El tiempo de equilibrio utilizado fue estimado experimentalmente de los estudios cinéticos. La US EPA (1992) sugiere que el tiempo de equilibrio debe ser el

mínimo tiempo requerido para que el cambio en la concentración de soluto sea igual o inferior al 5% por intervalo de 24 horas.

5.3. Estudios de retención de contaminantes en sistemas acuosos simples.

5.3.1 Retención de arsénico (V).

La efectividad del lodo rojo en la retención de arsénico(V) en disoluciones acuosas fue estudiada mediante la realización de experimentos de adsorción y de experimentos de liberación o desorción del arsénico previamente adsorbido. Ambos procesos fueron estudiados utilizando procedimientos tipo *batch*.

5.3.1.1. Reactivos y disoluciones.

Todos los experimentos de adsorción de arsénico (V) fueron realizados con disoluciones preparadas por disolución de $AsO_4HNa_2 \cdot 7H_2O$ (Sigma Chemical Co, St. Louis, USA) en NaCl 0,1M (como electrolito de fondo para fijar la fuerza iónica), preparadas a su vez con agua MilliQ^{PLUS}. Todos los reactivos utilizados en la preparación de disoluciones fueron de calidad ACS-ISO o superior.

Las disoluciones empleadas en los experimentos de adsorción de As(V) fueron preparadas extemporáneamente por dilución de una disolución stock de As(V) con concentración 2 mM (para las concentraciones iniciales más bajas) o 10 mM en As(V). Los experimentos de desorción fueron realizados utilizando disoluciones acuosas de NaCl 0,1M como medio de liberación.

Todo el material utilizado, tanto en la preparación de las disoluciones como en los experimentos de adsorción y desorción de As(V), fue lavado previamente con ácido nítrico diluido, al menos durante 12 horas, y finalmente lavado con agua MilliQ^{PLUS}.

El lodo rojo utilizado en todos los experimentos de retención y liberación de As(V) fue lodo rojo seco al aire y con tamaño de partícula inferior a 0,250 mm.

5.3.1.2. Análisis de arsénico.

Todos los análisis de arsénico fueron realizados por espectrofotometría de absorción atómica con generación de hidruros (HGAAS), utilizando un espectrofotómetro Perkin-Elmer M2100 equipado con una unidad de generación de hidruros Perkin Elmer MHS-10 y con una lámpara de cátodo hueco Perkin-Elmer Lumina©. Para la calibración del aparato se emplearon disoluciones estándar de

arsénico(V) por dilución de una disolución comercial conteniendo 1000 mg/l As(V) (Panreac, Barcelona) con NaCl 0,1M o con agua MilliQ^{PLUS}.

La técnica consiste básicamente en hacer reaccionar un volumen determinado de la muestra o estándar en medio ácido con un reductor, que puede ser borohidruro de sodio ($NaBH_4$) o cloruro de estaño ($SnCl_2$); la arsina (AsH_3) generada se arrastra mediante una corriente de gas inerte (Ar de alta pureza) hasta una célula de cuarzo hueca que está situada en la llama de aire – acetileno del espectrofotómetro de absorción atómica, y que se encuentra alineada con el haz de luz de la lámpara de cátodo hueco, de tal forma que éste atraviesa el interior de la célula longitudinalmente. La arsina se descompone, consecuencia de la elevada temperatura aplicada a la célula, obteniéndose arsénico elemental. Se mide entonces la absorbancia y, por comparación con los valores de absorbancia obtenidos para una serie de disoluciones estándar, se cuantifica la concentración de arsénico en la muestra. Esta técnica es la más frecuentemente utilizada para la determinación de arsénico en disoluciones acuosas por su elevada sensibilidad (en el rango de los ng/l) y pocos efectos de matriz, puesto que el As se separa de ésta antes de su cuantificación.

En este estudio la arsina fue generada por reacción de las muestras acidificadas con HCl 1,5% (v/v) con $NaBH_4$ 3%/NaOH 1%. El tiempo de adición de agente reductor fue determinado, en el modo continuo del espectrofotómetro, como el tiempo necesario para que la absorbancia alcanzase su valor máximo, estableciéndose un tiempo de adición de reactivo de 10 segundos. El tiempo de integración del pico de absorbancia generado fue de 15 segundos. La longitud de onda utilizada para las determinaciones fue 193,7 nm. En estas condiciones el límite de detección calculado fue de 2 μg/l As.

5.3.1.3. Adsorción de arsénico(V).

5.3.1.3.1 Cinética de adsorción de As(V).

El estudio cinético de la adsorción de As(V) por lodo rojo fue estudiado utilizando dos tipos de experimentos. En el primer tipo se incluyen experimentos dirigidos al establecimiento del tiempo de equilibrio para la adsorción de As(V), para lo cual el período estudiado se prolongó hasta las 168 horas (1 semana), utilizándose únicamente procedimientos de tipo *batch*. El segundo tipo de experimentos se engloban en lo que se podría denominar *"experimentos de cinética rápida"*, puesto que el objeto de estudio de estos experimentos son los procesos cinéticos para períodos de reacción

cortos; utilizándose para ello una combinación de procedimientos de tipo *batch* y de procedimientos de relajación de salto de presión.

5.3.1.3.1.1. Tiempo de equilibrio (cinética de adsorción).

El efecto del tiempo de equilibrio en la adsorción de As(V) fue estudiado para tres concentraciones iniciales de As(V): 0,02, 0,2 y 2 mM As(V), para lo cual una serie de tubos de centrífuga de polipropileno conteniendo 500 mg de lodo rojo se pusieron en contacto con 25 ml de disolución de NaCl 0,1M conteniendo As(V). Las suspensiones fueron agitadas en un agitador rotatorio, a 20 ± 2 ºC, con tiempos de reacción comprendidos entre 10 minutos y 168 horas. Los tubos fueron cubiertos para prevenir algún proceso fotocatalítico debido al Fe o al Ti del lodo rojo. El pH de las suspensiones no fue ajustado con la finalidad de mantener las condiciones naturales del lodo rojo inalteradas. Después del período de agitación correspondiente, las suspensiones fueron centrifugadas (2800 g, 15 minutos), el pH fue medido y se filtraron los sobrenadantes (Whatman 40). El filtrado se conservó en botes de polipropileno a 4 ºC hasta el análisis de arsénico (HGAAS), que fue realizado en las 24 horas siguientes a los experimentos. Paralelamente, a una serie de tubos conteniendo las disoluciones de As(V), pero no lodo rojo, se les aplicó el mismo procedimiento con la finalidad de detectar perdidas por precipitación o adsorción por el material o los filtros.

5.3.1.3.1.2. Experimentos de cinética rápida.

Los estudios de la cinética rápida de adsorción de As(V) por lodo rojo fueron realizados utilizando dos tipos de procedimientos: (i) procedimientos tipo *batch* y (ii) procedimientos de relajación de salto de presión.

5.3.1.3.1.2.1. Experimentos de cinética rápida tipo “batch”.

Se realizaron una serie de experimentos tipo *batch* pero con algunas modificaciones al procedimiento experimental descrito anteriormente. En una serie de tubos de ensayo de vidrio Pyrex™, con tapón roscado de Teflón®, se pesaron 500 mg de lodo rojo, añadiéndose a cada uno de ellos 25 ml de disolución de As(V), en NaCl 0,1M, con concentración inicial 0,02 y 0,2mM As(V). Las suspensiones fueron agitadas manualmente para tiempos de reacción comprendidos entre aproximadamente 30 segundos y 7 minutos. Trascurrido el período de agitación correspondiente, las suspensiones fueron transferidas a jeringas de polipropileno y filtradas utilizando

unidades de filtración Millipore Millex-GS 0,22 μm de un solo uso. El tiempo de contacto entre el lodo rojo y el As(V) fue medido desde el inicio de la adición de la disolución de As(V) en el tubo hasta el final de la filtración. En el filtrado se midió el pH y se determinó la concentración de arsénico (HGAAS).

5.3.1.3.1.2.2. Evaluación cinética utilizando métodos de relajación de salto de presión.

La cinética de las reacciones químicas superficiales puede ser extremadamente rápida, ocurriendo en milisegundos. La evaluación cinética utilizando métodos cinéticos convencionales, como los descritos en los apartados anteriores, es importante para el estudio de las reacciones controladas por procesos de transporte y de difusión, y para determinar las leyes de velocidad aparente. Estos métodos convencionales son los utilizados generalmente en la ciencia del suelo; sin embargo, la determinación de las velocidades de reacción entre el suelo, o sus constituyentes, y algunas especies químicas puede ser complicada y tediosa, puesto que en ocasiones estas reacciones pueden completarse de manera inmediata tras la mezcla de adsorbente y adsorbato (Bernasconi, 1976, 1986). Las reacciones entre algunos metales y los constituyentes del suelo frecuentemente se ajustan a esas características cinéticas. Los ensayos previos realizados en este trabajo sugirieron que la reacción entre el lodo rojo y el arsénico(V) se encuadraba en este tipo de cinéticas rápidas, por lo que el estudio de los procesos cinéticos rápidos nos proporciona información valiosa acerca de los mismos.

Existen una serie de técnicas que permiten el estudio de reacciones con $t_{1/2}$ <10-20 segundos, si bien estas técnicas son mucho más complejas que las convencionales. Estas técnicas, aunque muy utilizadas para el estudio de reacciones bioquímicas, no son familiares para gran parte de los investigadores de la ciencia del suelo. Probablemente debido a la falta de conocimiento de estas técnicas, a la complejidad del equipamiento necesario y a la ausencia, hasta hace poco, de equipos comerciales, su utilización no es frecuente en esta disciplina. Solo recientemente, con la excepción de una serie de estudios japoneses de la década de los años 80, estas técnicas han comenzado a ser utilizadas para estudiar la cinética de las reacciones químicas superficiales (Grossl *et al*., 1997). Entre las técnicas de evaluación cinética que pueden ser utilizadas para medir reacciones rápidas, probablemente la que más interés ha despertado en ciencia del suelo es la técnica de salto de presión (*p-jump*). Esta técnica se engloba en los denominados *métodos cinéticos de relajación* (Eigen y DeMaeyer, 1963). En estos métodos, el equilibrio de una mezcla que reacciona se perturba mediante una alteración rápida de

algún factor externo, como la presión, la temperatura o un campo eléctrico. Entonces, se puede obtener la información cinética de la reacción midiendo el "tiempo de relajación" de la aproximación al nuevo equilibrio. Generalmente, la perturbación aplicada es tan pequeña que las medidas se realizan próximas al estado de equilibrio durante todo el período de relajación. Por consiguiente, los cambios de concentración en el sistema son pequeños, por lo que se debe utilizar un parámetro de detección extremadamente sensible, como la conductividad eléctrica (Bernasconi, 1986). Debido a la pequeña perturbación aplicada, todas las expresiones de velocidad se reducen a ecuaciones de primer orden. Por lo tanto, las ecuaciones de velocidad se linealizan, lo cual permite elucidar de manera simplificada mecanismos de reacción complicados (Bernasconi, 1986).

La técnica de salto de presión presenta varias ventajas con respecto a la técnica de salto de temperatura (Knoche y Wiese, 1976). Así, las disoluciones que contienen compuestos bioquímicos que pueden ser alterados por la temperatura pueden estudiarse fácilmente utilizando el método de salto de presión. Una ventaja adicional es que las medidas de salto de presión pueden repetirse más rápidamente que en el caso del salto de temperatura, puesto que en estos últimos la temperatura de la disolución debe retornar a su valor inicial antes de que se pueda repetir el experimento (este proceso puede llevar más de 5 minutos), mientras que las medidas de salto de presión se pueden repetir a intervalos de aproximadamente medio minuto. Una tercera ventaja del salto de presión es que se pueden observar tiempos de relajación más largos. Sin embargo, las técnicas de salto de presión también presentan algún inconveniente, así la mayoría de las reacciones químicas son menos sensibles a los cambios de presión que a los de temperatura. Por lo tanto, se requiere un método de detección de alta sensibilidad, como la medida de la conductividad, para medir los tiempos de relajación en el caso de utilizar el salto de presión. Los métodos conductimétricos son sensibles, pero es fundamental que las disoluciones estudiadas presenten una capacidad tampón y una fuerza iónica apropiadas.

Para comprender los procedimientos utilizados en este estudio y los resultados proporcionados por ellos se hace necesario realizar una breve descripción del fundamento teórico de la técnica. Una descripción más profunda del fundamento teórico de la técnica se puede encontrar en Bernasconi (1976) y Sparks (1989).

Teoría de relajación química

Como se ha mencionado anteriormente, uno de los aspectos más sobresalientes de las técnicas de relajación es que, debido a las pequeñas perturbaciones inducidas, todas las ecuaciones de velocidad se reducen a reacciones de primer orden (Bernasconi, 1976).

Considérese un equilibrio químico tal que:

$$A + B \xleftrightarrow{k_1;k_{-1}} Y$$

Donde k_1 y k_{-1} son las constantes de la reacción directa e inversa, respectivamente.

El estado de equilibrio se puede alterar consecuencia de la adición de más producto, o por dilución, o por alteraciones en la temperatura o la presión, tras lo cual el sistema se reajustara a las nuevas condiciones. Este proceso de reajuste se traduce en un cambio en la concentración de alguna o de todas las especies. La velocidad de ajuste a las nuevas condiciones de equilibrio, o la velocidad de *relajación química*, viene determinada por la velocidad de las reacciones que originaron el equilibrio. Midiendo la velocidad de relajación, se puede obtener información que permite la determinación de k_1 y k_{-1}.

Considérese la ecuación general de velocidad del proceso:

$$-dc_A / dt = -dc_B / dt = dc_Y / dt = k_1 c_A c_B - k_{-1} c_Y \qquad [5.1]$$

La cual describe el comportamiento cinético del sistema para cualquier condición y donde c_A, c_B y c_Y se refieren a las concentraciones de los reactivos A y B y de producto Y. En el equilibrio, la ecuación 5.1 se puede expresar como:

$$-dc_A / dt = k_1 \bar{c}_A \bar{c}_B - k_{-1} \bar{c}_Y = 0 \qquad [5.2]$$

La barra sobre los símbolos de concentración indica concentraciones de equilibrio. Aplicando la ley de acción de masas:

$$\bar{c}_Y / (\bar{c}_A \bar{c}_B) = k_1 / k_{-1} = K_{eq} \qquad [5.3]$$

En un experimento de relajación el sistema relaja desde un estado de equilibrio inicial a un estado de equilibrio final, por lo tanto se pueden proponer los símbolos siguientes:

$\bar{c}_A^i, \bar{c}_B^i, \bar{c}_Y^i$: concentración de equilibrio a la presión inicial P_i.

$k_1^i, k_{-1}^i, K_{eq}^i = k_1^i / k_{-1}^i$: constantes de equilibrio y de velocidad a P_i.

$\bar{c}_A^f, \bar{c}_B^f, \bar{c}_Y^f$: concentración de equilibrio a la presión final $P_f = P_i + \Delta P$.

$k_1^f, k_{-1}^f, K_{eq}^f = k_1^{fi} / k_{-1}^f$: constantes de equilibrio y de velocidad a $P_f = P_i + \Delta P$.

En términos de esos símbolos, la ecuación 5.2 puede expresarse como:

$$-dc_A / dt = (k_1^i \bar{c}_A^i)\bar{c}_B^i - k_{-1}^i \bar{c}_Y^i = 0 \qquad [5.4]$$

o

$$dc_A / dt = (k_1^f \bar{c}_A^f)\bar{c}_B^f - k_{-1}^f \bar{c}_Y^f = 0 \qquad [5.5]$$

La ecuación 5.4 describe el estado de la reacción antes del salto de presión, mientras que la ecuación 5.5 explica la reacción tras la relajación química.

Se asume que el salto de presión es instantáneo y que las concentraciones inmediatamente después al salto de presión o antes de que comience la relajación son las que se refieren al estado de equilibrio inicial (antes del salto de presión). Sin embargo, la presión es P_f y las constantes de velocidad son k_1^f y k_{-1}^f. La ecuación de velocidad se expresa (Bernasconi, 1976):

$$-dc_A / dt = (k_1^f \bar{c}_A^i)\bar{c}_B^i - k_{-1}^f \bar{c}_Y^i \qquad [5.6]$$

Para $K_{eq}^f \neq K_{eq}^i$, que es generalmente el caso, $dc_A/dt \neq 0$ en la ecuación anterior.

Después de un período de tiempo, se produce la relajación y las concentraciones de *A*, *B* e *Y* se aproximan a sus concentraciones de equilibrio finales respectivas. Por lo tanto, la ecuación 5.6 es un caso especial de la ecuación general:

$$-dc_A / dt = k_1^f c_A c_B - k_{-1}^f c_Y \qquad [5.7]$$

Esta ecuación se refiere a un estado donde se ha producido la relajación pero no se ha completado.

Formalmente, se puede expresar las concentraciones dependientes del tiempo c_A, c_B y c_Y en términos de sus valores de equilibrio y sus desviaciones, dependientes del tiempo, de ese estado de equilibrio:

$$c_A = \bar{c}_A^f + \Delta c_A \quad [5.8]$$

$$c_B = \bar{c}_B^f + \Delta c_B \quad [5.9]$$

$$c_Y = \bar{c}_Y^f + \Delta c_Y \quad [5.10]$$

De acuerdo con el principio de balance de masas y sustituyendo, se obtiene que:

$\Delta c_A = \Delta c_B = -\Delta c_Y = x$

La ecuación 5.7 puede expresarse en términos de x, conduciendo a una ecuación con un término cuadrático de x que puede simplificarse considerando únicamente el caso de perturbaciones pequeñas del equilibrio. La eliminación de este término cuadrático se denomina la *linealización de la ecuación de velocidad* (Bernasconi, 1976), obteniéndose la ecuación:

$$dx/dt = -\left[k_1\left(\bar{c}_A + \bar{c}_B\right) + k_{-1}\right]x \quad [5.11]$$

La ecuación 5.11 puede escribirse de la forma:

$$dx/dt = -(1/\tau)x \quad [5.12]$$

Siendo

$$1/\tau = k_1\left(\bar{c}_A + \bar{c}_B\right) + k_{-1} \quad [5.13]$$

Las ecuaciones 5.11 y 5.12 son independientes del signo de x. El equilibrio original puede ser desplazado hacia la derecha o hacia la izquierda; la velocidad de aproximación al nuevo equilibrio es idéntica en ambos casos. Por tanto, la ecuación 5.12 se puede expresar de una manera más general para cualquiera de las especies implicadas como:

$$d(\Delta c_j)/dt = -(1/\tau)\Delta c_j \qquad [5.14]$$

Donde *j* se refiere a cualquiera de las especies reaccionantes *A*, *B* o *Y*. Para grandes perturbaciones esto no se cumple, el diferencial depende del signo de *x*.

Las ecuaciones 5.12 y 5.14 son ecuaciones de primer orden que resultan de linealizar un equilibrio de una sola etapa como el considerado. El símbolo τ es el tiempo de relajación del sistema. τ es el tiempo necesario para que la curva de relajación alcance un valor 1/e de su amplitud inicial. La integración de la ecuación 5.12 para x_0, x y t_0, t (o de la ecuación 5.14) conduce a las siguientes expresiones:

$$\ln(x/x_0) = -t/\tau \qquad [5.15]$$

$$\ln(\Delta c_j/\Delta c_j^0) = -t/\tau \qquad [5.16]$$

Donde:

$$\Delta c_j^0 = \bar{c}_j^i - \bar{c}_j^f \qquad [5.17]$$

El tiempo de relajación τ se corresponde con el tiempo necesario para que Δc_j disminuya por un factor *e* (base de logaritmos naturales, *e* = 2,718):

$$\Delta c_j = \Delta c_j^0/e = 0{,}368\,\Delta c_j^0$$

El inverso del tiempo de relajación τ^{-1} es análogo a la constante de velocidad calculada de acuerdo a la cinética de primer orden. Generalmente τ se determina mediante la ecuación 5.15, o en forma de $\log_{10}$ y reordenando:

$$\log x = \log x_0 - t/(2{,}303\tau) \qquad [5.18]$$

Por tanto, una gráfica de log *x* frente al tiempo debe ser una línea recta con una pendiente de $-1/2{,}303\tau$. La determinación de τ se realiza fácilmente, puesto que no es necesario conocer el punto cero real (t = 0) de la curva de relajación; es más, en los estudios de relajación se mide una propiedad física, como la absorbancia o la conductividad, en vez de las concentraciones de las especies. Con las reacciones de

primer orden no se necesita conocer la constante de proporcionalidad entre la propiedad física medida y la concentración de las respectivas especies. Esto es válido si una o todas las especies presentes en el sistema contribuyen a la propiedad física (Bernasconi, 1976). Otro aspecto importante de la relajación química que se debe mencionar es que las reacciones directas y las inversas contribuyen aditivamente a τ^{-1} (Bernasconi, 1976). Por lo tanto, es el más rápido de ambos procesos el que más contribuye al valor de τ^{-1}.

El recíproco del tiempo de relajación (τ^{-1}) y las constantes de velocidad de las reacciones directa e inversa (k_1 y k_{-1}, respectivamente) se pueden calcular utilizando la ecuación 5.3.12. Una representación de $1/\tau$ frente a las concentraciones de equilibrio de *A* y *B* debe ser una línea recta, de pendiente k_1 e intercepto k_{-1}, respectivamente.

Obtención de los datos cinéticos: la unidad de salto de presión

En el presente trabajo se realizó una evaluación cinética de la reacción entre el lodo rojo y oxianiones de As(V) utilizando la técnica de relajación de salto de presión. Los métodos de relajación de salto de presión (Knoche, 1974; Sparks, 1989) y su teoría (Bernasconi, 1976) han sido revisados en profundidad, no siendo este aspecto objeto de este trabajo. Para una discusión más profunda de la técnica se recomiendan las referencias anteriores. Los métodos de salto de presión se basan en el hecho de que el equilibrio químico depende de la presión, como se muestra en la siguiente expresión (Bernasconi, 1976):

$$\left(\frac{\partial \ln K_{eq}}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V}{RT} \qquad [5.19]$$

Donde ΔV es el cambio de volumen molar estándar de la reacción (litros), p es la presión (Mpa), R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta. Se puede proponer la siguiente expresión:

$$\frac{\Delta K_{eq}}{K_{eq}} = \frac{-\Delta V}{RT}\Delta p \qquad [5.20]$$

Lo que significa que una perturbación de la presión provocará un cambio en el estado de equilibrio del sistema. Para provocar el salto de presión, se puede utilizar un

aumento rápido o una disminución de la presión. Strehlow y Becker (1959) desarrollaron un aparato de salto de presión que incorporaba una célula conteniendo la disolución reaccionante y una célula de referencia en un autoclave. Las disoluciones de reacción y de referencia se presurizaban mediante aire comprimido a aproximadamente 6,1 Mpa, y se liberaba la presión mediante la perforación de un disco metálico fino que cerraba el autoclave.

Se han descrito y utilizado una serie de modificaciones del aparato original de salto de presión de Strehelow y Becker (1959). Entre éstas destaca una adaptación introducida por Knoche y Wiese (1974). El aparato de Knoche y Wiese (1974) ha sido utilizado por numerosos investigadores, y una modificación del mismo se encuentra comercializada. Esta versión comercializada es la utilizada en el presente trabajo. Mediante el aparato introducido por Knoche y Wiese (1974) se pueden medir tiempos de relajación $\geq$30 μs. Este aparato consiste en dos células de conductividad idénticas las cuales se montan dentro de un autoclave. Una de las células se llena con la disolución a estudiar mientras que la otra contiene una disolución con la misma conductividad eléctrica, pero sin experimentar relajación durante la escala de tiempo estudiada. Las células de conductividad y el potenciómetro crean un puente Wheatstone. La fuente de voltaje es un generador de 40 kHz. Además, se conectan en paralelo a las células dos condensadores regulables. La señal del puente se amplifica y produce una señal que se registra mediante un osciloscopio. La señal digitalizada se envía a un ordenador que evalúa los tiempos de relajación.

Para producir el salto de presión, el autoclave se cierra con un diafragma que rompe de manera espontánea a una presión de 13,1 MPa. Antes de la medida el puente se ajusta a una presión de 0,1 MPa. Se aumenta lentamente la presión en el autoclave, mediante el bombeo de agua utilizando una bomba mecánica manual, hasta que se rompe el diafragma. La presión disminuye a la presión ambiente de manera instantánea en aproximadamente 100 μs. La muestra equilibrada a la presión de 13,1 MPa relaja al nuevo equilibrio establecido a la presión ambiental. El pico de voltaje del condensador piezoeléctrico activa el osciloscopio, registrándose el evento de relajación como el cambio de voltaje asociado al retorno del puente a su estado original. En el monitor del osciloscopio se obtiene una gráfica que muestra como la disolución investigada alcanza el equilibrio a la presión ambiental de 0,1 MPa. Simultáneamente se digitaliza la señal y un ordenador calcula el tiempo de relajación y la amplitud del efecto de relajación. El aparato de Knoche y Wiese también permite el control de la temperatura del autoclave

con una precisión de ±0,1 ºC. Los detalles del circuito eléctrico, la digitalización de la señal y el procesamiento de datos se pueden encontrar en Knoche y Wiese (1974).

Las medidas de salto de presión pueden ser detectadas utilizando un sistema de detección óptica o de conductividad. Generalmente, se prefiere la detección conductimétrica, puesto que el desplazamiento del equilibrio tras el salto de presión es pequeño (Bernasconi, 1976). La detección conductimétrica ha sido el único método de detección utilizado en ciencia del suelo, debido a su alta sensibilidad y debido a que se estudian suspensiones, lo cual imposibilita la utilización de la detección óptica, y es el método de detección utilizado en este estudio. La conductancia específica σ de una disolución electrolítica viene dada por la expresión (Bernasconi, 1976):

$$\sigma = \frac{F}{1000}\sum c_j \left|z_j\right| u_j = \frac{F}{1000}\rho \sum m_j \left|z_j\right| u_j \qquad [5.21]$$

Donde F es la constante de Faraday, z_j es la valencia del ión j, c_j es la concentración molar del ión j, m_j es la concentración molal del ión j, u_j es su movilidad eléctrica ($cm^2V^{-1}s^{-1}$) y ρ es la densidad de la disolución.

Es mejor expresar la concentración en molalidad para separar los cambios en la concentración derivados del proceso de relajación química de los causados por cambios en el volumen o la densidad. Para pequeñas perturbaciones se puede proponer la siguiente expresión (Eigen y DeMaeyer, 1963):

$$\Delta\sigma = \frac{F}{1000}\left(\rho\sum\left|z_j\right| u_j \Delta m_j + \rho\sum\left|z_j\right| m_j \Delta u_j + \sum\left|z_j\right| m_j \left(u_j \Delta\rho\right)\right) \qquad [5.22]$$

El primer término de la parte derecha de la ecuación 5.22 indica relajación química, mientras que los demás términos se refieren a efectos físicos, como cambios en la movilidad iónica y en la densidad debido a los cambios de presión y temperatura. El efecto de la temperatura se puede eliminar utilizando una célula de referencia con una disolución que no experimenta relajación química y que muestre la misma dependencia conductividad – temperatura que la célula que contiene la muestra (Knoche y Wiese, 1974).

Procedimiento experimental

Los experimentos de salto de presión realizados para el sistema lodo rojo – As(V) fueron realizados utilizando una unidad de salto de presión comercial Dia-Log Co (Inrad Interactive Radiation, Inc. New Jersey, USA) equipada con un sistema de detección conductimétrico. En la figura 5.1 se muestra la unidad de salto de presión utilizada. La unidad permite la medida de tiempos de relajación de 50 μs – 100 s. El intervalo de conductividad es de 200 S/m a 0,05 S/m; el intervalo de temperatura es 273-343 K, y se puede utilizar un volumen de muestra de 0,5 ml o más. El funcionamiento del equipo es igual al del aparato de Knoche y Wiese (1974).

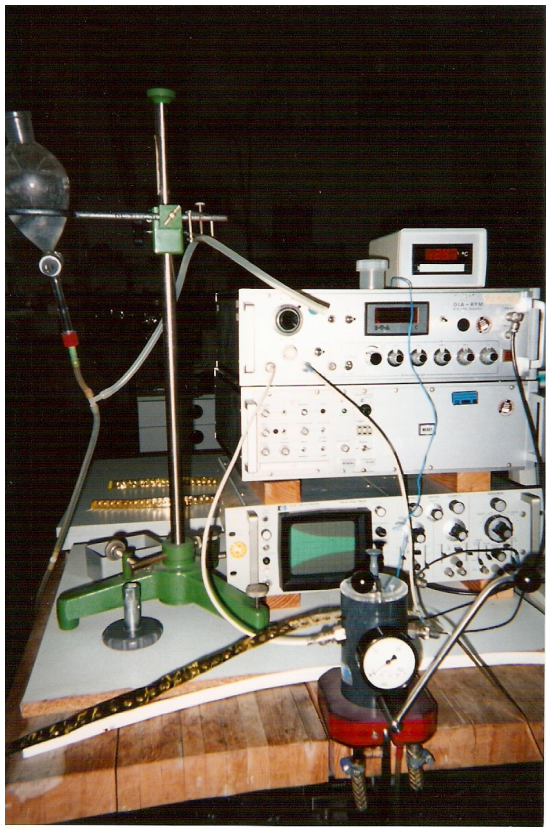


Figura 5.1 – Unidad de salto de presión (DiaLog Co, New Jersey) utilizada para los experimentos cinéticos de adsorción de As(V) sobre lodo rojo.

Los experimentos de salto de presión fueron realizados rellenando la célula de la unidad de salto de presión con una suspensión de lodo rojo equilibrada con el adsorbato, arsénico(V), a un valor determinado de pH. Por lo tanto, se prepararon suspensiones de lodo rojo en disolución electrolítica conteniendo As(V), en forma de AsO_4HNa_2 $7H_2O$. Para minimizar los efectos causados por la presencia de altas concentraciones de sales

que podrían ser liberadas por el lodo rojo, enmascarando las variaciones en la conductividad eléctrica, se utilizó lodo rojo lavado. Tras la realización de una serie de ensayos previos dirigidos a optimizar la unidad de salto de presión, fijar la escala del osciloscopio (para visualizar adecuadamente el evento de relajación) y al establecimiento de las condiciones de pH, fuerza iónica y dosis de arsénico adecuadas, se prepararon una serie de suspensiones constituidas por 1 g de lodo rojo en 100 ml de disolución de $NaNO_3$ 0,01M (como electrolito inerte) conteniendo As(V) con concentración10^{-4} M. Se ajustó el pH de las suspensiones resultantes (10 g/l LR; I = 0,01M; [As(V)] = 10^{-4} M) a pH 6,5 ± 0,2 con ácido nítrico diluido, tras lo cual fueron equilibradas por agitación durante 24 horas a temperatura ambiente. Trascurrido este período se tomó una alícuota de las suspensiones equilibradas para la realización de los experimentos de salto de presión.

Se rellenó la célula de la muestra con la suspensión de lodo rojo y la célula de referencia con la disolución electrolítica de igual resistencia que la muestra. Se ajustó la temperatura de la unidad a 298,2 ± 1 K. Se selló el autoclave con la cinta de latón, preparada para romper a una presión aproximada de 13,1 MPa. Se ajustó el osciloscopio a 0,2 seg/división y 0,2 mV/división. Se aumentó la presión en el autoclave mediante el bombeo de agua hasta que se produjo la ruptura de la membrana; tras lo cual la presión disminuyó inmediatamente a las condiciones ambientales y en el osciloscopio se registró la señal. Los datos fueron computados y el tiempo de relajación calculado. La información fue representada gráficamente como la amplitud relativa de la relajación en función del tiempo en segundos. El experimento de salto de presión fue repetido numerosas ocasiones para evaluar la reproducibilidad del mismo.

El experimento fue realizado para el sistema conteniendo 10^{-4} M As(V), pero disminuyendo la temperatura a 288 K (15 ºC) para evaluar los efectos de la temperatura sobre la reacción de adsorción.

5.3.1.3.4. Efecto del pH.

El estudio del efecto del pH en la adsorción de As(V) se estudió utilizando series de tubos de centrífuga de polipropileno conteniendo 500 mg de lodo rojo y 25 ml de NaCl 0,1M con dos concentraciones iniciales de As(V): 0,02 y 0,2 mM As(V). Las disoluciones de arsénico fueron preparadas con agua MilliQ^{PLUS} libre de CO_2 (hervida y burbujeada con N_2). Previamente al contacto con el lodo rojo se ajustó el pH de las disoluciones de NaCl en el intervalo de pH 4-12, se dejaron en reposo una noche y al

día siguiente se reajustó el pH de las mismas al valor deseado, justamente antes de su adición al lodo rojo. Una vez preparadas las suspensiones, se ajustó el pH de las mismas en el intervalo de pH 4 – 12, en atmósfera de N_2, mediante la adición de HCl 1M o NaOH 1M. Con anterioridad, fueron realizados ensayos previos de ajuste y control del pH de suspensiones idénticas para el período de reacción deseado, utilizando un valorador Metrohm 702SM Titrino (Metrohm AG, Herisau, Switzerland). Estos experimentos permitieron establecer un período de reacción tal que la variación del pH fuese de ±0,2 unidades, con una adición moderada de ácido o de base, de tal forma que las propiedades electrolíticas del sistema y la relación sólido:líquido se vieran mínimamente alteradas.

Una vez ajustado el pH al valor deseado, las suspensiones fueron agitadas en un agitador rotatorio a 20 ± 2 ºC durante 60 minutos. Después, las suspensiones fueron centrifugadas (2800 g, 15 minutos), el pH medido y el sobrenadante filtrado (Whatman 40). En el filtrado se analizó As (HGAAS) y también Fe, Al, Si y Ca (AAS). Simultáneamente, se prepararon una serie de sistemas idénticos, pero en ausencia de lodo rojo, con la finalidad de detectar pérdidas de As por precipitación o adsorción por el material experimental (blancos experimentales).

El período de reacción en estos experimentos fue elegido como un compromiso entre tres objetivos: (i) mantener constante el pH durante el período de reacción sin añadir grandes cantidades de ácido o de base, lo cual afectaría a la fuerza iónica de las suspensiones, (ii) evitar la disolución excesiva de los componentes del lodo rojo, que tiende a neutralizar el ácido o la base añadida y (iii) alcanzar un estado próximo al equilibrio.

5.3.1.3.5. Efecto de la fuerza iónica.

Para estudiar el efecto de la fuerza iónica en la adsorción de As(V) se prepararon suspensiones de lodo rojo en NaCl con concentración 0,01M; 0,1M y 1M NaCl, respectivamente; para lo cual a una serie de tubos de centrífuga de polipropileno conteniendo 500 mg de lodo rojo libre de sales (obtenido por lavado con agua desionizada) se añadieron 25 ml de la disolución electrolítica correspondiente, con concentración de As(V) = 0,02 mM As(V). El pH de las suspensiones fue ajustado en el intervalo de pH 4 – 12 de la misma manera que en el estudio del efecto del pH. Después de 60 minutos de agitación a 20 ± 2 ºC, las suspensiones fueron centrifugadas (2800 g,

15 minutos), el pH medido y el sobrenadante filtrado (Whatman 40). Se determinó la concentración de As en el filtrado (HGAAS).

5.3.1.3.6. Isoterma de adsorción.

La isoterma de adsorción, es decir, el efecto de la concentración de As(V), fue estudiada para dos valores de pH: pH 6 y pH 9. La isoterma de adsorción se realizó manteniendo constante la relación sólido:líquido (método de relación sólido:líquido constante) a 1:50 (500 mg LR : 25 ml NaCl 0,1M) y variando la concentración inicial de As(V) de la suspensión. Aunque la US EPA (1992) recomienda como método de rutina las isotermas de relación sólido:líquido variable o ECI (*Environmentally Conservative Isotherm*) por proporcionar estimaciones de la adsorción que se pueden considerar más conservadoras (predicciones de la adsorción más bajas), este tipo de isotermas pueden presentar serias limitaciones en los casos en que (1) el adsorbente presente una afinidad por el soluto relativamente alta y (2) la concentración inicial de soluto sea relativamente baja. Previsiblemente, se cumplirá el punto (1) para el lodo rojo, y debido a la elevada toxicidad de los compuestos estudiados, incluso a concentraciones muy bajas, es especialmente importante conocer el comportamiento de adsorción para bajas concentraciones iniciales. En concreto, las isotermas ECI mostraron poca aplicabilidad para estudiar la adsorción de As(V) por diferentes materiales debido a la generación de una "zona inaccesible", sin datos experimentales, comprendida entre el origen de la isoterma y la concentración inicial de As(V) más baja. La regresión de los datos obtenidos conllevó grandes errores al aplicar las ecuaciones descriptivas de las isotermas obtenidas (USEPA, 1992). Por estas razones la isoterma para la adsorción de As(V) fue generada utilizando un método de relación constante. Las concentraciones iniciales de As(V) empleadas fueron 0,002; 0,006; 0,01; 0,02; 0,1; 0,5 y 1 mM As(V). Como electrolito de fondo se utilizó NaCl 0,1M. Las suspensiones fueron agitadas en un agitador rotatorio durante 4 horas a una temperatura de 20 ± 2 ºC. El tiempo para el equilibrio fue seleccionado (a partir de los experimentos cinéticos) como el mínimo tiempo necesario para que la variación en la concentración de As(V) en la disolución sea inferior al 5% por intervalo de 24 horas (USEPA, 1992). Para la isoterma de adsorción a pH 6, el pH de las suspensiones fue ajustado empleando HCl 0,1M. Una vez trascurrido el período de reacción, las suspensiones fueron centrifugadas (2800 g, 15 min), el pH medido y el sobrenadante filtrado (Whatman 40). Se analizó As en el filtrado (HGAAS).

Se realizaron también dos experimentos dirigidos respectivamente a: (i) detectar procesos de precipitación en las condiciones experimentales y (ii) detectar pérdidas de As(V) debido a la adsorción en el material instrumental o los recipientes, o por otras causas. En el primer experimento, se agitaron 500 mg de lodo rojo con NaCl 0,1M durante 24 horas, la suspensión fue centrifugada y el sobrenadante filtrado (Millipore 0,22 μm). Al extracto de lodo rojo obtenido se le añadió As(V) de tal forma que la concentración resultante de As(V) fue de 0,02 y 10 mM As(V). Tras 4 horas de reacción a 20 ± 2 ºC se determinó la concentración de As (HGAAS). No se detectaron pérdidas de As en las disoluciones (0,021 mM y 9,98 mM As medidos, respectivamente). En el segundo experimento, se realizó un experimento paralelo idéntico a la isoterma de adsorción, pero en ausencia de lodo rojo. La concentración de As(V) determinada experimentalmente fue considerada como la concentración inicial de As(V) en la isoterma de adsorción.

5.3.1.3.7. Influencia del tamaño de partícula: isoterma de la fracción arcilla.

Con la finalidad de conocer si la fracción arcilla (<0,002 mm) es la fracción del lodo rojo más *activa* para la adsorción de As(V) se realizó un experimento de adsorción de As(V) consistente en el estudio de la isoterma de adsorción para esta fracción.

La fracción arcilla se obtuvo por sedimentación durante 8 horas de una suspensión de lodo rojo en agua desionizada, tomándose con pipeta un volumen determinado de la suspensión lodo rojo – agua, de manera análoga al método de la pipeta utilizado para la determinación de la distribución del tamaño de partícula. El método de dispersión empleado fue la dispersión mecánica por agitación simple durante 48 horas en agitador rotatorio. Las suspensiones fueron transferidas a una serie de probetas de 1 litro de capacidad, tomando mediante pipeta sumergida 10 cm un volumen de 20 ml tras 8 horas de sedimentación. A continuación, 10 ml de las suspensiones muestreadas fueron transferidos a una serie de tubos de centrífuga de polipropileno, añadiéndose a cada uno de los tubos otros 10 ml de disolución de NaCl 0,2M conteniendo As(V), de tal forma que la concentración inicial de As(V) en las suspensiones resultantes fue de 0,005; 0,01; 0,025; 0,05; 0,1; 0,25 y 0,5 M As(V) y la fuerza iónica de 0,1M NaCl. La densidad de las suspensiones de arcilla obtenidas fue de 2,5 g/l. Los 10 ml de suspensión restantes se utilizaron para la determinación, por secado a 105 ºC, de la cantidad de sólidos presentes en la suspensión. Las suspensiones fueron agitadas durante 4 horas a 20 ± 2 ºC en un agitador rotatorio. El pH no fue

ajustado. Trascurrido el período de agitación, las suspensiones fueron centrifugadas (18000 g, 20 min) y el sobrenadante filtrado utilizando unidades de filtración Millipore Swinnex VM 0,05 μm acoplados a una jeringa desechable de polipropileno. En los filtrados se determinó la concentración de As (HGAAS).

5.3.1.3.8. Efecto del fósforo en la adsorción de As(V).

El efecto del fósforo en la adsorción de As(V) por lodo rojo fue estudiado en sistemas binarios As/P. Las disoluciones de P fueron preparadas por disolución de $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ en NaCl 0,1M. En una serie de tubos de centrífuga de polipropileno se añadieron 25 ml de disolución de NaCl 0,1M conteniendo 0,02 mM As(V) y 0,02 mM o 0,2 mM P a 500 mg de lodo rojo. Las suspensiones fueron agitadas durante 4 horas. El pH no fue ajustado (pH ~9) y se mantuvo constante la concentración de electrolito (NaCl 0,1M). A continuación, las suspensiones fueron centrifugadas y los sobrenadantes filtrados (Whatman 40). Se analizó As y P en el filtrado. El fósforo fue determinado colorimétricamente por el método del fosfomolibdato reducido (λ = 882 nm), con adición de $NaHSO_3$ para evitar la interferencia del As(V) en la determinación de P (Kuo, 1996).

5.3.1.3.9. Mecanismos de adsorción: propiedades superficiales y adsorción de arsénico.

El estudio de la influencia en las propiedades superficiales de la superficie cargada de un sólido tras la reacción con un ión aporta importante información acerca de las propiedades superficiales del sólido y de los mecanismos implicados en la retención del ión. La combinación de diversos métodos experimentales utilizados en combinación nos permite establecer, con ciertas garantías, cuales son esos mecanismos. Para el estudio de los mecanismos de adsorción implicados en la retención de As(V) por lodo rojo las técnicas experimentales utilizadas fueron una combinación de métodos indirectos y directos. Entre los primeros se incluyen los experimentos electrocinéticos y los métodos potenciométricos, además del estudio de la interacción entre fuerza iónica y pH, y los métodos de extracción selectiva secuencial. En el segundo grupo se incluyen los métodos espectroscópicos (ATR – FTIR, EXAFS) y de microscopía SEM – EDX. En este apartado se describen los métodos incluidos en el primer grupo.

Son numerosos los trabajos de investigación que utilizan una combinación de técnicas potenciométricas y electrocinéticas para describir la adsorción de aniones y cationes por las superficies de óxidos y arcillas, aportando información esencial para el

conocimiento de los mecanismos implicados y para el desarrollo de modelos adecuados (Atun e Hisarli, 2000; Avena *et al*., 2003; Hlavay y Polyák, 2005).

El estudio de las propiedades superficiales del adsorbente y del efecto de los iones adsorbidos sobre éstas se entiende si se tiene presente que las reacciones implicadas en el proceso tienen lugar entre iones y superficies cargadas y que se diferencian de las reacciones de intercambio iónico en que existe una gran afinidad química entre el adsorbente y el adsorbato. Como resultado de la reacción, se ven modificadas la carga y el potencial superficial de la superficie. Esos cambios en la carga y en el potencial de la superficie son aspectos clave para entender la reacción (Barrow, 1987, 1998).

La carga superficial neta de la superficie de los óxidos viene establecida por las reacciones de transferencia de protones y la complejación superficial (adsorción específica) de iones metálicos y ligandos. Esta carga puede ser determinada de las correspondientes curvas de valoración ácido-base y de la medida de la magnitud de la adsorción de los iones adsorbidos específicamente. Los aniones adsorbidos específicamente disminuyen el pH del punto cero de carga (pH_{pzc}) o el punto isoeléctrico (pH_{iso}) pero aumentan el pH de la condición protónica cero (pznpc). Inversamente, los cationes adsorbidos específicamente aumentan el pH_{pzc} o el punto isoeléctrico y disminuyen el pznpc. La adición de un ligando, a pH constante, incrementará la protonación superficial mientras que la adición de un ión metálico disminuirá la protonación superficial (Stumm y Morgan, 1996).

5.3.1.3.9.1. Experimentos electrocinéticos en presencia de As(V).

Los experimentos electrocinéticos en presencia de As(V) fueron realizados empleando el mismo procedimiento que para la determinación del pH del punto isoeléctrico, es decir, en suspensiones de lodo rojo (2 mg) en NaCl 0,1M (20 ml), con la salvedad de que en este caso las suspensiones fueron equilibradas durante 1 hora con una concentración inicial de As(V) = 100 μM para un intervalo de pH comprendido entre 4 y 10. Tras el período de equilibrio se midió la movilidad electroforética de las suspensiones diluídas utilizando un aparato microelectroforético Malvern Zetasizer 3000HS y se calculó el potencial ζ utilizando la aproximación de Smoluchowski.

5.3.1.3.9.2. Valoraciones potenciométricas en presencia de As(V).

La carga superficial del lodo rojo en presencia de arsénico(V) fue estudiada mediante valoraciones potenciométricas ácido-base de suspensiones de lodo rojo (1 g/l) en NaCl 0,1M. El procedimiento utilizado fue idéntico al descrito en el apartado 2.4.4.1, con la salvedad de que las valoraciones fueron realizadas en suspensiones conteniendo arsénico (V) con concentración 0,2, 1 o 10 mM, respectivamente. El arsénico fue disuelto en el electrolito (NaCl 0,1M) y por tanto añadido al lodo rojo al mismo tiempo que éste. El sistema fue equilibrado en atmósfera de N_2 durante 24 horas tras lo cual se inició la valoración. Para cada concentración de As(V) fueron preparados dos sistemas idénticos, uno para la valoración ácida (HCl 0,1M) y otro para la valoración básica (NaOH 0,1M).

5.3.1.3.10. Estructuras de enlace lodo rojo- arsénico.

Las estructuras de enlace del As(V) con el lodo rojo fueron estudiadas utilizando un método de extracción selectiva secuencial y análisis EDX de muestras de lodo rojo conteniendo diferentes concentraciones de As(V) adsorbido.

5.3.1.3.10.1. Estudios EDX.

Con la finalidad de aportar datos sobre la distribución superficial del arsénico(V) adsorbido en el lodo rojo se realizaron estudios de microscopia SEM de muestras de lodo rojo conteniendo As(V) utilizando un microscopio electrónico LEO – 435VP con microanálisis EDX. Las muestras de lodo rojo estudiadas fueron preparadas por reacción de lodo rojo con una disolución conteniendo As(V) a una concentración 10 mM en NaCl 0,1M, lo que supone una máxima ocupación superficial en el lodo rojo ($\geq$ 1,8 $\mu mol/m^2$).

5.3.1.3.10.3. Procedimientos extractivos.

Los métodos extractivos utilizan disoluciones para extraer selectivamente las formas de un elemento que se encuentra asociado a un sólido. Las diferentes disoluciones extractivas presentan una fuerza extractiva que es también diferente. Esta propiedad puede ser utilizada para evaluar las estructuras de enlace en función de la fuerza de extracción que es necesario aplicar para extraer selectivamente esa forma en concreto. Aunque esta aplicación de los métodos extractivos no es la más frecuente, y por sí misma no es concluyente, aporta información importante sobre las estructuras de enlace entre el adsorbato y el adsorbente. Así, Sun y Doner (1996) utilizaron métodos

de extracción selectiva secuencial para evaluar las fracciones de arsénico adsorbidas con diferente fuerza de enlace en goethita.

El procedimiento de extracción secuencial utilizado fue el propuesto por Sun y Doner (1996). Para ello, previamente se hizo reaccionar lodo rojo con una serie de disoluciones de As(V), preparadas por disolución de la sal sódica de As(V) en NaCl 0,1M, con concentraciones iniciales de As(V) de 0,02; 0,1; 0,2 y 1 mM As(V). La relación sólido:líquido de estas suspensiones fue 1:50 y fueron agitadas durante 24 horas, tras lo cual las suspensiones fueron centrifugadas para separar el lodo rojo de la disolución de equilibrio. El pH de las suspensiones no fue ajustado (pH ~9). El sobrenadante fue filtrado y guardado a 4 ºC para la determinación de As (HGAAS), lo cual permitió el cálculo de la concentración de arsénico en el lodo rojo por diferencia entre la concentración inicial de As(V) y la respectiva concentración de equilibrio. Las muestras de lodo rojo conteniendo As(V) fueron secadas al aire a temperatura ambiente y alamcenadas durante aproximadamente 1 mes. De esta forma se obtuvieron muestras de lodo rojo con concentraciones de arsénico comprendidas entre 0,93 y 28,72 mmol As/kg.

Las muestras de lodo rojo así obtenidas fueron extraídas de manera secuencial con KCl 0,25M, NaOH 0,1M y NaOH 1M a 70 ºC (Sun y Doner, 1996). La relación lodo rojo:disolución extractiva utilizada fue de 1:200. El procedimiento de extracción consistió en la agitación continua de las suspensiones durante 2 horas, tras lo cual fueron centrifugadas y los sobrenadantes filtrados (Whatman 40). En los filtrados se determinó la concentración de arsénico (HGAAS).

5.3.1.3.11. Distribución de As adsorbido en el lodo rojo mediante procedimientos de extracción selectiva secuencial.

Los métodos de extracción selectiva secuencial han sido utilizados ampliamente para evaluar la distribución de arsénico (Lombi *et al*., 1999, 2000; Cappuyns *et al*., 2002) entre las diferentes fracciones geoquímicas de suelos y sedimentos.

Debido al comportamiento aniónico del arsénico, se recomiendan procedimientos de extracción secuencial diferentes que para los metales pesados. Así, muchos protocolos de extracción de arsénico se basan en esquemas de extracción secuencial originalmente desarrollados para el fósforo, debido al similar comportamiento de ambos elementos en los suelos, como por ejemplo el esquema de Cappuyns *et al*. (2002).

Para estudiar la distribución del As(V) adsorbido por el lodo rojo se utilizó el protocolo de extracción secuencial propuesto por Lombi *et al*. (1999) (Tabla 5.1). Para este estudio, en una serie de tubos de centrifuga, se equilibraron una serie de muestras de lodo rojo con disoluciones acuosas de As(V) en NaCl 0,1M de concentración en As(V) creciente. Las concentraciones de As(V) (como Na_2HAsO_4) utilizadas fueron 0,02, 0,1, 0,2, 0,5 y 1 mM As(V), lo que supone una adición de 0,4, 2, 4, 10 y 20 mmol As/kg LR. El pH de las suspensiones no fue ajustado durante este proceso (pH ~ 9). Las suspensiones fueron equilibradas por agitación durante un período de 24 horas, tras lo cual fueron centrifugadas y los sobrenadantes filtrados y analizados para arsénico (HGAAS). La concentración de arsénico en el lodo rojo fue calculada por diferencia entre las concentraciones iniciales de As(V) y sus respectivas concentraciones de equilibrio.

Las muestras de lodo rojo conteniendo arsénico así obtenidas fueron extraídas secuencialmente mediante ciclos de agitación–centrifugación–agitación según el esquema descrito en la tabla 5.1. La relación lodo rojo:disolución extractiva fue 1:25. Los extractos obtenidos para las diferentes etapas fueron filtrados (Whatman 40) y su concentración de arsénico determinada (HGAAS).

Tabla 5.1 – Procedimiento de extracción secuencial para el fraccionamiento de arsénico (Lombi *et al*., 1999).

Etapa	Tratamiento	Fracción
1	$(NH_4)_2SO_4$ 0,05M -1 h agitación	Cambiable
2	$NH_4H_2PO_4$ 0,05M –1 h agitación	Adsorbido específicamente
3	NH_4F 0,05M pH 7 –1h agitación	Asociado a Al y materia orgánica
4	NH_4-oxalato 0,2M pH 3,25 –4 h agitación en oscuridad	Enlazado a óxidos amorfos
5	NH_4-oxalato 0,2M + ácido ascórbico 0,1M–pH 3,25. 30 minutos a 96 ºC	Enlazado a óxidos de Fe cristalinos

5.3.1.4. Desorción de arsénico(V).

Cuando se evalúa la efectividad de un adsorbente para la retención de un contaminante en disoluciones acuosas, además de la efectividad en la adsorción, es importante que el contaminante no sea liberado fácilmente al medio cuando se pone en contacto con disoluciones de concentración de contaminante inferior a la concentración de las disoluciones con las que reaccionó previamente en la etapa de adsorción. Es decir, es importante que el contaminante quede retenido fuertemente al adsorbente y que no se libere en grandes cantidades.

Los estudios de desorción han recibido en general menos atención que los estudios de adsorción a la hora de ensayar materiales susceptibles de ser utilizados como adsorbentes (excepto para el fósforo), limitándose la mayor parte de los estudios a realizar un ensayo de lixiviación estándar, tipo TCLP, o a estudiar, más que los procesos de desorción, la posibilidad de regeneración del adsorbente. Es evidente que la efectividad de un adsorbente para retener "efectivamente" un contaminante es el resultado de ambos procesos. Los procesos de desorción, al igual que los procesos de adsorción, son procesos dependientes del tiempo, de la composición y condiciones físico-químicas del medio (pH, Eh) y de la concentración de contaminante en el sólido. Es más, son procesos dependientes de las condiciones previas de adsorción, especialmente del pH y del tiempo de reacción.

Puesto que el cambio en las condiciones del medio puede inducir una liberación masiva del contaminante retenido, lo cual agravaría el problema para cuya solución se destinan los adsorbentes, un conocimiento del proceso de desorción es esencial. Además, puesto que depende del proceso de adsorción, el estudio del proceso de desorción aporta información importante acerca de los mecanismos implicados en la retención del contaminante.

El proceso de desorción de arsénico (V) para el lodo rojo fue investigado por agitación de lodo rojo, conteniendo As(V) adsorbido, en disoluciones acuosas libres de arsénico. Se estudió (i) la cinética de la desorción; (ii) el efecto del pH del medio de desorción y (iii) el efecto de la concentración de As(V) adsorbido. Además, se aplicó un procedimiento TCLP, modificado por Sadler *et al*. (1994), para estudiar la liberación de arsénico.

5.3.1.4.1. Cinética de la desorción.

Para estudiar la cinética de la desorción, muestras de lodo rojo (500 mg), equilibradas previamente por agitación en tubos de centrifuga (relación sólido:líquido 1:50) durante 60 minutos a pH~9 (no ajustado), con disoluciones acuosas de NaCl 0,1M conteniendo arsénico(V) con concentración inicial 0,02, 0,2 y 2 mM As(V), fueron resuspendidas en NaCl 0,1M. Se utilizó NaCl 0,1M como medio de liberación con la finalidad de mantener constante la fuerza iónica al mismo valor que en los experimentos de adsorción.

En el experimento de desorción, 20 ml del sobrenadante de la etapa de adsorción fueron reemplazados por 20 ml de disolución de NaCl 0,1M libre de As(V). Las

muestras fueron resuspendidas y se agitaron las suspensiones en un agitador rotatorio durante 5 minutos, tras lo cual fueron centrifugadas (2800 g, 15 min), se midió el pH y se filtró el sobrenadante (Whatman 40). El proceso fue repetido otras tres veces, pero con diferentes tiempos de agitación, resultando en cuatro etapas con tiempos de liberación de 5 min, 60 min, 4 horas y 18 horas. En los sobrenadantes filtrados correspondientes a cada etapa se determinó la concentración de As (HGAAS). Para el cálculo de la cantidad de As desorbida para cada período de liberación, los valores fueron corregidos para el As aportado por los 5 ml de disolución de la etapa precedente.

5.3.1.4.2. Efecto del pH.

Para estudiar el efecto del pH en la desorción se prepararon previamente muestras de lodo rojo conteniendo As(V), por agitación durante 60 minutos de 500 mg de lodo rojo, en tubos de centrífuga de polipropileno, con 25 ml de disolución de NaCl 0,1M conteniendo arsénico(V) con concentración 0,02 mM o 0,2 mM, y en el intervalo de pH 4 – 12 (ajustado en atmósfera de N_2 con HCl 1M o NaOH 1M, como en los experimentos de adsorción). Las suspensiones equilibradas fueron centrifugadas y el lodo rojo obtenido, conteniendo As(V), se empleó en los experimentos de desorción. La concentración inicial de arsénico en el lodo rojo se calculó como la diferencia entre la concentración inicial de As(V) y la concentración de equilibrio medida en los sobrenadantes filtrados.

Las muestras de lodo rojo equilibradas con As(V) fueron resuspendidas en 25 ml de NaCl 0,1M, cuyo pH fue ajustado al mismo valor que el pH de la etapa de adsorción correspondiente, y las suspensiones fueron agitadas durante 1 hora a temperatura ambiente (20 ± 2 ºC) en un agitador rotatorio. A continuación fueron centrifugadas, se midió el pH y los sobrenadantes fueron filtrados (Whatman 40). El proceso fue repetido con otros 25 ml de NaCl 0,1M, con reajuste del pH de la suspensión al valor correspondiente. Finalmente, se determinó la concentración de As en la disolución resultante de la mezcla de los filtrados correspondientes obtenidos en los dos ciclos de desorción. La concentración de As determinada fue corregida gravimétricamente para el As aportado por el líquido remanente (aproximadamente 0,5 ml) en la etapa de adsorción.

Las concentraciones de Fe, Al, Si y Ca también fueron determinadas en los filtrados mediante espectrofotometría de absorción atómica, con la finalidad de conocer el grado de disolución de los componentes del lodo rojo.

En otro experimento, fue estudiada la liberación del As adsorbido en medio progresivamente ácido. Este experimento, al igual que el experimento anterior, comprende una etapa previa de preparación de lodo rojo conteniendo As(V). En esta etapa se hicieron reaccionar, en una serie de tubos de centrífuga de polipropileno, 500 mg de lodo rojo con una disolución de As(V) de concentración 0,02 mM y fuerza iónica 0,1M NaCl. El tiempo de reacción fue como en el caso anterior de 60 minutos y el pH no fue ajustado (pH ~9). El lodo rojo y el sobrenadante se separaron mediante centrifugación y filtración (Whatman 40) y la concentración de As(V) adsorbido en el lodo rojo fue calculada por diferencia entre la concentración inicial de As y la concentración de equilibrio medida en la disolución (HGAAS). Se prepararon de la misma forma un total de ocho muestras.

El lodo rojo antes centrifugado fue resuspendido inmediatamente en 25 ml de NaCl 0,1M (disolución preparado con agua MilliQ^{PLUS} libre de CO_2) y la suspensión fue transferida a un vaso de valoración de polipropileno, añadiéndose otros 25 ml de disolución de NaCl, de tal manera que la relación sólido:líquido de la suspensión fue de 1:100. El As no adsorbido, aportado por la disolución de As(V) de la etapa de adsorción, fue corregido gravimétricamente.

A continuación se realizó una acidificación progresiva de la suspensión mediante la adición de pequeños volúmenes (100 µl) de HCl 0,1M, hasta un valor de pH final de la suspensión de 2, utilizándose un valorador automático Metrohm 702SM Titrino para el control del proceso. El procedimiento utilizado fue idéntico que el utilizado en los experimentos de neutralización de ácidos (ver apartado Compatibilidad). Cuando se alcanzó el pH final establecido, la suspensión fue centrifugada y filtrada (Whatman 40), determinándose la concentración de As en el filtrado (HGAAS).

Una vez realizada la primera acidificación, y a la vista de la correspondiente curva pH vs $[H^+]$ obtenida, se repitió el proceso pero estableciendo el punto final de la acidificación en los valores de pH correspondientes a los puntos de inflexión observados en la curva pH vs $[H^+]$. Los pH finales establecidos fueron (además de pH 2): pH 7, pH 5 y pH 4.

Paralelamente, fueron llevados a cabo una serie de experimentos idénticos para lodo rojo sin arsénico adsorbido, con la finalidad de evaluar la liberación de As nativo o previamente presente en el lodo rojo. Estos sistemas fueron considerados como blancos

y los valores obtenidos en los experimentos de desorción corregidos para este valor en caso de detectarse arsénico.

5.3.1.4.3. Efecto de la concentración de As(V) adsorbido.

Para evaluar el efecto de la concentración de arsénico adsorbido en el lodo rojo en el proceso de desorción, una serie de muestras de lodo rojo (500 mg) conteniendo As(V), preparadas por reacción de lodo rojo con disoluciones de As(V) de concentración 0,02, 0,2, 1 y 2 mM (tiempo de reacción 4 horas; relación sólido:líquido 1:50; fuerza iónica 0,1M NaCl y pH ~9), fueron resuspendidas en 20 ml de NaCl 0,1M y extraídas durante 18 horas (Sadler *et al*., 1994), por agitación mecánica continua, a 20 ± 2 ºC. Tras el período de reacción, las suspensiones fueron centrifugadas, el pH medido y los sobrenadantes filtrados (Whatman 40), determinándose la concentración de As (HGAAS). El As aportado por la etapa de "carga" de las muestras fue calculado gravimétricamente y corregido para los valores de As desorbido. Con los datos obtenidos se realizó la correspondiente isoterma de desorción.

5.3.1.4.4. Liberación TCLP.

La liberación del As(V) adsorbido por el lodo rojo también fue estudiado empleando un procedimiento de lixiviación TCLP, modificado para la liberación de As(V) por Sadler *et al*. (1994).

En este experimento, muestras de lodo rojo (500 mg) conteniendo tres concentraciones de As(V): 0,86, 7,28 y 27, 93 mmol/kg, resultantes de la reacción previa de lodo rojo con disoluciones de As(V) en NaCl 0,1M de concentración 0,02; 0,2 y 2 mM As(V), fueron agitadas con 20 ml de agua MilliQ^{PLUS} a pH ~7 (Sadler *et al*., 1994) durante 18 horas. Al final de este período las suspensiones fueron centrifugadas (2800 g, 15 min) y los sobrenadantes filtrados (Whatman 40). Se determinó la concentración de As en los filtrados (HGAAS).

5.3.2. Retención de mercurio (II).

La retención de mercurio (Hg) por lodo rojo fue evaluada mediante la realización de experimentos de adsorción y desorción del Hg(II) adsorbido. Al igual que para el As(V), fueron utilizados procedimientos tipo *batch*.

5.3.2.1. Reactivos y disoluciones.

El mercurio es un metal pesado de comportamiento anómalo, presentando gran afinidad por diversas superficies, polímeros y materiales orgánicos; por lo tanto se deben extremar las precauciones en lo referente a la calidad de los reactivos y el tipo de material utilizado. Todos los reactivos utilizados fueron de calidad ACS – ISO o superior. Todas las disoluciones fueron preparadas con agua MilliQ^{PLUS} utilizando material de vidrio previamente lavado con ácido nítrico diluido y lavado con agua desionizada. Las disoluciones de Hg(II) fueron preparadas en el momento del inicio de los experimentos por dilución con $NaNO_3$ 0,01M de una disolución comercial de 1000 mg/l Hg(II), en forma de $Hg(NO_3)_2$. Es importante señalar que a diferencia del As(V), el Hg(II) tiende a formar complejos estables en disolución acuosa con el ión cloruro, por el que presenta gran afinidad, lo cual obliga a utilizar nitratos en vez de cloruros en la preparación de las disoluciones de Hg(II) y de electrolito de fondo ($NaNO_3$ 0,01M). Por la misma razón, los reactivos utilizados para el ajuste del pH del medio (cuando fue necesario) fueron HNO_3 (1M o 0,1M) y NaOH (1M o 0,1M), ambos de calidad Suprapur. Los experimentos de desorción fueron realizados utilizando $NaNO_3$ 0,01M como medio de liberación.

En cuanto al material utilizado, las disoluciones fueron preparadas utilizando material de vidrio. Los recipientes para los experimentos de adsorción y desorción fueron tubos de Pyrex™ sellados con Parafilm "M". A este respecto, experimentos previos mostraron que la utilización de tapones de goma supone pérdidas de Hg superiores al 50%, por lo que se descartó su utilización. De igual forma, la retención de Hg(II) por los filtros de papel (Whatman 40) fue también alta, sobre todo a bajas concentraciones (<10 μg/l), donde las pérdidas detectadas llegaron al 80% del Hg presente inicialmente. Por estas razones se realizaron una serie de ensayos dirigidos a la selección de los filtros adecuados, optándose finalmente por la filtración a través de unidades de filtración Millex-GS 0,22 μm (Millipore), de un solo uso, acopladas a jeringas de polipropileno desechables con émbolo carente de goma.

El lodo rojo utilizado en todos los experimentos de retención y liberación de As(V) fue lodo rojo seco al aire y con tamaño de partícula inferior a 0,250 mm.

5.3.2.2. Análisis de mercurio.

Todos los análisis de arsénico fueron realizados por espectrofotometría de absorción atómica de vapor frío (CVAAS), utilizando un espectrofotómetro Perkin-Elmer M2100 equipado con una unidad de generación de hidruros Perkin Elmer MHS-

10 y con una lámpara de cátodo hueco Perkin-Elmer Lumina©. Para la calibración del aparato se emplearon disoluciones estándar de mercurio (II) preparadas por dilución de una disolución comercial conteniendo 1000 mg/l Hg(II) (Panreac, Barcelona) con $NaNO_3$ 0,01M o con agua MilliQ^{PLUS}. Las disoluciones estándar y las muestras fueron estabilizadas por acidificación con HNO_3 concentrado.

La técnica de medida es análoga a la técnica de generación de hidruros para la determinación de arsénico (ver apartado 5.3.1.2), pero en este caso la célula de cuarzo se encuentra a temperatura ambiente. En la técnica de vapor frío, la muestra o estándar se hace reaccionar en la unidad generadora de hidruros con una disolución reductora ($NaBH_4$ 3%/NaOH 1%) en medio ácido (HCl 1,5%),. La disolución de HCl fue preparada por dilución, con agua MilliQ^{PLUS}, de HCl comercial (37% p/v) PA-ACS-ISO y concentración de Hg ≤0,0000005%). En esta técnica, previamente a la reacción con la disolución reductora, se añade a estándares y muestras unas gotas de disolución acuosa de MnO_4K 5% (p/v) para oxidar el Hg presente, asegurándose así de que todo el Hg se encuentra como Hg^{2+}. Cuando se hace reaccionar el estándar o muestra correspondiente con la disolución reductora, el Hg^{2+} es reducido a Hg^0, el cual es arrastrado por una corriente de Ar de alta pureza a la célula de cuarzo, la cual se encuentra alineada con el haz de luz emitido por la lámpara de cátodo hueco, detectándose una absorbancia que se puede relacionar con la concentración de Hg mediante la correspondiente curva de calibrado realizada con las disoluciones estándar correspondientes. La reacción de reducción es visible como la desaparición del color violeta de la disolución aportado por el MnO_4K. El tiempo de adición de disolución reductora fue determinado como 10 segundos, y el tiempo de integración establecido fue de 15 segundos. El volumen de muestra y estándar utilizado en las determinaciones varió entre 1 ml (para las concentraciones más altas) y 10 ml (para las concentraciones más bajas). El límite de detección en estas condiciones fue de 1 y 0,1 μg/l, respectivamente.

Debido a la relativamente alta volatilidad del Hg todos los análisis fueron realizados en las 24 horas siguientes a la finalización de los experimentos.

5.3.2.3. Adsorción de mercurio (II).

5.3.2.3.1 Cinética de adsorción de Hg(II).

La cinética de adsorción de Hg(II) fue estudiada utilizando dos tipos de experimentos: (i) establecimiento del tiempo de equilibrio (cinética) y (ii) experimentos de cinética rápida.

5.3.2.3.1.1. Cinética de adsorción

El efecto del tiempo de reacción en la adsorción de Hg(II) (cinética de adsorción) fue estudiado mediante la agitación, con tiempos comprendidos entre 15 minutos y 24 horas, de una serie de suspensiones de lodo rojo (500 mg) en $NaNO_3$ 0,01M (25 ml) conteniendo tres concentraciones iniciales de Hg(II): 0,5; 5 y 50 μM. El tiempo de agitación máximo se limitó a 24 horas debido a la volatilidad relativamente alta del Hg. El pH de las suspensiones de lodo rojo no fue ajustado (pH ~9) y la temperatura fue de 20 ± 2 ºC. Tras el período de agitación correspondiente, las suspensiones fueron centrifugadas (2800 g, 15 min), el pH medido y los sobrenadantes filtrados (Millipore Millex GS 0,22 μm), determinándose la concentración de Hg en los sobrenadantes acidificados (CVAAS).

5.3.2.3.1.2. Experimentos de cinética rápida.

La cinética de la adsorción de Hg(II) para períodos cortos de reacción fue estudiada mediante procedimientos *batch* de manera análoga a los utilizados para estudiar la cinética rápida de adsorción de As(V), tal y como se describe en el apartado 5.3.1.3.1.2.1, con la salvedad de que para el Hg(II) las concentraciones iniciales utilizadas fueron 0,5, 5 y 50 μM, el electrolito de fondo $NaNO_3$ 0,01M y el período estudiado de 1 a 5 minutos.

5.3.2.3.4. Efecto del pH.

Para estudiar del efecto del pH sobre la adsorción de Hg(II) fueron preparadas una serie de suspensiones, empleando tubos de centrifuga de Pyrex™, constituidas por 500 mg de lodo rojo y 25 ml de disolución electrolítica ($NaNO_3$ 0,01M) conteniendo Hg(II). Las concentraciones iniciales de Hg(II) utilizadas fueron 5 y 50 μM. El pH de las suspensiones fue ajustado en el intervalo de pH 3,5 – 12, mediante la adición de HNO_3 1M o NaOH 1M, y las suspensiones fueron agitadas durante 60 minutos a 20 ± 2 ºC en un agitador rotatorio. Las suspensiones equilibradas fueron centrifugadas (2800 g, 15 min), el pH medido y los sobrenadantes filtrados (Millipore Millex GS 0,22 μm), determinándose la concentración de Hg en los sobrenadantes acidificados (CVAAS).

5.3.2.3.5. Efecto de la fuerza iónica.

El efecto de la fuerza iónica en la adsorción de Hg(II) fue estudiado mediante experimentos de interacción fuerza iónica – pH de manera análoga que para el As(V) tal

y como se describe en el apartado 5.3.1.3.5, con la excepción de que la concentración inicial de Hg(II) utilizada fue de 50 μM y el electrolito utilizado para fijar la fuerza iónica fue $NaNO_3$ (0,01, 0,1 o 1M). El intervalo de pH estudiado fue ~3,5 – 12 (ajustado con HNO_3 1M o NaOH 1M), los tubos de centrifuga fueron de vidrio Pyrex™ y los filtros utilizados fueron unidades Millipore Millex GS 0,22 μm.

5.3.2.3.6. Isoterma de adsorción.

La isoterma de adsorción de Hg(II) por lodo rojo fue generada manteniendo constante la cantidad de lodo rojo (500 mg) y variando la concentración inicial de Hg(II). Las concentraciones de Hg(II) utilizadas fueron 0,50, 1, 2,50, 3,75, 5, 50, 100 y 200 μM. El procedimiento utilizado fue el mismo que el utilizado para generar la isoterma de adsorción de As(V) tal y como se describe en el apartado 5.3.1.3.6. Las diferencias metodológicas con respecto a dicho procedimiento fueron las siguientes: el electrolito de fondo utilizado fue $NaNO_3$ 0,01M, el tiempo de equilibrio fue de 24 horas, los tubos de centrífuga fueron de Pyrex™ y no de polipropileno, y la filtración fue realizada utilizando unidades Millipore Millex GS 0,22 μm.

Igual que para el As(V), para detectar procesos de coprecipitación se hizo reaccionar un extracto de lodo rojo en $NaNO_3$ 0,01M (relación 1:50) con tres concentraciones de Hg(II): 0,250 (1,246), 0,5 (2,492), 1 (4,985) y 100 (498,53) mg/l (μM) Hg(II). Tras el mismo período de reacción que para la isoterma se determinó la concentración de Hg (0,251; 0,486; 0,999 y 91,6 mg/l Hg determinados experimentalmente), observándose pérdidas poco importantes de Hg (<3%), excepto a la concentración de 100 mg/l, para la cual la pérdida superó el 8%.

El intervalo de concentraciones estudiado para el Hg(II) fue restringido a concentraciones ligeramente más bajas que para el As(V) debido, por un lado, a la disminución de pH observada con el aumento de la concentración de Hg(II), lo cual, además de no hacer comparables los datos obtenidos, conlleva la modificación de la fuerza iónica de la suspensión (detectada como aumento de la conductividad eléctrica de la suspensión desde 1,3 mS/cm hasta valores próximos a los 6 mS/cm), y por otro lado, a la vista de los resultados del experimento anterior que sugerían precipitación del Hg(II) a elevadas concentraciones. Comentar al respecto que, en la práctica, la presencia de concentraciones iniciales de Hg(II) tan altas como 100 mg/l es, excepto en situaciones excepcionales, irreal. A esto se une la elevada toxicidad del Hg a bajas

concentraciones. Así, la práctica totalidad de los estudios sobre Hg consultados emplean bajas concentraciones de Hg para describir el comportamiento de adsorción del metal.

5.3.2.3.7. Efecto del ión cloruro en la adsorción de Hg(II).

El Hg(II) presenta gran afinidad por el ión cloruro en disolución acuosa. El correspondiente cloruro de Hg presenta menos afinidad por las superficies de las arcillas y óxidos (Schuster, 1991), por lo que la efectividad del lodo rojo para eliminar Hg(II) en disolución acuosa por adsorción se puede ver afectada en gran medida por la presencia de este ión, aumentando la movilidad del mismo. Puesto que el ión Cl^- es un ión que se encuentra frecuentemente en los medios naturales y, en mayor concentración, en los lixiviados de residuos, es necesario evaluar el comportamiento de adsorción de Hg(II) del lodo rojo en presencia de Cl^-, sobre todo teniendo presente la aplicación práctica para el lodo rojo planteada en este trabajo. La adsorción de Hg(II) por lodo rojo fue estudiada en función del pH del medio y de la concentración de Hg(II) en presencia de una concentración de ión Cl^- de magnitud similar a la presente en un lixiviado de RSU.

El procedimiento utilizado es similar al descrito en el apartado 5.3.2.3.4 para estudiar el efecto del pH en la adsorción de Hg(II), pero en este caso las suspensiones de lodo rojo fueron preparadas en NaCl 0,043M y no en $NaNO_3$ 0,01M. La concentración de NaCl fue seleccionada para replicar la concentración de ión Cl^- determinada experimentalmente en el lixiviado RSU utilizado en este estudio. El pH de las suspensiones fue ajustado en el intervalo ~4 – 12 y el tiempo de reacción fue de 60 minutos. El experimento fue realizado para dos concentraciones iniciales de Hg(II), 8 y 80 μM (con fines comparativos con los experimentos utilizando lixiviado de RSU). El tratamiento posterior de las suspensiones y análisis fue igual al descrito en el apartado 5.3.2.3.4.

5.3.2.3.8. Adsorción de Hg(II) en presencia de ligandos orgánicos complejantes.

La especiación y movilidad de los metales pesados en disolución acuosa se puede ver afectada significativamente por la presencia de carbono orgánico disuelto (DOC), debido a la formación de complejos entre el DOC y los metales pesados. En particular, para el caso de los lixiviados las concentraciones de DOC pueden ser muy altas (por encima de 500 mg/l) (Christensen y Christensen, 2000). La complejación de diversos metales pesados, incluyendo mercurio, por el DOC ha sido demostrada en diversas investigaciones (Murphy y Zachara, 1995; Schroth y Sposito, 1998;

Ravichandran, 2004). El Hg(II) presenta una gran afinidad por la materia orgánica disuelta (DOM), por lo que es de esperar que en medios naturales una parte, o la totalidad, del Hg(II) se encuentre en forma complejada. El comportamiento de adsorción de estos complejos puede ser muy diferente al mostrado por las especies libres de Hg(II) pudiéndose incrementar en gran medida la movilidad del metal, reduciéndose la adsorción (Schuster, 1991). En aguas residuales y lixiviados, la concentración de DOC (DOM) puede ser muy elevada, por lo que es previsible un alto grado de complejación del Hg(II) presente. Por estas razones es importante estudiar el comportamiento de adsorción de Hg(II) por lodo rojo, y evaluar su efectividad, en presencia de sustancias complejantes.

La capacidad complejante de la DOM se relaciona principalmente con su contenido en grupos funcionales (grupos carboxílicos y grupos fenólicos) (Ravichandran, 2004). Puesto que estos grupos exhiben un comportamiento ácido-base, la capacidad de complejación de la DOM para los metales depende del pH del sistema (Christensen y Christensen, 2000).

Para estudiar el efecto del DOC en la adsorción de Hg(II) por lodo rojo fueron llevados a cabo ensayos de adsorción de Hg(II) en presencia de diversos agentes complejantes simples: acetato, glicina, salicilato y EDTA (ácido etilendiaminotetra-acético). Los ligandos utilizados, además del cloruro, son propuestos en la bibliografía para simular las propiedades complejantes de los lixiviados de vertederos RSU (Majone *et al*., 1996). Los diferentes ligandos fueron elegidos como representantes de las diferentes clases de sustancias complejantes generalmente presentes en los lixiviados (Majone *et al*., 1993, 1996, 1998). Glicina y salicilato fueron elegidos como representantes de los compuestos orgánicos nitrogenados y fenólicos, respectivamente. El EDTA fue seleccionado como agente complejante de referencia. El acetato fue utilizado para representar la capacidad complejante de los ácidos grasos volátiles (Papini *et al*., 2001).

La adsorción de Hg(II) en presencia de agentes complejantes fue estudiada en función del pH para una concentración inicial de Hg(II) de 80 μM, para lo cual fueron preparadas una serie de suspensiones (en tubos de centrifuga de Pyrex™) de lodo rojo en $NaNO_3$ + agente complejante, cuyo pH fue ajustado en el intervalo ~4 – 12 mediante la adición de HNO_3 1M o NaOH 1M. La densidad de las suspensiones fue de 20 g LR/l. Como electrolito de fondo se utilizó $NaNO_3$ 0,124M, para proporcionar una concentración salina similar a la determinada experimentalmente en el lixiviado RSU.

La concentración de DOC en las suspensiones fue de 2000 mg/l C, aportado como acetato de sodio, salicilitato de sodio, glicina o EDTA, respectivamente. Es importante señalar que la adición de Hg(II) y agente complejante al lodo rojo fue simultánea, es decir, las disoluciones de Hg(II) fueron preparadas en la disolución electrolítica conteniendo el agente complejante, tras lo cual fueron añadidas a los tubos de centrifuga conteniendo el lodo rojo. Las suspensiones fueron agitadas en un agitador rotatorio durante 60 min a 20 ± 2 ºC, tras lo cual fueron centrifugadas, el pH medido y los sobrenadantes filtrados (Millipore Millex GS 0,22 μm). Se analizó Hg (CVAAS) en los filtrados dentro de las 24 horas siguientes a la finalización de los experimentos.

5.3.2.3.9. Mecanismos de adsorción: propiedades superficiales y adsorción de mercurio(II).

Igual que para el As(V), las propiedades superficiales de los óxidos se ven alteradas tras la reacción con un catión que se adsorbe específicamente, por tanto el estudio del efecto de la adsorción de Hg(II) en las propiedades superficiales del lodo rojo aporta información acerca de los mecanismos implicados en la reacción entre el Hg(II) y las superficies del lodo rojo.

5.3.2.3.9.1. Experimentos electrocinéticos en presencia de Hg(II).

Los experimentos electrocinéticos para evaluar el efecto de la adsorción de Hg(II) fueron realizados utilizando un aparato microelectroforético Malvern Zetasizer 3000HS. La movilidad electroforética de una serie de suspensiones de lodo rojo en $NaNO_3$ 0,01M y $NaNO_3$ 0,01M conteniendo Hg(II), con una concentración de 6,2 μM Hg(II), fue determinada en función del pH en el intervalo de pH 4 – 10. La densidad de las suspensiones fue de 0,1 g/l, lo que supone una adición de Hg(II) de 50 mmol/kg LR. Las suspensiones fueron equilibradas durante 1 hora por agitación a 20 ± 2 ºC, tras lo cual se midió la movilidad electroforética de las suspensiones diluídas (con $NaNO_3$ 0,01M, ajustado al valor de pH correspondiente). Los resultados fueron expresados como potencial ζ.

5.3.2.3.9.2. Valoraciones potenciométricas en presencia de Hg(II).

El efecto de la adsorción de Hg(II) sobre la carga superficial del lodo rojo fue estudiado mediante valoraciones potenciométricas ácido-base de suspensiones de lodo rojo (50 mg) en disolución electrolítica de NaCl 0,01M, en presencia de dos

concentraciones de Hg(II): 5 y 50μM (1 y 10 mg/l). El procedimiento utilizado fue el mismo que el descrito en el apartado 2.4.4.1.

5.3.2.4. Desorción de mercurio(II).

La liberación del Hg(II) adsorbido fue estudiada en función del tiempo (es decir, la cinética de la desorción), en función del pH del medio de liberación y en función de la concentración de Hg(II) adsorbido en el lodo rojo.

5.3.2.4.1. Cinética de la desorción.

La cinética de la desorción de Hg(II) fue estudiada para tres concentraciones de Hg(II) adsorbido en el lodo rojo: 0,024, 0,24 y 2,4 mmol/kg. Las muestras de lodo rojo conteniendo dichas concentraciones de Hg(II) fueron preparadas mediante agitación, durante 60 minutos a pH ~9, de suspensiones (relación sólido:líquido 1:50) de lodo rojo en $NaNO_3$ 0,01M conteniendo tres concentraciones de Hg(II): 0,5, 5 y 50 μM. Una vez equilibradas, las suspensiones fueron centrifugadas (2800 g, 15 min), y una parte del sobrenadante (20 ml) fue filtrado y analizado para calcular la concentración de Hg(II) en el sólido (por diferencia entre el Hg añadido y el Hg en disolución). Los experimentos de desorción fueron iniciados inmediatamente tras la etapa de adsorción utilizando el lodo rojo depositado por centrifugación. El procedimiento utilizado fue análogo al utilizado para el arsénico, es decir, el 80% del sobrenadante fue reemplazado por una disolución libre de Hg(II). En este caso se utilizó $NaNO_3$ 0,01M como medio de liberación con la finalidad de mantener constante la fuerza iónica en las etapas de adsorción y desorción. Las suspensiones resultantes fueron agitadas durante 15 minutos, centrifugadas y 20 ml del sobrenadante filtrados (Millipore Millex-GS 0,22 μm) para el análisis de Hg (CVAAS). El proceso fue repetido otras tres veces, resultando en cuatro etapas de liberación con tiempos de liberación comprendidos entre 15 minutos y 24 horas.

5.3.2.4.2. Efecto del pH.

El efecto del pH en la desorción del Hg(II) adsorbido fue estudiado para muestras de lodo rojo equilibradas, en el intervalo de pH ~4 – 12 , con dos concentraciones iniciales de Hg(II): 5 y 50 μM. El proceso de adsorción se describe en el apartado 5.3.2.3.4. El procedimiento utilizado para estudiar la liberación de Hg(II) en función del pH fue el mismo que el utilizado para estudiar la desorción de As(V) y se

describe en el apartado 5.3.1.4.2, con la salvedad de que para el Hg(II) se utilizó $NaNO_3$ 0,01M como medio de liberación y el pH fue ajustado con HNO_3 1M y no HCl 1M.

5.3.2.4.4. Efecto de la concentración de Hg(II) adsorbido.

El efecto de la concentración de Hg(II) adsorbido en la desorción fue estudiada mediante resuspensión de muestras de lodo rojo conteniendo cantidades crecientes de Hg(II) adsorbido. Las muestras para la desorción fueron preparadas por reacción de lodo rojo con tres concentraciones de Hg(II): 0,5, 5 y 50 μM (densidad de la suspensión 20 g/l, pH~9, I = 0,1M $NaNO_3$, tiempo de agitación 4 horas; T^a = 20 ± 2 ºC). Las muestras de lodo rojo conteniendo Hg(II) fueron resuspendidas en $NaNO_3$ 0,01M (relación sólido . líquido 1:20) y agitadas durante 18 horas, tras lo cual las suspensiones fueron centrifugadas (2800 g, 15 min), los sobrenadantes filtrados (Millipore Millex-GS 0,22 μm) y sus contenidos en Hg determinados (CVAAS). El Hg aportado por la etapa de adsorción fue calculado gravimétricamente y su valor corregido en los resultados.

5.3.2.4.4. Liberación TCLP.

Adicionalmente, fue estudiada la liberación del Hg(II) adsorbido utilizando un procedimiento TCLP, para lo cual muestras de lodo rojo conteniendo dos concentraciones de Hg(II): 0,023 y 2,42 mmol/kg fueron extraídas con agua MilliQ^{PLUS} (relación sólido : líquido 1:20) durante 18 horas. Las suspensiones fueron centrifugadas, los sobrenadantes filtrados y la concentración de Hg determinada (CVAAS). Los valores de Hg liberado determinados experimentalmente fueron corregidos gravimétricamente para el Hg aportado por la etapa de adsorción.

5.4. Estudios de retención de contaminantes en sistemas acuosos complejos: experimentos con lixiviado de vertedero de RSU.

El comportamiento de adsorción de un adsorbente puede verse afectado por las características físico-químicas y composición del medio. Esto significa que el comportamiento de adsorción para un contaminante determinado puede no ser el mismo en disoluciones puras que en disoluciones complejas, aspecto que ha sido puesto de manifiesto en diversos estudios para la adsorción de arsénico y metales pesados por diferentes materiales geológicos (Griffin *et al*., 1975; Frost y Griffin, 1977; Majone *et al*. 1993, 1998; Schroth y Sposito, 1998; Papini *et al*., 2001). En las disoluciones complejas pueden ocurrir simultáneamente procesos de complejación del contaminante,

con ligandos orgánicos o inorgánicos, y procesos de competición por los sitios de adsorción del adsorbente con otras especies presentes en la disolución. Además, las condiciones físico-químicas del medio (principalmente Eh y pH) pueden alterar significativamente la especiación de los elementos estudiados en disolución. Estos aspectos pueden afectar de manera significativa a la efectividad de un adsorbente para retener el contaminante.

Con la finalidad de evaluar la efectividad del lodo rojo para retener arsénico y mercurio en sistemas complejos, se realizaron experimentos de adsorción utilizando un lixiviado de vertedero de residuos sólidos urbanos como disolución compleja. La utilización de un lixiviado RSU se decidió en base a la aplicación práctica propuesta en este estudio –barrera impermeable de sistemas de almacenamiento de residuos– y debido a las condiciones desfavorables que supone *a priori* para la retirada efectiva por adsorción de estos contaminantes dicho medio, caracterizado por altos niveles de materia orgánica disuelta y de otros contaminantes.

Los estudios de adsorción utilizando sistemas naturales complejos son complicados debido a las múltiples variantes que entran en juego. El gran número de componentes presentes, los cambios físico-químicos del medio y la existencia de reacciones mediadas por microorganismos que se puedan producir aportan una complejidad *extra* a los ya de por sí complejos procesos de interacción entre contaminantes y superficies. Por estas razones, el extrapolar mecanismos de interacción del estudio de estos sistemas es una labor extremadamente complicada. Es importante señalar que este apartado se asume el término "*adsorción*" para referirse a la reacción del contaminante estudiado con las superficies del lodo rojo, a sabiendas de que otros procesos puedan estar ocurriendo de manera simultánea.

Los estudios de adsorción de As(V) y Hg(II) fueron realizados utilizando procedimientos tipo *batch*, como en el caso de las disoluciones simples. Los aspectos del proceso estudiados fueron: (i) el efecto del tiempo (cinética de adsorción), (ii) el efecto del pH y (iii) el efecto de la concentración (isoterma de adsorción). Igualmente, las técnicas analíticas empleadas para la determinación cuantitativa de estos elementos fueron las mismas que se describen en los apartados 5.3.1.2 y 5.3.2.2, respectivamente.

5.4.1. Caracterización del lixiviado.

El lixiviado de vertedero de RSU utilizado fue muestreado en el vertedero municipal de RSU de la ciudad de Santiago de Compostela, utilizando para ello botellas

de polipropileno estériles, y conservado en oscuridad a 4 ºC para la realización de los experimentos de adsorción. Los análisis de caracterización fueron realizados, inmediatamente después del muestreo, en el lixiviado filtrado (Whatman 40).

El pH, Eh y conductividad eléctrica (25 ºC) fueron medidos directamente mediante electrodo. La turbidez fue medida en un turbidímetro y fue expresada como NTU (unidades nefelométricas). El carbono orgánico disuelto (DOC) fue determinado espectrofotométricamente a una λ = 260 nm. El contenido de sólidos en suspensión fue determinado gravimétricamente utilizando filtros de nitrato de celulosa (0,45 μm). El contenido en sólidos totales disueltos fue determinado gravimétricamente por secado en estufa a 180 ºC de un volumen conocido de lixiviado. Las concentraciones de ión amonio e ión cloruro fueron determinadas utilizando electrodos selectivos. La concentración de sulfatos se determinó por turbidimetría. El fósforo total fue determinado colorimétricamente por el método del fosfomolibdato reducido después de digestión de la muestra en autoclave a 121 ºC. El fósforo soluble fue determinado de la misma manera pero sin digestión de la muestra. Las concentraciones de Ca, Mg, Zn, Fe, Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Si y Al fueron determinadas mediante espectrofotometría de absorción atómica (AAS). Na y K fueron determinados por espectrofotometría de emisión atómica. Arsénico y selenio fueron determinados mediante espectrofotometría de absorción atómica con generación de hidruros (HGAAS) de la muestra acidificadas. La concentración de Hg fue determinada por espectrofotometría de absorción atómica de vapor frío (CVAAS).

5.4.2. Retención de arsénico (V).

Para los estudios de retención de arsénico(V), el lixiviado filtrado (Whatman 40) fue enriquecido en As(V), añadido en forma de AsO_4HNa_2, a niveles de la misma magnitud que los utilizados en los experimentos de adsorción de As(V) en disoluciones simples. El As(V) fue añadido 48 horas antes de comenzar los experimentos de adsorción con la finalidad de equilibrar la interacción previsible del As(V) añadido con los constituyentes del lixiviado RSU (principalmente sólidos coloidales y materia orgánica disuelta). De esta forma, fueron preparadas disoluciones de RSU conteniendo dos concentraciones de As(V): ~0,02 y 0,2 mM As(V), que fueron las utilizadas en los experimentos de adsorción. Debido al elevado contenido en sales del lixiviado RSU, no se añadió ningún electrolito adicional para fijar la fuerza iónica.

5.4.2.1. Efecto del tiempo (cinética de adsorción).

A una serie de tubos de centrífuga de polipropileno conteniendo 500 mg de lodo rojo se adicionaron 25 ml de lixiviado conteniendo As(V) (0,02 o 0,2 mM). Las suspensiones fueron agitadas a 20 ± 2 ºC a los tiempos correspondientes, comprendidos entre 15 minutos y 24 horas. El pH de las suspensiones no fue ajustado (pH de equilibrio de las suspensiones de lodo rojo en el lixiviado sin adición de ácido o base ~8,5). Después del período de agitación correspondiente, las suspensiones fueron centrifugadas (2800 g, 15 min) y los sobrenadantes fueron filtrados (Whatman 40). En el filtrado se determinó arsénico (HGAAS).

En un experimento paralelo, realizado con la finalidad de conocer el grado de interacción del As(V) añadido con los componentes del lixiviado, se determinó la concentración de arsénico en sistemas conteniendo las mismas concentraciones de As(V), pero en ausencia de lodo rojo, y sometidos al mismo tratamiento de centrifugación y filtrado. Las concentraciones de arsénico determinadas experimentalmente en estos sistemas fueron consideradas como "concentración inicial" para los experimentos de adsorción. La concentración media de arsénico determinada experimentalmente para estos sistemas fue de 23,4 ± 0,7 µM (1,75 ± 0,05 mg/l) y de 202,6 ± 20,5 µM (15,18 ± 1,54 mg/l) As, respectivamente para las dos concentraciones iniciales empleadas.

El As(V) retenido por el lodo rojo fue calculado como la diferencia entre la concentración determinada experimentalmente para el lixiviado con As(V) añadido, pero sin lodo rojo, y la concentración de equilibrio de arsénico en el lixiviado tras el período de contacto con el lodo rojo.

5.4.2.2. Efecto del pH.

Para el estudio del efecto del pH en la retención de As(V) en los sistemas lodo rojo-lixiviado RSU fueron preparadas una serie de suspensiones de lodo rojo en lixiviado RSU (relación sólido:líquido 1:50) conteniendo dos concentraciones de As(V): 0,02 y 0,2 mM, cuyo pH fue ajustado en el intervalo de pH ~4 – 12 por adición de HCl 1M o NaOH 1M, utilizando para ello un valorador automático Metrohm 702SM Titrino, con aporte de gas N_2. Las suspensiones así preparadas fueron agitadas durante 60 minutos a 20 ± 2 ºC, centrifugadas (2800 g, 15 min), el pH medido y finalmente filtradas (Whatman 40). Se analizó arsénico en el filtrado (HGAAS) dentro de las 24

horas siguientes a la finalización de los experimentos. También fue determinada la concentración de DOC (espectrofotometría UV/Vis).

En un experimento paralelo, el pH de una serie de alícuotas del lixiviado RSU conteniendo las mismas concentraciones de As(V), pero no lodo rojo, fue ajustado en el mismo intervalo de pH y se les aplicó el mismo procedimiento experimental que a los sistemas conteniendo lodo rojo. Después de 60 minutos de agitación se analizó arsénico. Las concentraciones de As determinadas fueron consideradas como las concentraciones iniciales de As(V). La concentración inicial de As medida fue prácticamente constante en todo el intervalo de pH estudiado, presentando unos valores medios de 21,8 ± 1,4 μM (1,63 ± 0,10 mg/l) y 175,7 ± 16,9 μM (13,16 ± 1,26 mg/l) As, respectivamente. La cantidad de As adsorbido por el lodo rojo fue calculada como la diferencia entre la concentración inicial de As, medida en el lixiviado a los diferentes valores de pH, y la concentración de equilibrio al final del período de reacción.

5.4.2.3. Efecto de la dosis de lodo rojo.

El efecto de la dosis de lodo rojo fue estudiado añadiendo concentraciones de lodo rojo comprendidas entre 5 y 200 g/l al lixiviado conteniendo una concentración inicial de ~200 μM As(V). Tras 24 horas de agitación (agitación orbital) el lixiviado y el lodo rojo fue separado por centrifugación y filtrado (Whatman 40), determinándose la concentración de As en disolución mediante HGAAS.

5.4.2.4. Isoterma de adsorción.

La isoterma de adsorción para el sistema lodo rojo/lixiviado RSU fue realizada utilizando un método de relación sólido:líquido variable, es decir, manteniendo constante la concentración de As(V) en el lixiviado y variando la cantidad de lodo rojo. Este procedimiento fue empleado por dos razones: (i) produce resultados de adsorción por lo general iguales o menores que la isoterma obtenida por variación de la concentración de soluto, por lo que este tipo de isotermas se denominan *isotermas conservadoras* o *ECI* (USEPA, 1992) y (ii) la relación entre la concentración de As(V) y los demás componentes del lixiviado permanece constante, así los efectos competitivos que se puedan producir y/o los efectos derivados de la interacción del As(V) con los componentes del lixiviado (reacciones de complejación, coprecipitación, etc.) no varían, evitándose la introducción de una nueva variable que aportaría más complejidad a los sistemas estudiados.

Para obtener la isoterma de adsorción, se añadieron cantidades crecientes de lodo rojo seco (comprendidas entre 50 y 2000 mg) a una serie de tubos de centrífuga conteniendo 25 ml de lixiviado RSU con una concentración de As(V) añadido de 0,2 mM. El pH no fue ajustado para no modificar las condiciones naturales del lixiviado. Las suspensiones preparadas fueron agitadas a 20 ± 2 ºC durante 24 horas, centrifugadas (2800 g, 15 min), medidos el pH y los sobrenadantes filtrados (Whatman 40). La concentración de As fue determinada en los filtrados (HGAAS). La cantidad de As retenido por el lodo rojo fue calculada como la diferencia entre la concentración de As determinada en el lixiviado en ausencia de lodo rojo (concentración inicial o blanco) y la concentración de equilibrio determinada tras el período de reacción. La concentración inicial de As determinada experimentalmente fue de 0,160 mM (11,99 mg/l) As (80% de la concentración teórica añadida).

5.4.3. Retención de mercurio (II).

Para los estudios de adsorción de Hg(II) en sistemas complejos fue utilizado lixiviado RSU filtrado (Whatman 40) conteniendo Hg(II) añadido como $HgCl_2$. Se decidió utilizar el cloruro del metal debido a la elevada concentración de cloruro presente en el lixiviado RSU. Los sistemas *batch* fueron preparados de la misma forma que para el As(V). El Hg(II) fue añadido 48 horas antes del inicio de los experimentos con lodo rojo, para equilibrar el sistema. A este respecto, la interacción de Hg(II) con los constituyentes del lodo rojo es más compleja. El Hg(II) presenta gran afinidad por la materia orgánica disuelta y tiende a formar complejos en disolución con el ión cloruro (Schuster, 1991). Además, la volatilidad del Hg es relativamente alta y experimenta reacciones de formación de organomercuriales mediadas por microorganismos. Por ello fueron realizados una serie de experimentos previos dirigidos a estudiar el comportamiento del metal en el lixiviado y estimar la cantidad de Hg(II) que debía ser añadida en exceso para que los sistemas estudiados presentaran concentraciones iniciales de Hg(II) comparables a las concentraciones iniciales de Hg(II) utilizadas para estudiar la adsorción de Hg(II) en disoluciones simples. Los parámetros estudiados fueron tiempo y pH. En cuanto al primero de ellos, los resultados obtenidos confirmaron la necesidad de establecer un período de equilibrio previo de al menos 48 horas. En cuanto al pH, el intervalo de pH estudiado fue 1 – 12, observándose que la concentración de Hg permanecía prácticamente constante en el intervalo de pH ~4 – 12, disminuyendo bruscamente a pH <4. Estos experimentos también permitieron estimar el

exceso de Hg(II) a añadir (aproximadamente el 50 – 60%, dependiendo de la concentración inicial, observándose más pérdidas para la concentración más alta).

5.4.3.1. Efecto del tiempo (cinética de adsorción).

La cinética de adsorción de Hg(II) por lodo rojo en lixiviado RSU fue estudiada empleando el mismo procedimiento que para el As(V) que se describe en el apartado 5.4.2.1., con la salvedad de que las suspensiones centrifugadas no fueron filtradas tras el contacto con el lodo rojo. La utilización del sistema de filtración Millipore Millex-GS 0,22μm, utilizado en los experimentos de adsorción de Hg(II) con disoluciones puras, fue inviable debido a la rápida oclusión de los poros de la membrana consecuencia del alto contenido en coloides del lixiviado, impidiendo la obtención de volúmenes mínimos de muestra para un análisis de Hg(II) adecuado.

Al igual que para el As(V), se realizaron una serie de blancos (lixiviado conteniendo Hg(II), pero no lodo rojo). Las concentraciones de Hg(II) determinadas experimentalmente para estos sistemas fue considerada la concentración inicial de Hg(II). Las dos concentraciones iniciales de Hg(II) determinadas fueron 9,2 ± 0,1 μM (1,85 ± 0,02 mg/l) y 60,5 ± 3,4 μM (12,14 ± 0,68 mg/l).

La cantidad de Hg adsorbida por el lodo rojo fue calculada como la diferencia entre esas concentraciones iniciales y las concentraciones de equilibrio determinadas experimentalmente para los diferentes tiempos de agitación.

5.4.3.2. Efecto del pH.

El efecto del pH en la adsorción de Hg(II) en lixiviado RSU fue estudiado para dos concentraciones iniciales de Hg(II) y para el intervalo de pH ~4 – 11. El procedimiento experimental seguido fue similar al descrito en el apartado 5.4.2.2 para el As(V), con las mismas excepciones que las comentadas en el apartado anterior. Las concentraciones iniciales de Hg(II) fueron determinadas experimentalmente mediante la preparación de sistemas lixiviado/Hg(II) en ausencia de lodo rojo y pH comprendido en el intervalo ~4 – 11. Las concentraciones de Hg(II) añadido (valores medios para el intervalo de pH ~4 – 11) fueron 8,7 ± 0,6 (1,75 ± 0,12 mg/l) y 71,4 ± 3,7 μM (14,3 ± 0,74 mg/l). Como en el caso anterior, fue necesario añadir un exceso de Hg(II) del 50 – 60%. La cantidad de Hg(II) adsorbido por el lodo rojo fue determinada por diferencia entre la concentración inicial de Hg(II) y la concentración de equilibrio tras el período de agitación (60 minutos) para cada valor de pH. Además de Hg (CVAAS), también se

determinó la concentración de DOC (UV/Vis) en los sobrenadantes obtenidos por centrifugación tras el contacto con el lodo rojo.

5.4.3.3. Efecto de la dosis de lodo rojo.

Para evaluar el efecto de la dosis de lodo rojo en la retención de Hg(II) por lodo rojo en lixiviado de vertedero RSU se utilizó el procedimiento descrito en el apartado 5.4.2.3 para el As(V), con la salvedad de que las suspensiones no fueron filtradas tras la centrifugación.

5.4.3.4. Isoterma de adsorción.

La isoterma de adsorción fue obtenida siguiendo el mismo procedimiento que para el As(V), esto es utilizando un procedimiento de relación sólido:líquido variable, conducente a la obtención de una isoterma ECI. Las cantidades de lodo rojo añadidas estuvieron comprendidas entre 50 y 2000 mg. La concentración inicial de Hg(II) en el lixiviado RSU fue 68 μM (13,6 mg/l), determinada experimentalmente para un sistema Hg(II)/lixiviado sometido al mismo procedimiento pero en ausencia de lodo rojo. El pH no fue ajustado (pH ~8,2 – 8,5), para mantener las características naturales del lixiviado. La cantidad de Hg(II) adsorbida fue determinada por diferencia, como en los casos anteriores. Además de Hg, en los sobrenadantes fue determinada la concentración de DOC.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El lodo rojo es una mezcla dinámica de partículas sólidas de composición, tamaño, solubilidad, cristalinidad, homogeneidad y estequiometría variables, las cuales se encuentran floculadas en un licor fuertemente alcalino. En este sistema, además, tienen lugar continuamente reacciones de intercambio ente las especies disueltas, los sólidos y la atmósfera, lo cual dificulta en gran medida su caracterización (Glenister y Thornber, 1985).

1. Propiedades físicas y químicas del lodo rojo.

1.1. Composición química del lodo rojo.

En la tabla 1.1.1 se presenta la composición química cuantitativa para el lodo rojo utilizado en este estudio. Los componentes mayoritarios del lodo rojo son óxidos de hierro, óxidos de titanio y óxidos de aluminio (~70%, en conjunto), conteniendo además cantidades apreciables de sílice y de compuestos de calcio y sodio (Figura 1.1.1.). En general, la composición química determinada se encuentra dentro de los márgenes comunes del lodo rojo producido en la factoría de San Cibrao (Tabla 1.1.2). Comentar que la composición química del lodo rojo depende directamente de la bauxita de origen y de las condiciones del proceso industrial aplicado para la obtención de la alúmina, lo cual conlleva una gran variabilidad en la composición del material en función de su origen (Tabla 1.1.2). Además de los elementos mayoritarios el lodo rojo contiene pequeñas cantidades de diversos metales; al respecto cabe subrayar las bajas concentraciones encontradas de arsénico, mercurio y cadmio.

Un aspecto destacable de la composición química del lodo rojo es su elevado contenido en álcalis, puesto de manifiesto en su elevado contenido en sodio y carbonatos. El elevado contenido en sodio provoca la dispersión de las partículas finas, lo cual se traduce en una conductividad hidráulica muy baja (Fuller *et al*., 1982). El sodio en el lodo rojo existe principalmente como sodio soluble en el licor, sodio cambiable y sodio fijado en el producto de desilicación (DSP). La liberación de sodio de estas fases provoca la formación de NaOH y carbonato que proporciona al lodo rojo sus propiedades salinas y alcalinas. De modo general se ha estimado que el lodo rojo contiene aproximadamente un 3 – 4% de óxido de sodio, del cual aproximadamente el 70% se corresponde con Na fijado en el DSP (Wong y Ho, 1988). Barrow (1982) ha sugerido que el Na contenido en el DSP se libera lentamente como consecuencia de la

descomposición del DSP, liberándose alcalinidad a la disolución, proporcionando así a la misma un elevado pH.

Por otra parte, el elevado contenido en óxidos, sobre todo de Fe y Al, proporcionan al lodo rojo una elevada reactividad superficial y resistencia química, reforzada por la importante cantidad de óxidos de titanio, principalmente en forma de rutilo (TiO_2)

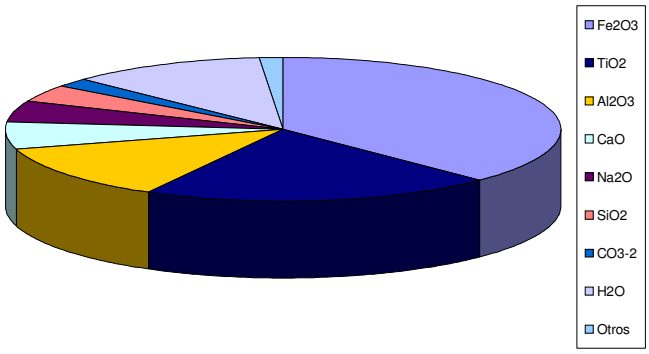


Figura 1.1.1 – Composición cuantitativa del lodo rojo utilizado en el presente estudio determinada experimentalmente por digestión ácida y análisis.

El lodo rojo (seco al aire) presenta también una importante proporción de agua total, reflejada en la pérdida de peso detectada por calcinación a 1000 ºC. Del 11,34% de agua eliminada por calcinación a 1000 ºC únicamente un 1,80% se corresponde con la pérdida de agua eliminada por secado a 105 ºC, lo que supone un 9,54% de agua de cristalización.

Aunque no tenga mayor trascendencia para este trabajo, cabe comentar que el contenido en nutrientes en el lodo rojo es bajo. El lodo rojo presenta cantidades muy pequeñas de carbono y nitrógeno (<0,1%). Igualmente, aunque la concentración de P total no es baja (510,4 mg P_2O_5/100 g LR), la cantidad de este P que se encuentra como P asimilable (0,82 mg P_2O_5/100 g LR) sí lo es (únicamente el 0,16% del P total en el lodo rojo es P asimilable). Este déficit de nutrientes en el lodo rojo representa una dificultad añadida (a la alcalinidad del material) para la recuperación de las balsas de

almacenamiento del material, como ha sido mostrado por Barral (2000), quien ensayó lodos de EDAR como posible enmienda del material con vías a su revegetación.

Tabla 1.1.1 – Composición química del lodo rojo

Elementos mayoritarios (% p/p)

Fe_2O_3	TiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	SiO_2	CO_3^{-2}	P_2O_5	H_2O(1000ºC)
37,22 ± 0,33	20,10 ± 0,59	12,40 ± 1,07	6,30 ± 0,20	4,64 ± 0,41	3,81 ± 0,16	1,80 ± 0,33	0,51 ±0,02	11,34 ± 0,02

Elementos minoritarios (% p/p)

Cr_2O_3	ZrO_2	MgO	CuO	NiO	SrO
0,30 ±0,01	0,36 ±0,02	0,14 ±0,00	0,05 ±0,00	0,01 ±0,00	0,01 ±0,00
MnO_2	K_2O	Rb_2O	As	Hg	Cd
0,06 ±0,00	0,05 ±0,02	0,02 ±0,00	$10\cdot\times10^{-5}$ ±0,00	3×10^{-5} ±0,00	1×10^{-4} ±0,00

Un aspecto que merece ser tratado con más detalle es la posible presencia de componentes radiactivos en el lodo rojo. La presencia de elementos radiactivos en el lodo rojo fue puesta de manifiesto por primera vez por Summers *et al*. (1993), quienes observaron un incremento de la radiación gamma (γ) en suelos arenosos de Australia Occidental tratados con lodo rojo/yeso para reducir las pérdidas por lavado de fósforo. La bauxita contiene pequeñas cantidades de torio, uranio y potasio, los cuales se concentran en el residuo. Los radionúclidos de la bauxita, utilizada como mena de alúmina, permanecen en el residuo, resultando en el incremento en la concentración de radionúclidos en las fracciones gruesa (arenas) y fina (lodo rojo) del residuo. En la tabla 1.1.3 se muestran los valores típicos de concentración de uranio, torio y potasio en bauxita y residuo (arena y lodo rojo). La radiación ionizante emitida por los radionúclidos presentes en el residuo presenta una distribución espectral compleja de radiaciones α, β y γ (Summers *et al*., 1993). Teniendo en cuenta la atenuación de la radiación α y β en los suelos, la radiación γ es el aspecto de mayor interés en términos de medidas de medidas de dosis de radiación externa asociadas a la utilización de este material.

Tabla 1.1.2 – Composición química (% en peso) de lodo rojo con diferente origen

	Fe_2O_3	Al_2O_3	TiO_2	CaO		SiO_2	PC[1]	Referencia
ALCOA (España)	35,0	20,5	22,5	5,0	4,5	6,0	9,0	Pérez (1999)
ALCOA (España)	31,8	20,1	22,6	4,8	4,7	6,1	9,5	Moya *et al*. (1987)
Japan	34,2	20,5	3,3	NR	9,4	17,2	12,0	Shioa y Akashi (1977)
Alemania	29,0	26,0	8,0	NR	9,0	14,0	NR	Scheffer *et al*. (1986)
Surinam	33,4	24,3	3,6	5,0	8,0	16,0	14,0	Simons (1983)
Arkansas	10,1	5,5	3,6	47,2	3,6	23,1	4,4	Whittaker *et al*. (1955)[2]
Pinjarra (Australia)	36,2	17,1	3,9	3,9	1,6	23,8	10,4	Ward (1983), Summers *et al*. (1987)
Jamaica	51,5	15,0	6,7	7,0	0,97	1,7	9,3	Knight *et al*. (1986)
Italia	32,8	25,9	8,7	2,1	6,0	16,8	7,6	Amat di San Filippo y Usai (1988)
Seydişehir (Turquía)	39,70	18,71	4,90	4,47	8,82	14,52	8,15	Çengeloğlu *et al*. (2001)
Seydişehir (Turquía)	37,3	17,6	5,6	4,4	8,3	16,9	7,2	Apak *et al*. (1998)
Seydişehir (Turquía)	38,3	14,1	NR	4,1	NR	2,5	NR	Akay *et al*. (1998)
Seydişehir (Turquía)	36,94	20,39	4,98	2,23	10,10	15,74	8,19	Altundoğan *et al*. (2000)
Corea	16,6	23,7	6,7	6,7	11,6	22,9	11,8	Park *et al*. (2002)
HINDALCO (India)	38,80	17,28	18,8	NR	6,86	9,64	7,34	Gupta y Sharma (2002)
Kwinana (Australia)	31	20	3	5	3	27	12	Robson (1982)
Kwinana (Australia)	40,5	27,7	3,5	5,1	3,8	19,9	NR	Glenister y Thornber (1985)
Reino Unido	33,6	0,6	NR	NR	NR	NR	NR	Lombi *et al*. (2004)[3]
Hungría	25,1	1,32	NR	NR	NR	NR	NR	Lombi *et al*. (2004)[3]

[1]PC : pérdida de peso por calcinación a 1000 ºC.
[2]Valores para lodo marrón, no lodo rojo.
[3]Contenido en óxidos de Fe y Al calculado mediante extracción con ditonito de Na y citrato.

Tabla 1.1.3 – Concentraciones típicas para uranio, torio y potasio (ppm) en bauxita y residuo de bauxita (grueso y fino)[1]

Material	Uranio	Torio	Potasio
Bauxita	22	110	2500
Lodo rojo	23	250	7100
Arena roja	5	110	900

[1]Datos suministrados por Alcoa of Australia Ltd , Kwinana Refinery, Australia Occidental en 1989 para muestras compuestas por material muestreado diariamente durante 3 meses.

Las investigaciones realizadas en Australia han mostrado que los aumentos en la radioactividad en suelos tratados con lodo rojo y en los lixiviados son despreciables, especialmente a dosis de aplicación bajas (Summers *et al*., 1996; Snars *et al*., 2003). Summers *et al*. (1993) demostraron que para dosis de lodo rojo menores que 1500 t/Ha el aumento en la exposición a radiación no supera los estándares recomendados. En cualquier caso, las autoridades medioambientales de Australia han establecido un límite de 20 t/Ha para la aplicación de lodo rojo, que no puede repetirse más de 5 veces cada 5 años (Environmental Protection Authority, 2000).

Los resultados de los análisis realizados para el lodo rojo utilizado en este estudio se muestran en la tabla 1.1.4, expresados como actividad específica (actividad por unidad de masa, expresando la actividad la rapidez con que los radionúclidos se desintegran, 1Bq = 1 desintegración/segundo) Los resultados obtenidos muestran la presencia de radionúclidos de uranio, torio, y sus descendientes, y potasio.

En la serie natural del ^{238}U (^{238}U, ^{226}Ra, ^{210}Pb) se observa un desequilibrio entre el ^{238}U y el ^{226}Ra, debido probablemente al tratamiento químico sufrido por la muestra. El equilibrio secular no suele darse en residuos industriales que han experimentado previamente un tratamiento químico, puesto que éste fracciona los diferentes radioelementos presentes en la muestra debido a su diferente comportamiento químico. Sin embargo, sí se observa un equilibrio entre el ^{226}Ra con sus descendientes, como se observa en el valor del ^{210}Pb.

En la serie del ^{232}Th, el ^{228}Ac se encuentra en equilibrio con su progenitor, el ^{232}Th, por lo que ambos tienen la misma actividad. En este caso, toda la serie se encuentra en equilibrio.

También se pueden comentar los resultados obtenidos para el ^{40}K, radionúclido natural que no forma cadena radiactiva. El bajo valor de ^{40}K es consecuencia del bajo contenido en arena del lodo rojo.

Los valores de ^{238}U encontrados en lodo rojo son significativamente más altos (~18 veces) que los valores típicos de un suelo de España (20 ± 8 Bq/kg)

Un parámetro que se suele utilizar para clasificar los materiales de construcción, con objeto de poner limites de radiactividad admisible para su uso convencional es el *radio equivalente*, que se define como la cantidad de ^{226}Ra que daría la misma dosis externa radiactiva que la suma de las contribuciones de todas las series radiactivas, supuesto equilibrio secular. Para el lodo rojo el valor calculado del *radio equivalente* fue de 208 Bq/kg, un valor unas 2 veces superior al valor típico de 100 Bq/kg de un suelo de España. Esto significa que si de un suelo recibimos una dosis externa de ~0,4 mSv/año, de la superficie del lodo rojo recibiríamos una dosis equivalente de aproximadamente ~0,8 mSv/año, que se encuentra por debajo del incremento (fracción de dosis que es superior a la radiación de fondo) límite por uso del residuo en la dosis equivalente de 1 mSv/año (ICRP, 1990).

Entre los radioelementos detectados en el lodo rojo el Ra es el que debe experimentar un mayor control debido a: (i) las emanaciones de radón que genera, (ii) su radiotoxicidad relativamente alta cuando se ingiere y (iii) sus descendientes son los que más pueden contribuir a una exposición externa sobre personas que realicen actividades sobre grandes depósitos.

Tabla 1.1.4 – Radioisótopos presentes en el lodo rojo (seco al aire y molido) utilizado en este estudio

Radionúclido	Actividad específica[1] (Bq/kg lodo rojo)
U-235	14,1 ± 1,9
U-238	350 ± 14
Ra-226	203 ± 35
Pb-210	201 ± 25
Ac-228	598 ± 18
Bi-212	659 ± 35
Pb-212	621 ± 38
Tl-208	204 ± 15
K-40	62 ± 13

[1]El error expresado corresponde a 2 sigma.

1.2. Composición mineralógica.

La mineralogía del lodo rojo es compleja, como consecuencia de la composición variable de la bauxita de la que procede y de las condiciones del proceso industrial del que se origina. El análisis por difracción de rayos X muestra que las formas cristalinas predominantes son hematites y rutilo, presentando también cantidades menores de los óxidos magnetita, boehmita, ilmenita y el silicato de neoformación sodalita (Figura 1.2.1) y trazas de goethita y bayerita. La sodalita presente en el lodo rojo es la denominada sodalita Bayer ($3(Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}2SiO_2{\cdot}nH_2O){\cdot}Na_2X$, donde X puede ser CO_3, SO_4, 2OH, 2Cl o una mezcla de todos ellos dependiendo de la composición e impurezas del licor de digestión. El valor de *n* puede oscilar entre 0 y 2) (Chvedov *et al*., 2001). Predominan por lo tanto los minerales de baja solubilidad (Tabla 1.2.1.), lo cual confiere al lodo rojo una gran estabilidad química. Esta composición mineralógica sugiere una elevada estabilidad del material en agua, disoluciones salinas, ácidos, base y disolventes orgánicos.

Tabla 1.2.1 – Composición mineralógica (semicuantitativa) del lodo rojo utilizado

Mineral	%
Rutilo (TiO_2)	50
Hematites (α-Fe_2O_3)	30 - 50
Magnetita (Fe_3O_4)	3 - 10
Ilmenita ($FeTiO_3$)	3 - 10
Boehmita (γ-AlOOH)	3-10
Goethita (α-FeOOH)	trazas
Bayerita (α-$Al(OH)_3$)	trazas
Sodalita ($Na_4Al_3Si_3O_{12}Cl$)	trazas
Gibbsita (γ-$Al(OH)_3$)	trazas

La composición mineralógica del lodo rojo utilizado en este estudio puede ser considerada, comparativamente, como típica del material (Tabla 1.2.2.), pero con una elevada abundancia relativa de rutilo en su composición. Además de las formas cristalinas citadas, el lodo rojo presenta una serie de aluminosilicatos de sodio y de calcio, que se corresponden con el producto de desilicación, y diversos óxidos amorfos de Fe, Al y Ti. Al respecto, Glenister y Thornber (1985) observaron que los valores calculados por análisis químico para los contenidos de sodalita y aluminato de calcio eran mucho mayores que los obtenidos por difracción de rayos X, sugiriendo que gran parte de estos compuestos se encuentran presentes en forma amorfa.

El producto de desilicación no es un compuesto simple y bien identificado, sino que consta de una serie de compuestos de tipo zeolítico. Leiteizen *et al*. (1978) sugirieron que se forman tres tipos de hidroaluminosilicatos de sodio, con una estructura similar a las zeolitas naturales sodalita, nosean y cancrinita. Dos estudios (Robertson y Ho, 1987; Wong y Ho, 1988) concluyeron que el DSP es una zeolita similar al nosean con una estructura de sodalita cúbica. Las propiedades del lodo rojo se ven influenciadas en gran medida por la presencia de estos compuestos de tipo zeolítico, los cuales aportan al material una gran porosidad y capacidad de cambio. Al mismo tiempo, este tipo de estructuras, en forma de red tridimensional con canales, actúan como tamices moleculares, permitiendo el paso de átomos y moléculas de pequeño tamaño e impidiéndoselo a átomos y moléculas de gran tamaño. Además, la liberación de Na también va a venir marcada en gran medida por la presencia de este tipo de compuestos (Wong y Ho, 1995). El lodo rojo también incluye productos derivados del tratamiento cáustico como calcita y aluminato de calcio hexahidratado ($3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6H_2O$) y una forma de fosfato de calcio, además de $Ca(OH)_2$ libre y algún resto de gibbsita no extraída durante el proceso Bayer.

Tabla 1.2.2 - Composición mineralógica de lodo rojo con diferente origen

Mineral	%		
	(1)	(2)	(3)
Hematites	25,8	34,90	25
Goethita	21,6	NR	NR
Cuarzo	14,7	Trazas	NR
Aluminato de Ca	6,8	NR	NR
Sodalita	6,7	32,30	NR
Boehmita	6,4	Trazas	5-10
Calcita	5,6	1,20	NR
Gibbsita	4,5	NR	10
Moscovita	3,6	NR	Trazas
Anatasa	3,1	Trazas	NR
Yeso	1,2	NR	NR
Cancrinita	NR	4,60	NR
Diáspora	NR	2,50	NR
Ilmenita	NR	NR	5

(1) Glenister y Thornber (1985)
(2) Altundoğan et al (2000)
(3) Pérez (1999)
NR = no referenciado

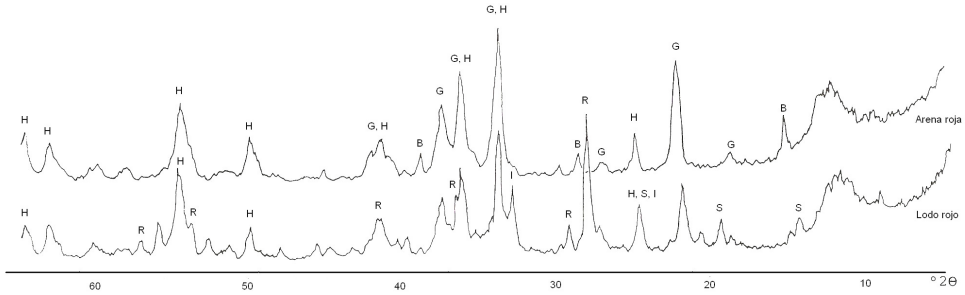


Figura 1.2.1 – Difractogramas de Rayos X de lodo rojo y arena roja. H = hematites; G = goethita; B = boehmita; R = rutilo; I = ilmenita; S = silicato complejo de Al y Na (sodalita Bayer).

La composición mineralógica del lodo rojo aporta información acerca de las propiedades del material, de su reactividad y de su estabilidad química. Entre los componentes mayoritarios, y dentro de los óxidos de Fe, destaca la hematites (α – Fe_2O_3) (30 – 50 %). Este mineral presenta una estructura conformada por capas de octaedros FeO_6, con empaquetamiento hexagonal compacto, unidos por caras y aristas, con una ocupación de huecos octaédricos 2/3. Presenta por tanto una estructura muy compacta, lo cual supone una elevada densidad. Este mineral es responsable del color rojo característico del material. Gran parte de las propiedades de los óxidos de Fe son reconocibles en el lodo rojo, así, los óxidos de Fe frecuentemente se presentan como cristales muy pequeños, lo cual supone una gran superficie reactiva. A pesar de su pequeño tamaño de partícula, presentan solubilidades muy bajas ($K_{ps} = 10^{-39} – 10^{-44}$). Los óxidos de Fe presentan carga eléctrica superficial variable, es decir, dependiendo del pH del medio presentan un predominio de cargas positivas o negativas en su superficie. La reactividad superficial de los óxidos de Fe es muy alta, así pueden adsorber aniones, cationes metálicos y ácidos orgánicos. Además de la hematites, el lodo rojo contiene otros minerales de Fe en menor proporción, pero que también aportan al conjunto de las propiedades del material sus propiedades particulares. Tal es el caso de la magnetita (3 – 10 %), que se caracteriza por ser un mineral ferromagnético con una estructura cúbica, en la cual 1/3 de los átomos de Fe se encuentran coordinados tetraédricamente con el O y 2/3 presentan coordinación octaédrica. Cada celdilla unidad presenta 32 átomos de O y 24 sitios para el Fe, los cuales se encuentran todos ocupados.

Además de óxidos de Fe, el lodo rojo presenta importantes cantidades de óxidos de Al, gran parte de los cuales se encuentran en forma amorfa o de baja cristalinidad. Entre los compuestos de aluminio cristalinos identificados en el difractograma de Rayos X se encuentran la boehmita (3 – 10%) y la gibbsita (trazas). La boehmita es un óxido constituyente esencial de las bauxitas y es un mineral más estable que la gibbsita. Los óxidos de Al presentan como propiedad más destacable su capacidad para reaccionar con aniones mediante reacciones de tipo electrostático (con Cl^- y NO_3^-) o mediante reacciones de intercambio de ligando (con SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, AsO_4H^{2-} y SiO_4^{4-}, entre otros). Por último, el lodo rojo presenta un elevado porcentaje de óxidos de Ti, parte de los cuales se encuentran formando parte de compuestos combinados de Al y Ti del producto de desilicación. Entre las formas cristalinas presentes en el lodo rojo estudiado el rutilo es la forma mayoritaria (~50%), con menores cantidades de ilmenita. El rutilo es un mineral que presenta gran estabilidad química. La ilmenita es un mineral denso, heredado de rocas ígneas o metamórficas. Ambos minerales presumiblemente aportan al lodo rojo estabilidad frente al ataque químico y una potencial actividad fotocatalítica, contribuyendo también a la reactividad superficial.

1.3. Propiedades físicas.

La existencia de poros ocupados por líquido y gas en los suelos es una consecuencia derivada de la naturaleza particular del material. Esta naturaleza multifase característica de los suelos se cumple también para el caso de materiales como el lodo rojo, para el cual se pueden definir las mismas relaciones entre pesos y volúmenes de los componentes básicos del sistema. Desde el punto de vista de la ingeniería, los parámetros físicos más importantes son la densidad y peso unitario, el peso específico, el índice de poros, la porosidad, el grado de saturación y la conductividad hidráulica. Las medidas realizadas para calcular esos parámetros son el peso y el volumen del espécimen húmedo, el peso del mismo espécimen tras su secado y el volumen de los sólidos.

Es importante señalar que las propiedades enumeradas, excepto el peso específico de las partículas sólidas, dependen directamente del tratamiento experimentado por el material en función de la aplicación propuesta, por esta razón, en este apartado se discuten brevemente los resultados obtenidos para lodo rojo tal y como fue muestreado a la salida de los filtros de tambor, únicamente como referencia descriptiva de sus características. Los resultados presentados no deben ser considerados

desde el punto de vista de la aplicación geotécnica del material. Los mismos parámetros serán discutidos en profundidad más adelante para lodo rojo procesado (seco y pulverizado) en relación con los diferentes parámetros de relevancia geotécnica, como la compactación, permeabilidad y consolidación, entre otros.

1.3.1. Humedad y peso específico.

En la tabla 1.3.1 se muestran los resultados obtenidos para las propiedades físicas estudiadas del lodo rojo utilizado en este trabajo. Entre ellas destacan el gran contenido en humedad inicial (de hecho el lodo rojo es una suspensión alcalina) y el elevado peso específico, reflejo del elevado contenido en óxidos de hierro.

El peso específico de los residuos mineros es muy variable y depende de la naturaleza de la roca madre y del contenido de minerales del residuo en sí. Incluso, es variable a lo largo del proceso de explotación debido a la variación de los procesos de la planta (Cancela, 1990). Es muy importante determinarlo en cada caso en concreto. El valor obtenido para el lodo rojo es similar a los valores referenciados por Krishnamohan *et al.* (1992) para lodo rojo, comprendidos entre 3,45 y 3,65. Comparativamente, el lodo rojo presenta un peso específico similar al de otros residuos metálicos, como por ejemplo residuos de hierro, plomo-zinc y oro-plata; y muy superior al peso específico de otros residuos mineros, como por ejemplo los residuos de carbón (Tabla 1.3.2.).

Tabla 1.3.1 – Propiedades físicas del lodo rojo muestreado

Parámetro	Valor	Unidades
Humedad	49,0	%
Densidad aparente	1,9	Mg/m^3
Densidad seca	1,4	Mg/m^3
Peso específico (G_s)	3,4	
Porosidad (n)	0,6	
Índice de poros (e)	1,3	
Grado de saturación (S)	90	%
Peso unitario (seco)	15,0	kN/m^3

Igualmente, al analizar el valor de la densidad seca inicial del lodo rojo se observa que el valor obtenido refleja el elevado peso específico del material, con un valor similar al de los residuos metálicos (Tabla 1.3.2.). El control de la densidad seca inicial es fundamental en la reproducción de probetas para ensayos, pues este parámetro controla el comportamiento tensión-deformación, aunque como se ha comentado anteriormente para el presente trabajo el valor inicial de este parámetro no es demasiado

relevante, pues el lodo rojo es sometido a un proceso de secado, pulverización, rehumectación, remoldeado y compactación para obtener probetas con una densidad seca muy diferente a la de vertido en la balsa de almacenamiento. Evidentemente, la densidad seca inicial del lodo rojo será probablemente inferior a los valores del material almacenado en la balsa de vertido, puesto que fue muestreado a la salida de los filtros de tambor, por lo que el material no experimentó procesos de sedimentación y consolidación, si bien, en general los residuos mineros se depositan en las balsas con altos índices de huecos lo que supone bajos valores de densidad aparente. El valor de la densidad seca inicial obtenido para el lodo rojo estudiado es similar (ligeramente superior) a los valores referenciados para el material, comprendido entre 370 y 1240 kg/m^3. El valor de la densidad aparente inicial obtenido para el lodo rojo muestreado es superior al valor de 1,13 Mg/m^3 obtenido por Green *et al*. (1992). Comentar que los valores de la densidad aparente y densidad seca del material pueden presentar una gran variabilidad dependiendo del tiempo de almacenamiento en la balsa y de la profundidad, debido a los procesos de consolidación que experimentan las capas más profundas de lodo rojo con los sucesivos vertidos de nuevo residuo. Así, Graham y Fawkes (1992) observaron valores tan diferentes como 370 – 760 kg/m^3 y 800 – 1240 kg/m^3 para lodo rojo vertido recientemente y lodo rojo tras 15 años de almacenamiento muestreado a una profundidad de 8 metros, respectivamente. Esta variabilidad es importante con vistas a la optimización del proceso de vertido y del análisis de estabilidad de las balsas, pero presenta una importancia mínima para el presente trabajo, pues se considera la utilización del material seco, pulverizado, homogeneizado y compactado.

Tabla 1.3.2 – Peso específico y densidad seca inicial para diferentes residuos mineros (Vick, 1983)

Minería	Peso específico	Densidad seca inicial
Hierro	3,0-3,5	1,1-1,9
Cobre	2,7-2,9	1,2-1,7
Plomo-Zinc	2,8-3,4	1,4-1,8
Estaño	2,7-2,9	1,5-1,75
Tungsteno-Molibdeno	2,7-2,9	1,4-1,60
Carbón	1,4-2,2	0,75-1,60
Yeso	2,35-2,55	0,85-1,45
Oro-Plata	2,90-3,10	1,20-1,50
Uranio	2,70-2,80	1,10-1,55
Aluminio	2,8-3,27	1,4
Fosfatos	2,7-2,9	-
Caolines	-	1,3-1,8

1.3.2. Conductividad hidráulica.

La conductividad hidráulica del lodo rojo depositado sobre el soporte arenoso fue de 1,08 × 10^{-4} m/s y 1,23 × 10^{-4} m/s (para dos medidas consecutivas del mismo espécimen). Las pérdidas de material coloidal (que se evidenciarían en la coloración rojiza del efluente) fueron de poca entidad. Los valores de permeabilidad inicial obtenidos para el lodo rojo fueron superiores a los valores típicos referenciados para el material de aproximadamente 10^{-6} m/s (Krishnamohan *et al.*, 1992). La conductividad hidráulica del material es baja, pero muy lejos del valor mínimo requerido para actuar como barrera de impermeabilización (~10^{-9} m/s).

1.3.3. Susceptibilidad magnética de masa.

La susceptibilidad magnética de masa del lodo rojo medida fue de 112 × 10^{-6} unidades C.G.S., atribuible a la presencia de una pequeña proporción de magnetita.

1.3.4. Superficie específica, porosidad y microestructura.

La superficie específica es una propiedad física de los sólidos que ha sido utilizada como indicador de su reactividad potencial. Los materiales que presentan elevados valores de superficie específica son considerados más reactivos para la retención de iones nutrientes y elementos tóxicos traza. Además, la superficie específica es un parámetro de entrada muy importante en los modelos de complejación química superficial para la adsorción de iones y en los modelos de transporte que incorporan modelos de complejación superficial. Diversas propiedades físicas y químicas de los sólidos, incluyendo la capacidad de adsorción de iones, se relacionan en gran medida con la superficie específica.

Es importante señalar que la superficie específica es una medida relativa, cuyo valor depende de la escala y de la técnica de medida (Goldberg *et al*., 1999). Esto es especialmente importante para el caso de los óxidos, particularmente para los óxidos amorfos, puesto que la caracterización de la porosidad interna afecta sustancialmente al valor final de la superficie específica y consecuentemente afecta a nuestra capacidad para entender y evaluar correctamente la reactividad de esos productos (Goldberg *et al*., 2001). Por estas razones, la superficie específica del lodo rojo fue determinada utilizando dos técnicas experimentales: (i) adsorción de N_2 Brunauer-Emmet-Teller (BET) multipunto y (ii) adsorción de etilenglicol monoetil éter (EGME) (Heilman y Carter, 1965).

Los valores obtenidos para la superficie específica de lodo rojo (seco al aire, pulverizado y con tamaño de partícula <0,250 mm) fueron S_{BET} = 23,71 ±0.06 m^2/g y S_{EGME} = 95,24 ±2,98 m^2/g, donde S_{BET} y S_{EGME} se refiere al valor determinado por adsorción de N_2 y por adsorción de EGME, respectivamente. Los valores obtenidos para el lodo rojo utilizado en este estudio son similares a los valores citados en la bibliografía para lodo rojo con origen diverso, los cuales se muestran en la tabla 1.3.3. Por otra parte, el valor de la superficie específica BET del lodo rojo es netamente inferior al valor obtenido por adsorción de EGME, lo cual no es sorprendente, puesto que se ha observado que el método BET (N_2) infravalora considerablemente el valor real de la superficie específica de algunos óxidos, como la ferrihidrita, probablemente como consecuencia de la agregación de nanopartículas, que hace inaccesible parte de la superficie al adsorbato, N_2 (Dzombak y Morel, 1990; Schwertmann y Cornell, 2000). En la misma línea, Goldberg *et al*. (2001) observaron valores de S_{EGME} entre 2 y 20 veces mayores que los obtenidos mediante el método BET para las mismas muestras de óxidos amorfos de aluminio. Es sabido que el EGME, una molécula polar, puede penetrar en sitios no accesibles para las moléculas de gases inertes, como el N_2. Este es por ejemplo, el caso de los silicatos laminares (montmorillonita y otros minerales de la arcilla), cuya superficie interlaminar es solamente accesible a moléculas polares. El lodo rojo no presenta silicatos laminares en su composición, por lo que la agregación de micro y nanopartículas del lodo rojo es probablemente el factor responsable de la diferencia observada en el valor obtenido para la superficie específica determinado por ambos métodos.

Tabla 1.3.3 – Superficie específica (BET) de lodo rojo de diferentes orígenes.

Material	SE (m^2/g)	Referencia
Lodo rojo (lavado en agua)	14,2	Apak *et al*. (1995)
Lodo rojo (activado con ácido)	20,7	Apak *et al*. (1995)
Lodo rojo (activado con calor y ácido)	28,0	Apak *et al*. (1995)
Lodo rojo activado (tratado con H_2O_2)	108	Gupta y Sharma (2002)
Lodo rojo Claremont (defloculado)	48,7	Chvedov *et al*. (2001)
Lodo rojo Claremont (floculado)	26,8	Chvedov *et al*. (2001)
Lodo rojo (mezcla de bauxitas)	20,0	Chvedov *et al*. (2001)
Lodo rojo Weipa (defloculado)	22,2	Chvedov *et al*. (2001)
Lodo rojo Weipa (floculado)	21,9	Chvedov *et al*. (2001)
Lodo rojo (Alcoa Europe San Cibrao)	58*	López *et al*. (1998)
Lodo rojo (Korea Chem. Co)	36	Park *et al*. (2002)
Lodo rojo neutralizado (Bauxsol)	30	Genç-Fuhrman *et al*. (2003)

*Determinado por el método EGME.

A pesar de las limitaciones del método, el valor de la superficie específica determinado por el método BET es el más frecuentemente utilizado, además de aportar información esencial sobre la porosidad del sólido. Por ello en este trabajo el término superficie específica se referirá al valor BET-multipunto a menos que se especifique lo contrario. En la tabla 1.3.4 se muestra la superficie específica y los parámetros de la ecuación BET calculados para el lodo rojo utilizado en este estudio. En la figura 1.3.1 se muestra la isoterma de adsorción-desorción obtenida para el lodo rojo. En conjunto, la isoterma de adsorción de N_2 obtenida para el lodo rojo utilizado en este estudio puede ser clasificada como una isoterma intermedia entre los tipos II y IV de la clasificación de Brunauer o BDDT (Brunauer *et al*., 1940) (Figura 1.3.2).

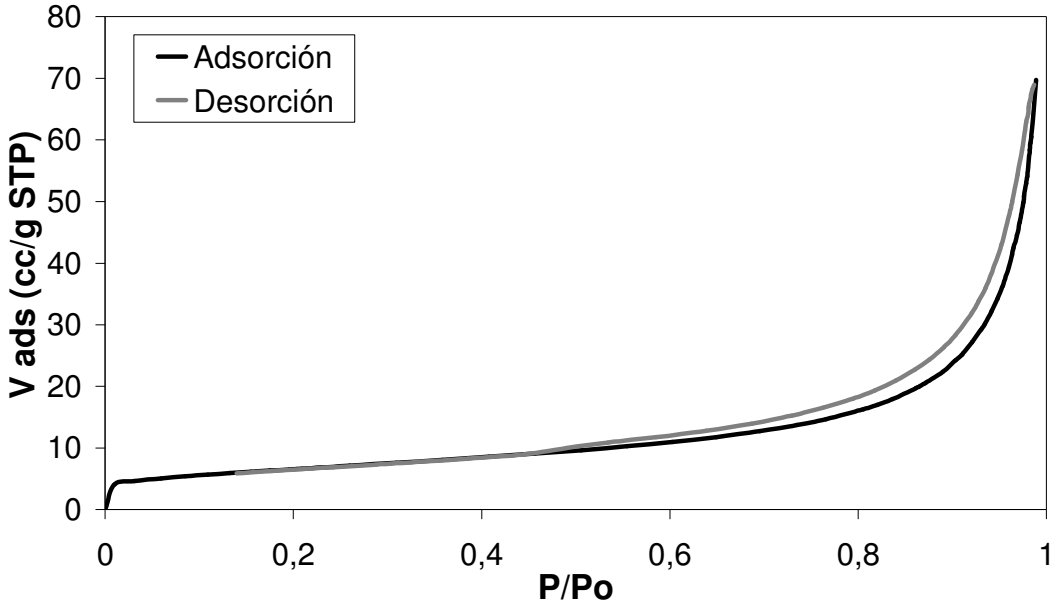


Figura 1.3.1 – Isoterma de adsorción – desorción de N_2 para lodo rojo

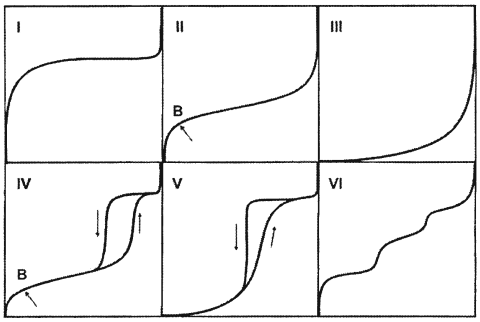


Figura 1.3.2 – Tipos de isotermas (clasificación IUPAC) (Brunauer *et al*., 1940)

La isoterma obtenida es similar a la obtenida por Park *et al*. (2002) para lodo rojo no tratado producido en Corea por Korea Chem. Co., aunque estos autores obtuvieron una isoterma claramente de tipo II de la clasificación de Brunauer o IUPAC.

Las isotermas de tipo II se caracterizan por una curva cóncava (respecto al eje de presión relativa) a bajas presiones, para luego aumentar linealmente y finalmente presentar forma convexa. Esta isoterma puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor se incrementa progresivamente a medida que aumenta la presión del gas. Se asume que el punto donde comienza la sección lineal de la isoterma representa el punto donde se ha completado la formación de la capa monomolecular (*monocapa*) y empieza la formación de las capas multimoleculares (*multicapas*). La ordenada en este punto nos da una estimación de la cantidad de adsorbato requerido para cubrir, por unidad de masa, la superficie del sólido con una capa monomolecular (*capacidad de monocapa*). Esta clase de isoterma es característica de sólidos no porosos o de adsorbentes macroporosos. Para este tipo de sistemas se cumple la total reversibilidad de la isoterma de adsorción-desorción, es decir, la ausencia del lazo de histéresis. La isoterma de tipo IV presenta una forma similar que la de tipo II a bajas presiones, siendo el rasgo distintivo de este tipo de isotermas su ciclo de histéresis. Es una isoterma característica de sólidos mesoporosos. La aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido (López, 2004). La condensación capilar es la fase final del proceso de adsorción de un vapor en un sólido poroso y se expresa de forma cuantitativa a través de la ecuación de Kelvin (ecuación 1.3.1):

$$\ln\frac{P}{P_0} = -\frac{2\gamma v_L 1}{RT\, r_c} \qquad [1.3.1]$$

Donde v_L es el volumen molar del líquido, γ es la tensión superficial, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta, P_0 es la presión de vapor y r_c es el radio del *core* del poro, que se relaciona con el radio del poro (r) mediante la expresión: $r_c = r - t(P)$; donde $t(P)$ es el espesor de la capa superficial.

Esto significa que la presión de vapor P sobre un menisco cóncavo debe ser inferior que la presión de vapor de saturación P_0. Por consiguiente, la "condensación capilar" de un vapor a líquido ocurriría en un poro a alguna presión P determinada por

el valor de r_c para el poro, y menor que la presión de vapor de saturación (siempre y cuando el menisco sea cóncavo, es decir, con ángulo de contacto <90º).

En los cálculos del tamaño de poro a partir de la isoterma de adsorción-desorción mediante la aplicación de la ecuación de Kelvin, la región de la isoterma implicada es el lazo de histéresis, puesto que es en este intervalo de presiones donde se produce la condensación capilar (en el punto de corte de ambas isotermas comienza el fenómeno de condensación capilar en los poros más finos).

Esto conduce a la siguiente pregunta: ¿Cuál es el origen de este ciclo de histéresis? La formación de una fase líquida a partir de un vapor no puede ocurrir en ausencia de una superficie sólida que sirve para nuclear el proceso. En cada poro, la película adsorbida actúa como un núcleo en el cual se produce la condensación cuando la presión relativa alcanza el valor determinado por la ecuación de Kelvin. En el proceso inverso de evaporación, no es necesario un proceso de nucleación, ya que la fase líquida se encuentra presente, de tal forma que la evaporación puede ocurrir de manera espontánea en el menisco tan pronto como la presión sea lo suficientemente baja. Por esta razón, los procesos de condensación y evaporación no tienen lugar de manera exactamente inversa, generándose un ciclo de histéresis. Una discusión en profundidad sobre la aplicación de estos principios a la estructura porosa de un sólido puede ser encontrada en Gregg y Sing (1982).

La isoterma de adsorción de N_2 obtenida para el lodo rojo puede ser dividida en tres regiones. En cada región, la isoterma presenta diferentes características que se corresponden con diferentes presiones de adsorción, lo cual indica que la adsorción de N_2 en el lodo rojo es un proceso multi – etapa y que el lodo rojo presenta diferentes tipos de poros. La primera región, que se corresponde con presiones muy bajas (P/P_0 <0,01), se corresponde con un aumento rápido de la adsorción. Este proceso es típico de poros con tamaño molecular, indicativo de la existencia de microporos (<2 nm de diámetro). Las moléculas de nitrógeno, cuyo diámetro es de aproximadamente 0,364 nm, pueden llenar rápidamente esos poros a presiones muy bajas. La segunda región, que se corresponde con una zona de presiones medias (P/P_0 = 0,01 – 0,45), muestra un proceso de adsorción superficial (formación de la monocapa), en la cual la cantidad de nitrógeno adsorbido aumenta ligera y progresivamente. En la zona de presiones relativas elevadas (P/P_0 >0,45), la isoterma se caracteriza por la existencia de un ciclo de histéresis, resultante de procesos de capilaridad en los mesoporos (2-50 nm de diámetro). En general, por comparación con las isotermas modelos, se puede concluir de

manera preliminar que el lodo rojo presenta diversas características superficiales, y consiste en una mezcla de estructuras de poro, con superficie microporosa, mesoporosa y macroporosa. Los sitios de adsorción de las diferentes superficies presentan energías de adsorción diferentes, lo que se refleja en las características multi – modelo de la isoterma de adsorción. Una isoterma similar, intermedia entre los tipos II y IV, ha sido observada para Al_2O_3 amorfo moderadamente poroso (Goyne *et al*., 2003).

En la figura 1.3.3 se muestra el ajuste de la ecuación BET (ecuación 1.3.2) a los datos experimentales mediante la representación gráfica de P/P_0 vs (1/[V(P_0/P-1)].

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \qquad [1.3.2]$$

Siendo P la presión real del gas, P_0 la presión de vapor de saturación, V_m es la capacidad de la monocapa y C una constante (C_{BET}).

La superficie específica (S_{BET}), el valor de la constante BET (constante C_{BET}) y el calor neto de adsorción pueden calcularse a partir de dicha representación y sus valores se muestran en la tabla 1.3.4.

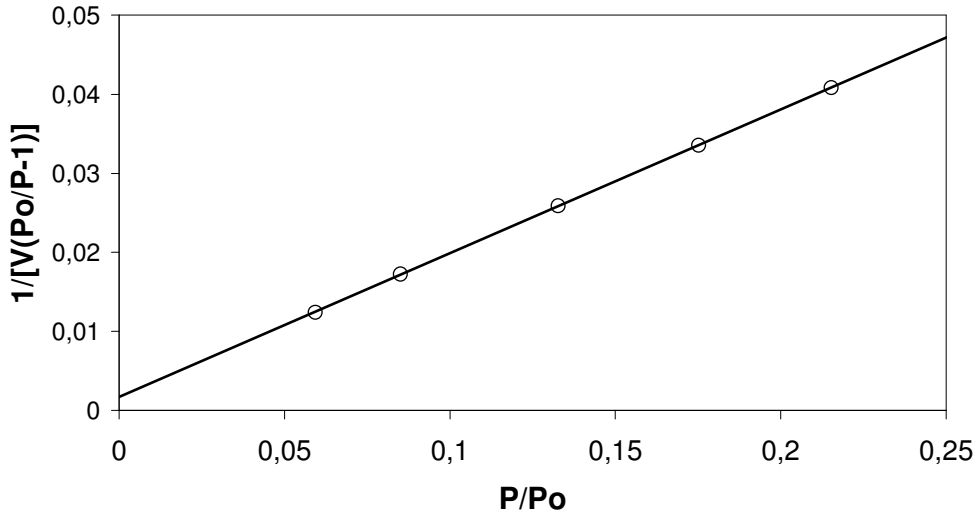


Figura 1.3.3 – Ajuste de la ecuación BET para la adsorción de N_2 por lodo rojo.

La constante C_{BET} aporta información sobre diferentes aspectos del proceso de adsorción, como la forma de la isoterma de adsorción, el calor neto de adsorción (CNA) y permite realizar una comparación de la cantidad relativa de adsorción (Park *et al*., 2002). Si C_{BET} es alto, entonces existe un punto de inflexión claro para una presión relativa baja en la isoterma de adsorción. El calor neto de adsorción (Tabla 1.3.4) puede ser obtenido a partir de la constante C_{BET} mediante la siguiente expresión:

$$\Delta E = E_0 - E_L = RT \ln (C_{BET}) \qquad [1.3.3]$$

Donde E_0 y E_L se refieren al calor de adsorción y al calor de licuefacción en la monocapa de la superficie de lodo rojo, respectivamente. R y T se refieren a la constante universal de los gases y a la temperatura en grados Kelvin, respectivamente.

Tabla 1.3.4 – Parámetros de adsorción de N_2 (BET) del lodo rojo estudiado.

	S_{BET} [a] (m^2/g)	C_{BET} [b]	CNA [c] (kJ/g)	V_m [d] (cm^3/g)	V_T [e] (cm^3/g)	R_p [f] (Å)
Lodo rojo	23,71	107,9	2,997	5,45	0,082	138

[a]Superficie específica determinada por el método BET de adsorción de N_2 a 77 K.
[b]Constante BET.
[c]Calor neto de adsorción calculado a partir del valor de C_{BET}.
[d]Volumen de monocapa BET.
[e]Volumen de poros total
[f]Diámetro de poro medio (calculado de la ecuación empírica $R_p = 4V_T / S_{BET}$)

La observación de las isotermas de adsorción-desorción permiten evaluar fenómenos de histéresis y por lo tanto la porosidad del sólido. Como se puede observar en la figura 1.3.1, la isoterma de adsorción no coincide con la isoterma de desorción para el intervalo de medias y altas presiones relativas, observándose un fenómeno de histéresis, hasta que ambas curvas se reúnen a P/P_0 ~0,45.

Las isotermas de adsorción y desorción comienzan a desviarse a valores por encima del 45% N_2; a presiones relativas <0,4 las isotermas de adsorción y desorción son prácticamente coincidentes, lo que sugiere una baja presencia de microporos. La histéresis más significativa se observa para el intervalo de 80 – 95% N_2. Una desviación de ambas curvas por encima del 80% N_2 es indicadora de la existencia de mesoporos ≥4 nm. Una desviación a aproximadamente 90% N_2 es indicadora de la existencia de mesoporos ≥9 nm. Para el lodo rojo se observa una histéresis significativa en las curvas de adsorción-desorción a 90-95% N_2. De acuerdo con las relaciones presión-tamaño de

poro de Lowell y Shields (1991), la histéresis en este intervalo se corresponde con mesoporos en el intervalo de 9 a 19 nm. Para el lodo rojo se observa también una ligera histéresis a valores por encima de presiones relativas P/P_0 >0,95, lo que indica la existencia de poros con tamaño superior a los 20 nm.

La geometría de los poros se encuentra relacionada con la forma del ciclo de histéresis, por lo que dependiendo del tipo de lazo de histéresis observado podemos realizar una estimación simplificada de la geometría dominante de los poros del lodo rojo. El fundamento teórico de esta asociación entre histéresis y geometría de poro es descrito en profundidad por Gregg y Sing (1982). Es evidente que un sólido mesoporoso real está compuesto por una serie interconectada de poros de diferentes formas y tamaños, de modo que en la práctica casi nunca se verifica exactamente ninguno de los ciclos teóricos ideales de histéresis. Sin embargo, la mayoría de las isotermas de materiales mesoporosos con ciclo de histéresis pueden ser agrupadas en función de la forma del ciclo de histéresis según la clasificación IUPAC en isotermas H_1, H_2, H_3 y H_4 (Figura 1.3.4). El lodo rojo presenta una isoterma con ciclo de histéresis que puede ser clasificado como H_1. Cada una de estas isotermas está asociada con una, o varias, estructuras porosas. La isoterma H_1 es obtenida en adsorbentes que presentan poros cilíndricos o cerrados, o aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes.

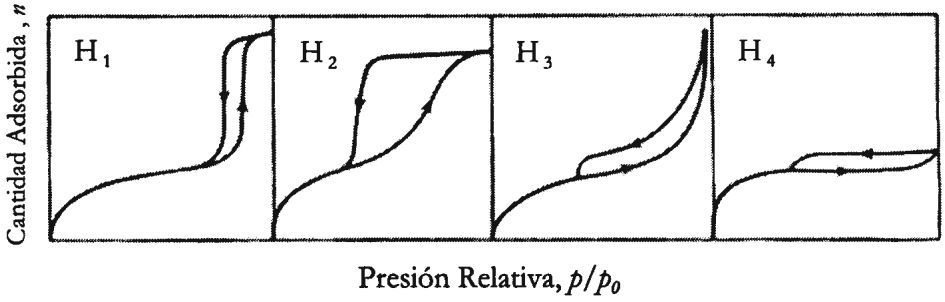


Figura 1.3.4 – Clases de histéresis (IUPAC) de las isotermas de adsorción (Greg y Sing, 1982)

Como se ha dicho anteriormente, la observación de la isoterma de adsorción-desorción de N_2 permite realizar una aproximación simplificada de la geometría de los poros presentes en el sólido. Una geometría de poros cilíndrica cerrada (en forma de

tubo de ensayo) se manifiesta en la coincidencia de las curvas de adsorción y desorción. Si el lodo rojo presentara poros únicamente con geometría cilíndrica cerrada en uno de sus extremos, o poros cónicos en forma de V, entonces la isoterma de adsorción-desorción obtenida debería presentar ramas de adsorción y desorción coincidentes en todo el rango de presiones. Otro tipo de poros son los poros cilíndricos abiertos en sus extremos, la presencia de estos poros se manifiesta por la aparición de un ciclo de histéresis. En este caso, cuanto menor sea el radio interno del poro el ciclo de histéresis será más ancho. Una variante del poro cilíndrico utilizada para explicar el fenómeno de histéresis es el denominado "poro tintero", que se compone de un poro cilíndrico cerrado en uno de sus extremos y en el otro extremo un poro cilíndrico abierto de menor radio. Este modelo es una simplificación y en la realidad se trata de espacios porosos de forma cilíndrica interconectados entre sí. La forma del lazo de histéresis dependerá de las relaciones entre los radios de los cilindros.

Numerosos sólidos porosos están formados por aglomerados de partículas esféricas, el modelo más simple es el representado por esferas de igual radio en una configuración cúbica regular, produciendo la formación de poros en la forma de intersticios entre las partículas constituyentes. La presencia de estos poros también se manifiesta en la aparición de un ciclo de histéresis. Un último tipo de poros tipo es el denominado de placas paralelas (*slit-shaped*); este tipo de poros ha sido observado mediante microscopia electrónica en diferentes materiales mesoporosos y presentan un ciclo de histéresis de tipo H_3, siendo típico de arcillas laminares. La isoterma obtenida para el lodo rojo difiere en gran medida a las presentadas por este tipo de materiales, por lo que la presencia de esta geometría de poro es poco probable.

La isoterma de adsorción-desorción obtenida sugiere la presencia de poros cilíndricos cerrados en el rango de los poros de menor tamaño (bajas presiones relativas) como se extrae de la coincidencia de las curvas de adsorción y desorción a bajas presiones. El ciclo de histéresis observado sugiere también la presencia de poros cilíndricos abiertos, pero no de radio pequeño, como se manifiesta en la poca anchura del lazo de histéresis, y más probablemente la presencia de espacios porosos de diverso diámetro interconectados entre si. Por último, gran parte de la porosidad del lodo rojo se debe en gran medida a la aglomeración de partículas de menor tamaño que generan espacio poroso. Como veremos más adelante, la distribución de tamaños de poro y la irregularidad en los picos de distribución para los diámetros de poro más grandes (macroporos) refuerzan esta afirmación.

Otro aspecto sobre el que la isoterma obtenida nos aporta información es la estructura de la red de poros, esto es, su interconexión y accesibilidad. La histéresis observada puede ser consecuencia de un mecanismo de poro individual o de efectos de interconexión de poros. La estructura de la red de poros, si bien es irrelevante para el proceso de adsorción de N_2, es un aspecto crítico en los procesos de desorción. Así, cuanto más interconectada se encuentre la red de poros, la inflexión de la isoterma de desorción se moverá más hacia la derecha (Wang *et al*., 2004). La proximidad observada entre ambas curvas para el lodo rojo sugiere una elevada conectividad entre los poros del material.

El tramo de la isoterma de adsorción correspondiente a la adsorción multicapa fue analizada mediante la aplicación de la ecuación de Frenkel-Halsey-Hill (FHH), que puede expresarse de una manera general (Gregg y Sing, 1982):

$$\ln (P_0 / P) = b / \theta^s \qquad [1.3.3]$$

Donde b es una constante función de la energía de adsorción en la primera capa, pero que debe ser considerada como una constante empírica, θ es la ocupación superficial fraccional y s es un parámetro relacionado con la fuerza de interacción entre el adsorbato y el sólido, y suele presentar valores comprendidos entre 2 y 3. La validez de la ecuación de FHH puede ser comprobada mediante la representación gráfica del log log (P_0/P) frente a log (N/N_m), obteniéndose una línea recta con pendiente $-s$ para la región multicapa de la isoterma. El ajuste de la ecuación de FHH a los datos experimentales obtenidos para la adsorción de N_2 sobre lodo rojo se muestra en la figura 1.3.5.

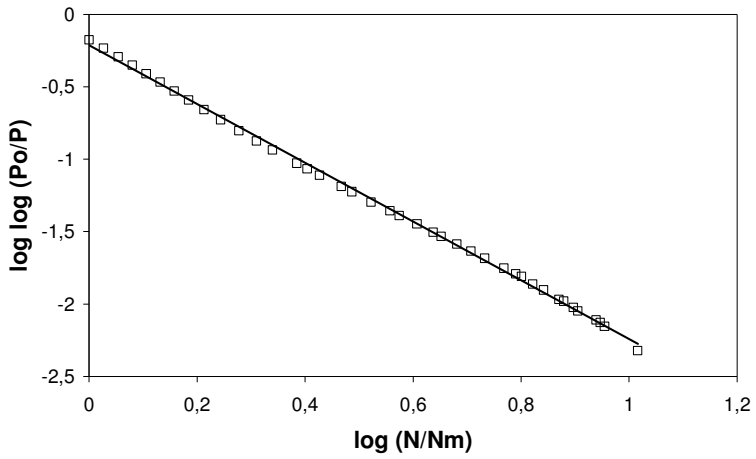


Figura 1.3.5 – Ajuste de la ecuación de Frenkel-Halsey-Hill (FHH) para la adsorción de N_2 por lodo rojo.

El ajuste de la ecuación a los datos experimentales fue excelente (R^2 = 0,999), obteniéndose un valor de *s* = 2,03. Un elevado valor de *s* (próximo a 3) es indicativo de la presencia de fuerzas de tipo específico y un valor pequeño indica la implicación de únicamente fuerzas de dispersión. El valor obtenido para el lodo rojo es bajo, en comparación con los valores de aproximadamente 2,7 obtenidos para alúmina y rutilo no porosos, respectivamente. Valores muy bajos de la constante *s* (1,47 – 1,77) han sido observados en sólidos mesoporosos (Gregg y Sing, 1982), lo que sugiere la presencia de mesoporosidad en el lodo rojo.

La rugosidad o uniformidad de la superficie de las partículas de lodo rojo puede ser estimada utilizando la dimensión fractal superficial *D*, que puede ser calculada a partir de la isoterma de adsorción de N_2 con la ayuda de la versión fractal de la ecuación de Frenkel-Halsey-Hill. El valor de *D* puede ser considerado una medida operativa de la rugosidad superficial (Wang *et al*., 2004). Generalmente, la dimensión fractal superficial *D* presenta valores comprendidos entre 2 y 3. Una superficie con *D* = 2 es regular y lisa. Un valor de *D* más alto sugiere una superficie sinuosa y porosa. Para un valor de *D* próximo a 3, la superficie es extremadamente irregular. La teoría clásica de Frenkel-Halsey-Hill sobre la adsorción multicapa extendida a las superficies fractales presenta la forma (Wang *et al*., 2004):

$$N / N_m \sim [RT \ln (P_0/ P)]^{-1/m} \qquad [1.3.5]$$

Donde N / N_m ($= \theta$) representa la fracción de ocupación superficial y P y P_0 son las presiones de equilibrio y saturación del adsorbato, respectivamente.

El valor de *D* puede ser calculado mediante la siguiente ecuación:

$$D = 3 - \frac{1}{m} \qquad [1.3.6]$$

La evaluación de *D* para la isoterma de adsorción de nitrógeno se realiza a partir de la representación gráfica del $\ln(N / N_m)$ frente al $\ln(\ln(P_0/ P))$. En la figura 1.3.6 se muestra la relación obtenida para los resultados experimentales de adsorción de N_2 sobre lodo rojo. El valor obtenido de *D* fue 2,51, lo que indica que la superficie del lodo rojo es una superficie moderadamente irregular y porosa. A modo comparativo, el valor

referenciado de *D* para la montmorillonita-Ca y la montmorillonita-Ti (montmorillonita-Ca intercambiada con Ti) es de 2,74 y 2,37, respectivamente (Wang *et al*., 2004).

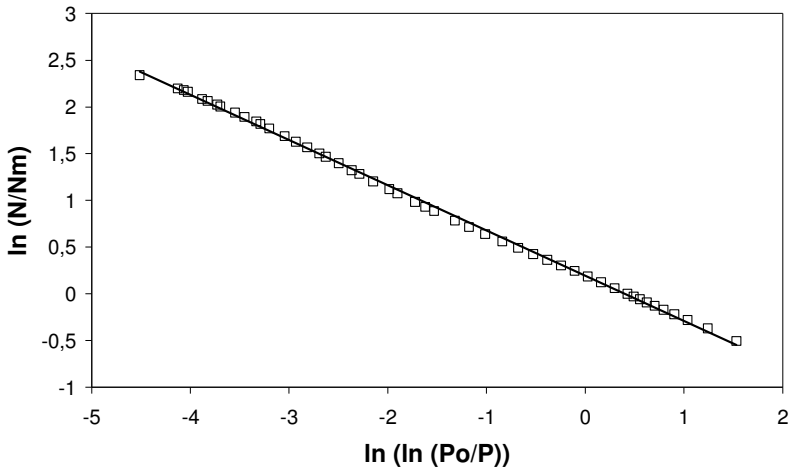


Figura 1.3.6 – Ajuste de la versión fractal de la ecuación de Frenkel-Halsey-Hill (FHH) para la adsorción de N_2 por lodo rojo.

Para estudiar la microporosidad del lodo rojo se utilizó el método *t* de Lippens y de Boer (1965). Lippens y de Boer (1965) determinaron que la curva de adsorción multi-capa para el N_2 a diferentes presiones y temperatura constante es idéntica para una gran variedad de adsorbentes. Estos autores denominaron a esta curva "*curva universal de adsorción multimolecular"* o *curva t*. Los puntos experimentales de esta *curva t* son descritos adecuadamente por la ecuación de Harkins y Jura, que presenta la forma:

$$t = \left[\frac{13{,}99}{\log(P_0 / P) + 0{,}34} \right]^{1/2} \qquad [1.3.7]$$

Esta ecuación es utilizada en la mayoría de los casos para calcular *t*, el espesor del gas adsorbido en función de la presión relativa de nitrógeno. Lippens y de Boer propusieron representar gráficamente el volumen de N_2 adsorbido (V) a diferentes valores P/P_0 en función del valor de *t* de la ecuación de Harkins y Jura. Para la adsorción multimolecular, los puntos experimentales deben formar una línea recta. En el caso de un sólido no-poroso, la recta obtenida debe pasar a través del origen. Para un material poroso, la línea puede presentar un intercepto positivo, lo que indica la presencia de microporos, o bien puede desviarse de la linealidad sugiriendo el llenado

de mesoporos. La pendiente de la recta (V/*t)* permite estimar la superficie específica del material. Para la mayor parte de los materiales, la superficie específica se determina utilizando la porción lineal de la curva comprendida entre t = 3,5 y 5 Å.

La curva *t* obtenida para el lodo rojo muestra una desviación de la linealidad a presiones relativas por encima de 0,65 (Figura 1.3.7). Esta desviación sugiere la presencia de mesoporos en el lodo rojo.

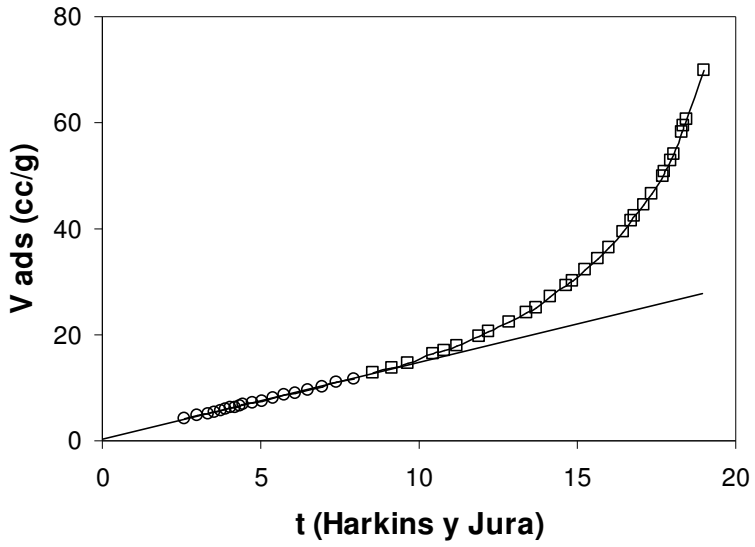


Figura 1.3.7 – Curva *t* para la adsorción de N_2 por lodo rojo.

El análisis de la región de bajas presiones de la curva *t* permite estimar el volumen de microporos por extrapolación de la recta al eje de valores de volumen adsorbido (eje Y). La representación gráfica correspondiente a valores de *t* comprendidos entre 3,5 y 5 Å obtenida para el lodo rojo muestra la presencia de alguna, aunque muy poca, microporosidad, pues aunque la recta no pasa por el origen, sí lo hace cerca del mismo. La superficie específica *externa* del lodo rojo puede ser calculada a partir de la pendiente de la recta obtenida. Los resultados obtenidos (Tabla 1.3.5) muestran que los microporos representan únicamente el 0,4% del volumen de poros total (estimado para poros con diámetro <92 nm) y el 4,7% de la superficie específica BET del lodo rojo, respectivamente.

Los datos aportados por el método *t* pueden ser utilizados para estimar el contenido en zeolitas del lodo rojo (el lodo rojo presenta en su composición componentes de tipo zeolítico, integrantes del producto de desilicación). Johnson (1978)

propuso la utilización de la superficie específica para la determinación del contenido en zeolitas de un catalizador, para lo cual calculó la superficie específica total utilizando la ecuación BET y la superficie externa utilizando el método *t*, obteniendo para los catalizadores de tipo óxido una relación entre S_t y S_{BET} de 0,975. La diferencia entre la S_{BET} y la S_t fue considerada como la superficie específica localizada en los componentes zeolíticos. El trabajo de Johnson fue la base para el desarrollo del método ASTM D-4365 para la determinación de la superficie específica zeolítica de un catalizador. Para el lodo rojo, la relación S_t /S_{BET} fue de 0,953, una relación próxima al valor obtenido por Johnson (1978). Aproximadamente el 5% de la superficie específica total del lodo rojo es de naturaleza zeolítica, calculada por diferencia entre las superficies total y externa del material. Asumiendo un valor de superficie específica medio para zeolitas puras de 717 m^2/g, el contenido en zeolitas calculado fue del 0,2%, un contenido que parece bajo en comparación con el contenido calculado (~9%), como veremos más adelante, mediante procedimientos de intercambio iónico. Sin embargo, es importante considerar las diferencias observadas entre los valores de la S_{BET} y la S_{EGME} determinados para el lodo rojo. Si se considera la baja penetrabilidad del N_2 para el caso de materiales oxídicos amorfos y se asume la S_{EGME} como el valor de superficie específica total, entonces el contenido en zeolitas estimado es del 10%, un valor que sí concuerda con el contenido calculado mediante otros métodos para el mismo material.

La distribución de tamaños de poro fue estudiada utilizando el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH) (Barrett *et al*., 1951) y se muestra en la figura 1.3.8. El método BJH para el cálculo de la distribución de tamaños de poro es un método matemático que pertenece a un grupo de métodos que se basan en la consideración de un modelo de adsorbente con poros de geometría cilíndrica. El método tiene en cuenta la condensación capilar en los poros utilizando la ecuación de Kelvin (Gelb y Gubbins, 1999). El procedimiento matemático en detalle del método BJH puede encontrarse en Gregg y Sing (1982) y en López (2004).

Los parámetros de porosidad calculados para el lodo rojo mediante el análisis de BJH se muestran en la tabla 1.3.5. El diámetro de poro medio estimado, D_{BJH}, fue de 15,9 nm (159 Å). Park *et al*. (2002) obtuvieron un valor medio de diámetro de poro de 203 Å para lodo rojo no modificado. Goyne *et al*. (2004) obtuvieron valores similares del diámetro medio de poro para muestras mesoporosas de Al_2O_3 Estos últimos propusieron el término “porosidad estructural” para referirse a los poros intra-partícula y el término “porosidad textural” para referirse a los poros inter-partícula. Aunque los

mesoporos se definen como poros con diámetro entre 2 y 50 nm, es posible que existan poros inter-particula (20-100 nm) para partículas con un diámetro de aproximadamente 100 nm y mayores, sobre todo si el material presenta tendencia a la agregación. La gran variabilidad y los picos observados a grandes diámetros de poro en la distribución BJH evidencian la presencia de poros de naturaleza textural, resultantes de la formación de poros por agregación de partículas de menor tamaño (Goyne *et al*., 2002). Para realizar una estimación del porcentaje de porosidad estructural, definiremos de manera conservadora los poros intra-partícula como aquellos poros con diámetro comprendido entre 2 y 20 nm (Goyne *et al*., 2002). De acuerdo con los cálculos BJH, la gran mayoría de la superficie específica (~75%) en el lodo rojo se localiza en poros estructurales.

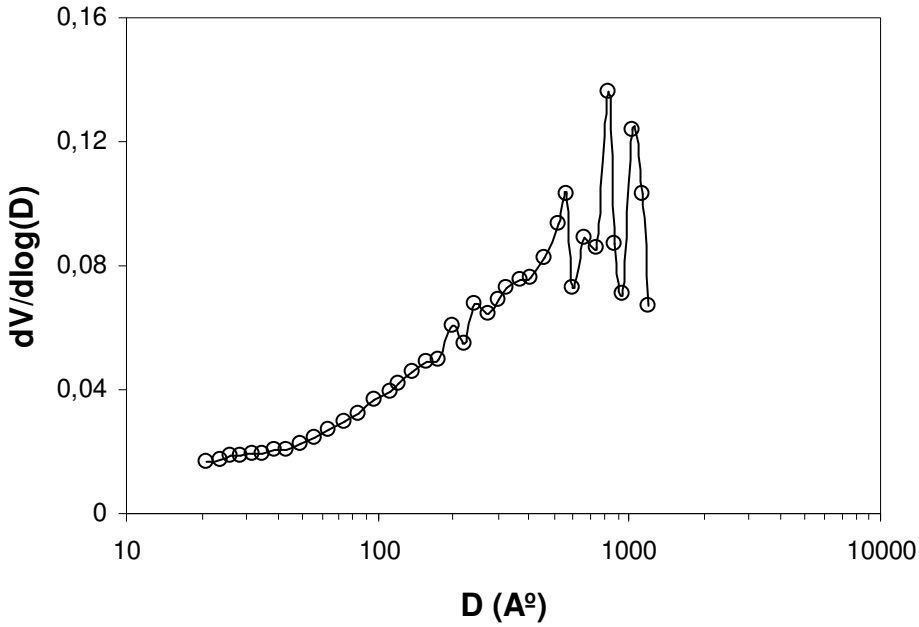


Figura 1.3.8 – Distribución de tamaños de poro del lodo rojo calculada utilizando el método BJH.

Tabla 1.3.5 – Parámetros de estructura de poro para el lodo rojo calculados de la rama de adsorción de la isoterma de adsorción de N_2 a 77 K.

Parámetro	Valor	Unidades
Volumen de microporos	0,000289	cm^3/g
Superficie de microporos	1,11	m^2/g
Superficie específica externa	22,61	m^2/g
Diámetro medio de poro (D_{BJH})*	159	Å
Superficie específica BJH (S_{BJH})	27,37	m^2/g
Volumen total de poros BJH (V_{BJH})	0,1085	cm^3/g
Superficie específica estructural (S_{fm})	76	%

*Calculado como $4V_{BJH}/S_{BJH}$

La existencia de porosidad textural para los diámetros de poro más grandes queda de nuevo evidenciada por el hecho de que únicamente un 30% del volumen de poro total se localiza en los mesoporos. En suspensiones acuosas en agitación es de esperar que los efectos derivados de la porosidad textural en relación a la reactividad superficial del material se vean minimizados en comparación con los efectos derivados de la porosidad estructural, ahora bien, deben ser considerados en el supuesto de la utilización del material en sistemas donde el material se utilice en forma pulverulenta como medio reactivo en sistemas de percolación.

1.3.5. Estudio SEM del lodo rojo.

La estructura superficial del lodo rojo fue estudiada por observación mediante microscopía electrónica de barrido SEM, en conjunción con análisis EDX (Energy Dispersive X-Ray Analysis) de las muestras. En las figuras 1.3.9 y 1.3.120 se muestran las microfotografías obtenidas a diferentes aumentos para lodo rojo seco al aire, pulverizado y con tamaño de partícula inferior a 0,250 mm y sus correspondientes espectros EDX. La porosidad y heterogeneidad superficial del material queda evidenciada en las observaciones SEM. Las microfotografías SEM obtenidas revelan la textura característica de los aluminosilicatos, que aparecen como masas dispersas de color blanquecino, distribuidos en una masa de constituyentes oxídicos, principalmente óxidos de hierro. Las microfotografías también muestran que el lodo rojo está constituido por partículas finas de diverso tamaño y de formas indefinidas, que se encuentran formando una estructura dispersa en la que las partículas más finas se encuentran ocupando los espacios entre las partículas más grandes, lo que conforma una estructura que sugiere una muy baja conductividad hidráulica.

Las observaciones SEM muestran la existencia de porosidad de tipo textural, generada como consecuencia de la formación de poros entre las partículas del material, las cuales, en el caso de las de menor tamaño, forman pequeños agregados.

Es importante señalar la presencia de diversos cristales localizados de manera aislada en la masa de pequeñas partículas de óxido de hierro y aluminosilicatos. Estos cristales, que fueron únicamente observados para grandes aumentos, presentan formas cuadrangulares regulares e irregulares, observándose también fracciones de los mismos. Gupta *et al*. (2001) observaron este mismo tipo de cristales en lodo rojo producido por HINDALCO (Hindustan Aluminum Company, India).

Otros tipo de cristales observados en el lodo rojo fueron cristales de tipo poliédrico (Figura 1.3.9d) de Al y Si de manifiesto el espectro EDX mostrado en la figura 1.3.10d, y fragmentos de cristales de Zr (Figura 1.3.9c). Igualmente, es destacable la presencia de partículas regulares de óxido de titanio (rutilo) (Figura 1.3.9f y espectro 1.3.10f), lo que concuerda con los resultados obtenidos en el análisis mineralógico por difracción de Rayos X. En ocasiones, se encuentran adheridas partículas más pequeñas de óxido de Fe a estas partículas de mayor tamaño de TiO_2.

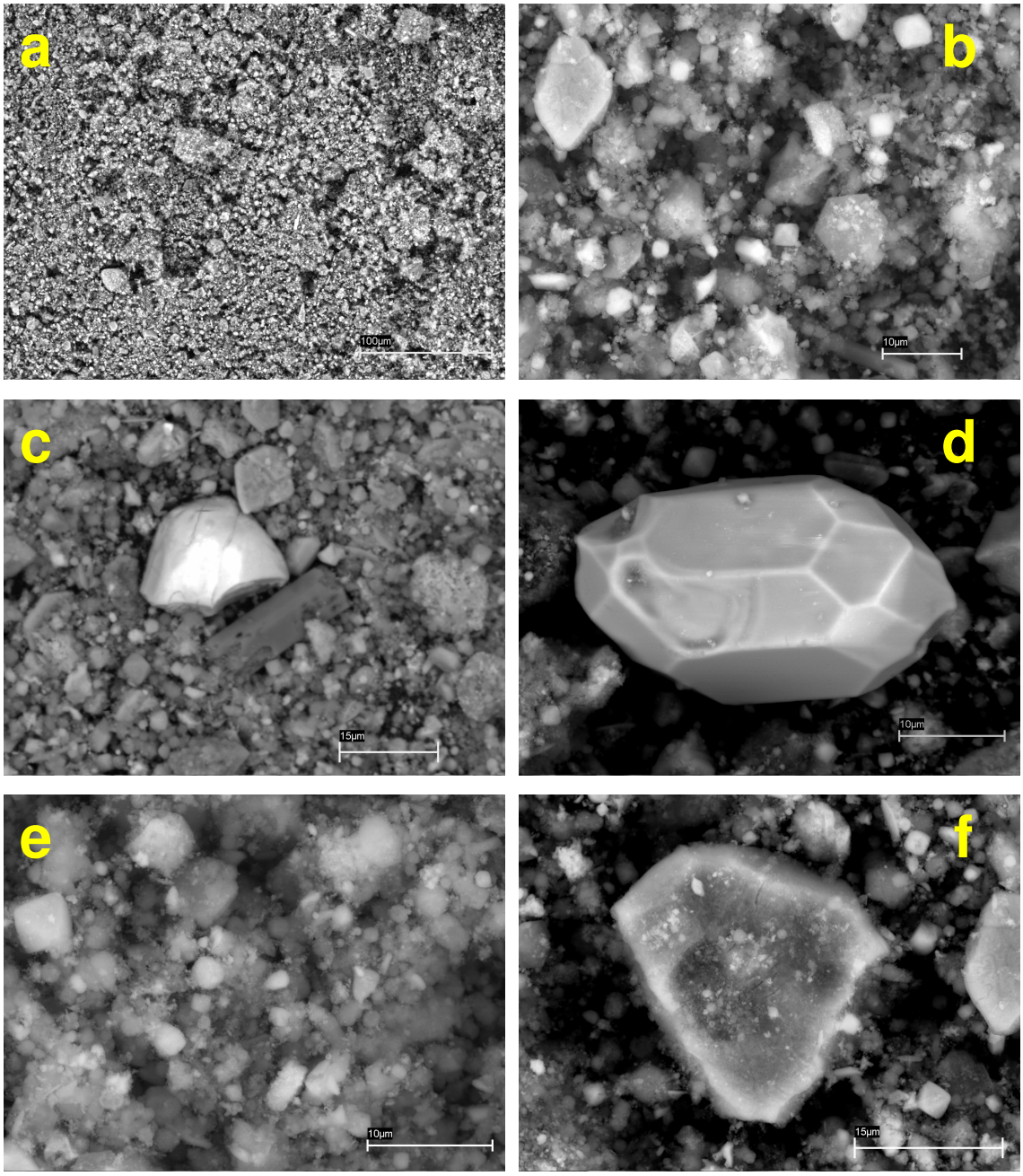


Figura 1.3.9 – Microfotografías SEM de lodo rojo seco y molido (<0,250 mm)

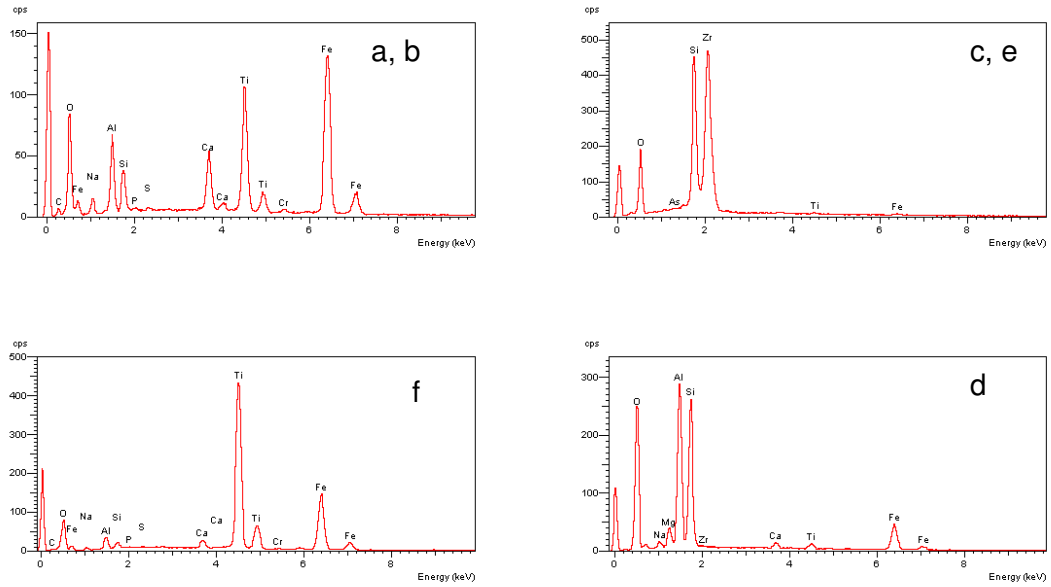


Figura 1.3.10 – Espectros EDX de partículas de lodo rojo correspondientes a las microfotografías SEM de la figura 1.3.9.

1.4. Propiedades físico-químicas.

1.4.1. pH.

El pH en agua (1:2,5) del lodo rojo utilizado en este estudio fue de 10,2. Típicamente el lodo rojo presenta valores de pH muy alcalinos (próximos a 11 o superiores) (Wong y Ho, 1988). La alcalinidad del lodo rojo se debe a la sosa cáustica residual utilizada en el proceso de extracción Bayer y a carbonatos y bicarbonatos formados mediante reacciones químicas entre el NaOH libre del lodo rojo y el CO_2 del aire (Kutle *et al*., 2004). Esta alcalinidad elevada hace que el manejo y almacenamiento del lodo rojo sea problemático. Sin embargo, esta propiedad puede ser aprovechada, como veremos más adelante, para la neutralización de efluentes ácidos, favorecer la precipitación de metales tóxicos y aportar propiedades de depuración de componentes bióticos indeseables (patógenos) en efluentes residuales.

1.4.2. Conductividad eléctrica a 25 ºC.

La conductividad eléctrica a 25 ºC del lodo rojo, medida en extractos acuosos 1:10, fue de 0,566 mS/cm. Estos valores de conductividad eléctrica elevados son

consecuencia de su elevado contenido en sales. La conductividad eléctrica del lodo rojo estudiado es ligeramente inferior que el valor citado para lodos rojos de diverso origen, incluido el de ALCOA España, por Snars *et al.* (2004), si bien estos autores utilizaron suspensiones 1:5. El elevado valor de conductividad eléctrica del material debe ser tenido en cuenta a la hora de considerar una descarga a cauces naturales de los lixiviados del material.

1.4.3. Cationes y aniones solubles en agua.

La concentración de cationes y aniones solubles en agua del lodo rojo, relacionada directamente con el parámetro anterior, ofrece información acerca de los componentes del lodo rojo que serán liberados a una fase acuosa en primer lugar y bajo condiciones normales (medio acuoso, pH 7). En la tabla 1.4.1 se muestran las cantidades de Ca, Na, Mg, K, Fe, Al, Si, SO_4^{2-} y Cl^- liberadas tras extracción de lodo rojo con agua desionizada (relación sólido : líquido 1:10), así como el pH del extracto.

Tabla 1.4.1 – Cantidades de cationes y aniones del lodo rojo solubles en agua (relación sólido : líquido 1:10). El pH y la conductividad eléctrica (25 ºC) del extracto también se muestran

Parámetro	mg/kg[a]	*DE*[b]	%[c]
pH	9,7	0,1	
C.E. (25 ºC)[c]	0,566	0,009	
Ca	31,3	3,1	0,07
Mg	2,5	0,4	0,28
Na	852,1	14,6	2,48
K	24,6	3,5	6,44
Fe	694,9	88,3	0,27
Al	179,4	19,6	0,27
Si	15,7	2,5	0,09
SO_4^{2-}	53,6	1,5	
Cl^-	57,5	10,8	

[a]Excepto pH y Conductividad eléctrica (C.E.), ésta última expresada en mS/cm.
[b]*DE* = desviación estándar de tres réplicas.
[c]Porcentaje del contenido total en lodo rojo.

Como se puede observar, aunque las concentraciones detectadas en los extractos acuosos son elevadas, como queda de manifiesto por la elevada conductividad eléctrica, los porcentajes de los diversos elementos disueltos son bajos, especialmente de los componentes oxídicos, como Fe y Al, lo que denota una elevada estabilidad en agua. Los resultados obtenidos muestran elevadas concentraciones de sodio soluble, aunque el

porcentaje disuelto fue inferior al 2,5%, lo que pone de manifiesto que la liberación de sodio del lodo rojo es un proceso lento. En este sentido, ha sido puesto de manifiesto que aproximadamente el 70% del Na en el lodo rojo se encuentra como Na fijado en el producto de desilicación y que su liberación es un proceso lento (Wong y Ho, 1988). La elevada concentración de sodio, y la poca cantidad de Ca solubilizada, sugiere que gran parte de la alcalinidad "liberable inmediatamente" se debe al NaOH residual del proceso de digestión.

1.4.4. Estudio de las propiedades eléctricas superficiales del lodo rojo.

Para describir el comportamiento de adsorción de un adsorbente es necesario caracterizar las propiedades superficiales, incluyendo la densidad de sitios ionizables y su tendencia a ionizarse. Además, las propiedades de carga superficial de las partículas juegan un papel substancial en el proceso de floculación de las partículas. Carga similar distribuida uniformemente en la superficie de las partículas evita el proceso de floculación de las mismas.

Las reacciones físico-químicas que tienen lugar en la interfase sólido-líquido, como adsorción, disolución y precipitación ejercen un efecto crítico en el reparto entre la fase sólida y líquida de contaminantes en disolución acuosa, incluyendo metales pesados y compuestos orgánicos persistentes. Las propiedades ácido-base superficiales son un aspecto fundamental en relación con los mecanismos y la cinética de esos procesos, puesto que determinan las condiciones de carga eléctrica en las reacciones de los grupos funcionales superficiales con los iones susceptibles de ser adsorbidos en disolución acuosa.

La interacción del protón con las superficies es particularmente importante puesto que afecta directamente a la carga eléctrica de la superficie del sólido y por lo tanto afecta indirectamente al enlace de otras sustancias y a la estabilidad de las dispersiones. Por lo tanto, la interacción del H^+ con las superficies ejercerá una gran influencia sobre el estado de agregación de las partículas, la especiación química en el medio y los procesos de intercambio iónico.

Cuando las partículas de los óxidos minerales se dispersan en medio acuoso, los grupos oxo e hidroxo superficiales se pueden asociar con protones para formar complejos cargados positivamente. En este caso, los protones se denominan iones determinantes de la carga o del potencial de las partículas. Generalmente, la carga superficial de los óxidos minerales es positiva a bajos valores de pH y negativa a

elevados valores de pH. Es decir, la carga superficial total varía dependiendo del pH de la disolución. Por tanto, las superficies de los óxidos constituyen un sistema de carga variable, en el que el potencial superficial es controlado por la adsorción de los iones determinantes del potencial (pdi), lo cual depende de la actividad de esos iones en la disolución de equilibrio. El pH al cual la suma de cargas positivas y negativas es cero se denomina punto de carga cero (PZC). Al pH del PZC (pH_{pzc}), la adsorción de H^+ y OH^-, considerados como iones determinantes del potencial, es igual.

El pH_{pzc} es un parámetro muy importante, ya que caracteriza el comportamiento de protonación-deprotonación de los (hidr)óxidos en suspensiones acuosas, por lo que determina el signo de la carga superficial neta para sistemas de carga variable. A valores de $pH < pH_{pzc}$, la superficie presentará un predominio de cargas positivas, mientras que a $pH > pH_{pzc}$ la superficie presentará un predominio de cargas negativas.

Las propiedades de carga superficial pueden ser determinadas mediante valoraciones potenciométricas ácido–base, las cuales han sido utilizadas frecuentemente para caracterizar los grupos hidroxilo superficiales de los óxidos y arcillas (Hohl y Stumm, 1976; Davis y Leckie, 1978; Cox y Ghosh, 1993; Avena y De Pauli, 1998; Tournassat *et al*., 2004; Hlavay y Polyák, 2005). Recientemente, esta técnica ha sido utilizada para describir las propiedades de carga superficial de lodo rojo y de lodo rojo pretratado y activado (Atun e Hisarli, 2000; Chvedov *et al*., 2001;).

La química superficial de las partículas de lodo rojo es extremadamente complicada y variable, debido a que la composición de las suspensiones de lodo rojo varía considerablemente dependiendo del tipo de bauxita y de las condiciones de digestión. Al mismo tiempo, existe gran incertidumbre acerca de la composición química exacta de las superficies debido a las dificultades para analizar la capa superficial delgada de las partículas extremadamente pequeñas (diámetro comprendido entre 50 Å y 1 μm). Sin embargo, se sabe que la mayor parte de los minerales y óxidos presentes en el lodo rojo muestran un comportamiento de tipo ácido-base en disolución acuosa (Stumm, 1992). Por lo tanto, es razonable suponer que la superficie de las partículas de lodo rojo mostrará un comportamiento similar.

Además de las técnicas de valoración potenciométrica, los métodos microelectroforéticos han sido aplicados cada vez más frecuentemente para estudiar las propiedades de carga superficial de óxidos, minerales de la arcilla y suelos (Avena y De Pauli, 1998; Goldberg y Johnston, 2001; Xu *et al*., 2004; Antelo *et al*., 2005). Este tipo de métodos permite determinar el denominado punto isoeléctrico (pH_{iso}), un parámetro

importante que influye en las reacciones superficiales y en el estado de floculación-dispersión de las partículas. En algunas circunstancias, los valores del pH_{iso} y el pH_{pzc} pueden no coincidir, puesto que el primero incluye a los contraiones más próximos a la superficie. Por esta razón, las propiedades superficiales del lodo rojo fueron estudiadas mediante una combinación de métodos potenciométricos ácido-base y electrocinéticos, que para mayor claridad se tratan en los apartados 1.4.4.1 y 1.4.4.2, respectivamente.

1.4.4.1. Carga superficial y punto de carga cero.

La densidad de carga superficial (σ) viene dada por la adsorción de protones o hidroxilos por unidad de superficie del lodo rojo y fue determinada a partir de las curvas de valoración potenciométricas ácido – base de suspensiones de lodo rojo en disoluciones acuosas de NaCl con concentración 0,01, 0,1 y 1M, respectivamente. Las curvas de valoración ácido–base obtenidas para las suspensiones de lodo rojo se muestran en la figura 1.4.1. La cantidad de HCl (valoración ácida) y NaOH (valoración básica) se expresan en forma de concentración (mM) de ácido o base añadida (Stumm y Morgan, 1996). Las curvas de valoración obtenidas presentaron la forma característica descrita para las curvas de neutralización del lodo rojo en la bibliografía (Chvedov *et al*., 2001; Atun e Hisarli, 2000).

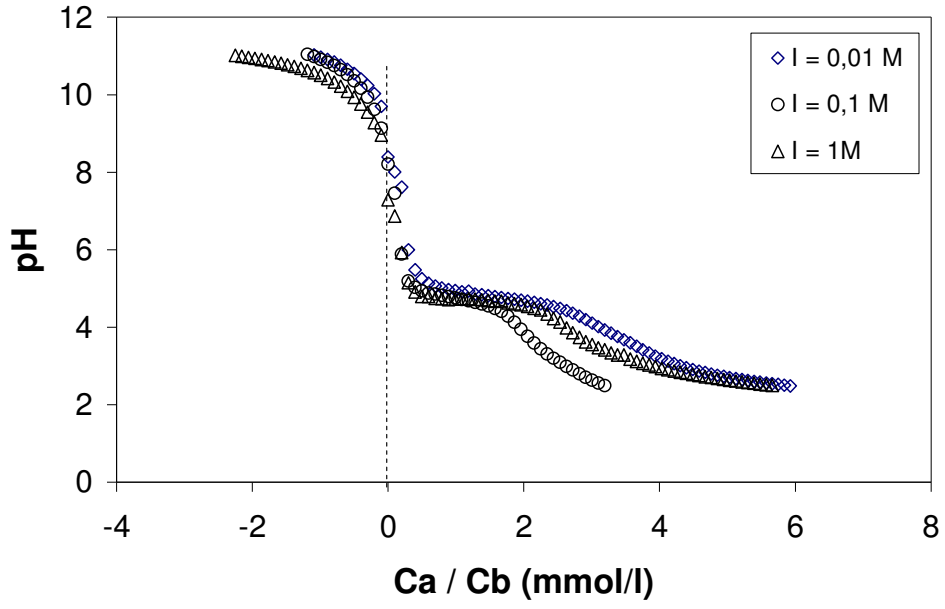


Figura 1.4.1 – Curvas de valoración ácido-base para suspensiones de lodo rojo (1 g/l) en NaCl (0,01, 0,1 y 1M). Valores positivos (negativos) en el eje X indican concentración de H^+ (OH^-) añadida (mmol/l).

A diferencia de una solución acuosa básica (o ácida), para la cual la disminución (aumento) en el valor del pH se debe únicamente al consumo de OH^- (H^+) por neutralización de los iones OH^- (H^+) libres en el seno de la disolución, las suspensiones de lodo rojo muestran un comportamiento que refleja la interacción de los iones H^+ y OH^- con las superficies del lodo rojo. Las partículas de lodo rojo en soluciones acuosas básicas presentan grupos superficiales hidroxilo ionizados (S-O^-) y pueden consumir H^+ de acuerdo con la reacción:

$$\equiv S\text{-}O^- + H^+ \leftrightarrow \equiv S\text{-}OH$$

Donde, ≡S-O^- es un átomo de oxígeno ionizado de la superficie de la partícula. Por lo tanto, para las suspensiones de lodo rojo existe una forma adicional de consumir H^+ sin que el pH de la suspensión varíe, lo que se refleja en las mesetas observadas en la curva de valoración ácido-base.

Un primer aspecto que debe ser considerado es el cálculo del número total de grupos funcionales reactivos de la superficie, [SOH_{TOT}], el cual es un parámetro necesario para el cálculo de las constantes intrínsecas de acidez y utilizado como entrada en los modelos de complejación superficial. El [SOH_{TOT}] se encuentra relacionado con la densidad de sitios superficiales, N_S, mediante la siguiente expresión (Westall, 1979):

$$[SOH]_{TOT} = \frac{Sa\ 10^{18}}{N_A} N_S \qquad [1.4.1]$$

Donde N_A es el número de Avogadro, S es la superficie específica del sólido (m^2/g) , a es la densidad de la suspensión (g/L) y N_S presenta unidades de sitios/nm^2. La concentración de grupos superficiales reactivos [SOH_{TOT}] del lodo rojo fue calculada como la máxima adsorción de H^+ estimada mediante la aplicación de la ecuación de Langmuir a los datos experimentales de adsorción de H^+ en lodo rojo (R^2 >0,99). El valor obtenido de [SOH_{TOT}] por este método fue de 1,21 × 10^{-4} mol/m^2. A partir de la [SOH_{TOT}], N_S puede calcularse fácilmente, resultando en un valor de 68 sitios/nm^2.

La concentración de grupos hidroxilo de la superficie de lodo rojo, [SOH_{TOT}], determinada en este estudio es similar a los valores de [SOH_{TOT}] obtenidos por Chvedov *et al.* (2001) para lodo rojo con diferente origen (1,2 – 12,4 × 10^{-4} mol/m^2). Sin

embargo, la [SOH_{TOT}] obtenida es un orden de magnitud mayor que los valores medios obtenidos para óxidos metálicos ($1 - 3 \times 10^{-5}$ mol/m^2) (Tamura *et al*., 1999). Esta diferencia puede ser atribuida al elevado contenido en zeolitas del lodo rojo (~9%). Estos minerales presentan canales de 2 – 3 Å de diámetro, por lo que poseen una gran superficie específica interna accesible para los H^+, con átomos de oxígeno expuestos que pueden servir como sitios de adsorción para los H^+. Además, estos minerales también contienen una cantidad considerable de moléculas de agua atrapadas en su estructura que pueden interaccionar con los H^+ (Chvedov *et al*., 2001). Chvedov *et al*., (2001) también observaron que la cantidad de grupos superficiales hidroxilo del lodo rojo era proporcional al contenido en sílice de la bauxita de origen, mientras que Li (1993) observó una correlación positiva entre el contenido en sodalita y la capacidad de cambio iónico de partículas de lodo rojo, lo cual sugiere una gran influencia de los componentes zeolíticos del lodo rojo en sus propiedades de reactividad superficial.

Es importante señalar que, como se observa en la expresión 1.4.1, el cálculo de N_S es depende de diversas variables, cuyo valor puede depender a su vez del método utilizado para su determinación. El valor de [SOH_{TOT}] puede ser determinado por diferentes métodos (cambio con tritio, adsorción de fluoruro, adsorción máxima de aniones y valoraciones potenciométricas u obtenido a partir de cálculos cristalográficos) los cuales frecuentemente conducen a valores que difieren entre ellos y, como consecuencia, resultan en valores diversos de N_S. Así por ejemplo, los valores de N_S para goethita varían en un orden de magnitud dependiendo del método utilizado para su determinación (Goldberg, 1998). Por esta razón, frecuentemente N_S se considera un parámetro ajustable, cuyo valor es estimado a partir del mejor ajuste de un determinado modelo de adsorción. A modo de ejemplo, comentar que para el lodo rojo, el valor de N_S calculado utilizando la máxima ocupación superficial de anión arseniato fue de 1,11 sitios/nm^2, un valor del mismo orden que el obtenido, utilizando el mismo método, de 1,6 sitios/nm^2 para goethita por Goldberg (1998).

La incertidumbre en el valor de N_S es una de las principales limitaciones de la utilización de los modelos de complejación superficial y se requiere más investigación para establecer cual es el método de determinación de este parámetro más adecuado, así como la adopción de una metodología estándar. Por tanto, para el lodo rojo, se debe considerar un valor de [SOH_{TOT}] y N_S calculado mediante el método que más se adecua al proceso estudiado, es decir, adsorción de H^+ para describir el comportamiento ácido-base de la superficie del lodo rojo y adsorción de aniones o cationes para describir el

comportamiento de adsorción de los mismos, teniendo en cuenta además cual de los valores determinados ofrece una mejor descripción del proceso.

La densidad de carga superficial (σ) fue calculada a partir de las curvas de valoración obtenidas (Stumm y Morgan, 1996). En la figura 1.4.2 se muestran las curvas de densidad de carga superficial (σ) en función del pH para las suspensiones de lodo rojo en NaCl 0,01, 01 y 1 M.

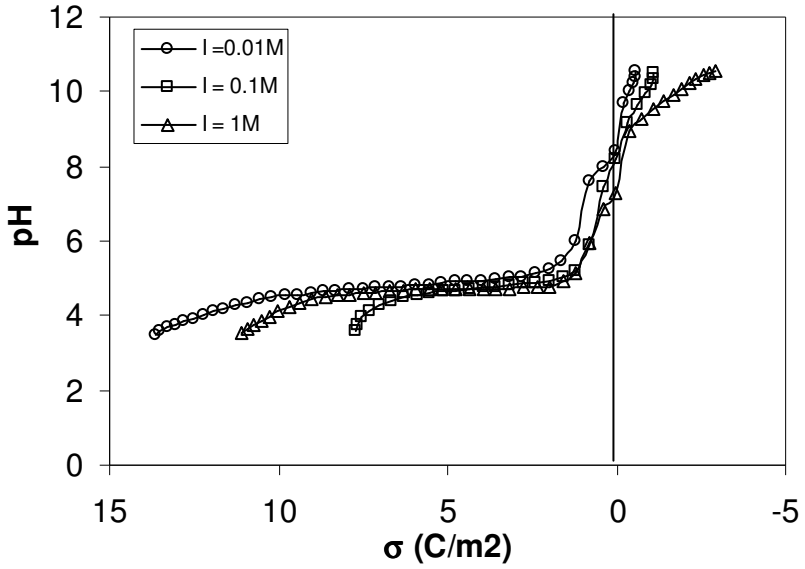


Figura 1.4.2 – Curvas pH vs carga superficial del lodo rojo en disoluciones 0,01, 0,1 y 1M NaCl.

Las constantes microscópicas de acidez (pK^s) fueron calculadas a partir de los datos de la figura 1.4.2 por el método de Stumm y Morgan (1996) para el intervalo de pH 4,7 – 10,6. Los resultados obtenidos en función de la carga superficial, Q (mol/kg), para las tres concentraciones electrolíticas empleadas, se muestran en la figura 1.4.3. Los valores intrínsecos para las constantes de acidez fueron obtenidos por extrapolación lineal de la curva pK^s vs carga (Q) a la condición de carga cero. Los valores de pH_{pzc} fueron estimados como la media aritmética de los valores de pK_1^{int} y pK_2^{int} y se muestran en la tabla 1.4.2. El pH_{pzc} se encuentra entre 8,29 y 7,53 dependiendo de la concentración de electrolito. Los valores de pH_{pzc} obtenidos son próximos al valor de 8,5 obtenido para lodo rojo por Apak *et al*. (1998) y Pradhan *et al*. (1999), y los valores obtenidos por Atun e Hisarli (2000) a diferentes fuerzas iónicas de NaCl mediante un método potenciométrico.

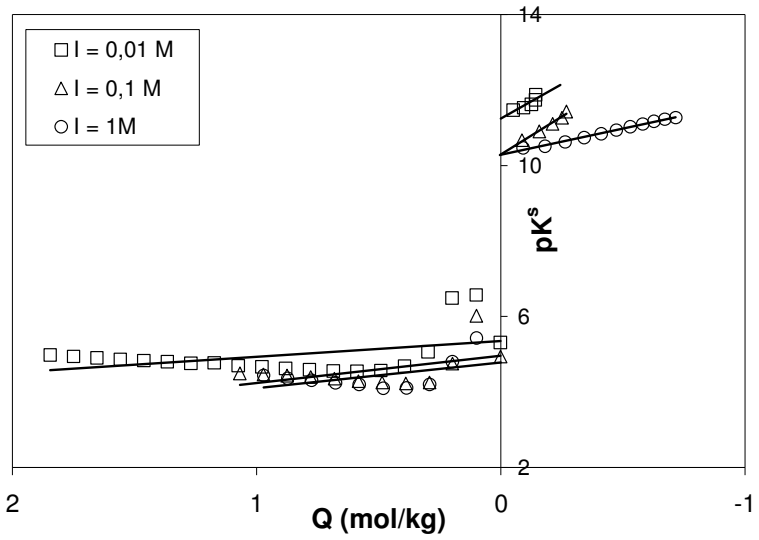


Figura 1.4.3 – Constantes microscópicas de acidez (pK^s) vs carga superficial en 0,01, 0,1 y 1 M NaCl

Tabla 1.4.2 – Constantes intrínsecas de acidez para lodo rojo y pH_{pzc}.

C (M)	pK_1^{int}	pK_2^{int}	pH_{pzc}
0.01	5.35	11.24	8.29
0.1	4.96	10.30	7.63
1	4.78	10.28	7.53

Como se ha dicho anteriormente, las constantes de acidez intrínsecas, y por tanto el pH_{pzc}, fueron calculadas únicamente considerando los valores de carga superficial determinados para el intervalo de pH 4,7 – 10,6. La razón de esta restricción impuesta se encuentra en la histéresis reproducible y apreciable observada en las curvas de valoración ácido-base inversa para las tres concentraciones de NaCl utilizadas (Figura 1.4.4). Los procesos de histéresis en las curvas de valoración ácido-base han sido observados en diversos óxidos y arcillas (Tombácz y Szekeres, 2004; Jodin *et al*., 2005). Esta histéresis puede deberse a diferentes procesos, incluyendo la disolución de la fase sólida, la presencia de carbonatos o como consecuencia de un efecto de tipo cinético (Tournassat *et al*., 2004). En experimentos de tipo continuo, con un período de equilibrio corto, no se alcanzaría un estado de auténtico equilibrio, observándose un incremento de la adsorción de H^+ con el aumento del tiempo de reacción. Sin embargo, Avena y De Pauli (1998) observaron tiempos de equilibrio de pocos minutos para la adsorción-desorción de H^+ en suspensiones de montmorillonita. Igualmente, Ikeda *et al*. (1982) y Astumian et al (1981) indicaron que las reacciones de adsorción de H^+ en

FeOOH y sílice-alumina ocurren en milisegundos o segundos. Hendershot (1978) comparó los resultados de un método de adsorción "rápido" (tiempo de equilibrio de 2 minutos) con los obtenidos mediante un método de adsorción "lento" (tiempo de equilibrio de 3 días) para suelos saturados en NaCl, observando que los valores del PZC fueron más altos para el período de equilibrio más largo. Este autor interpretó los resultados de adsorción lenta como el resultado de la incorporación con el tiempo de los iones H^+ y OH^- en la fase sólida, por lo que consideró que el valor obtenido mediante valoración potenciométrica "rápida" representa una medida real del PZC. Resultados similares fueron obtenidos por Parker *et al*. (1979) para muestras de suelos saturados en Na, estos autores atribuyeron el efecto del tiempo de equilibrio a la descomposición gradual de la muestra acompañada por la conversión de suelo saturado en Na a un sistema Al-Na, concluyendo que el aumento del PZC resultante podría deberse al comportamiento como pdi del Al disuelto.

Estos estudios refuerzan la utilización de períodos cortos de equilibrio (es decir, valoración ácido-base rápida) para los estudios de adsorción de H^+, minimizándose en este método los efectos de otros procesos, como la disolución de la fase sólida, que podrían afectar a los datos de adsorción de protones, especialmente a bajos valores de pH. Al respecto, estudios previos realizados dirigidos a estudiar la evolución del pH con el tiempo en suspensiones de lodo rojo, cuyo pH fue ajustado en el intervalo 2 – 11 mediante la adición de HCl o NaOH diluidos, mostraron que, en condiciones próximas al pH de equilibrio de la suspensión y para adiciones moderadas de ácido o de base (intervalo de pH ~ 5 – 10,5) el equilibrio se estableció rápidamente, alcanzándose un valor de pH de la suspensión más o menos estable (deriva de ±2 mV) durante un período no inferior a los 10 minutos. Por el contrario, para concentraciones de ácido o de base añadida elevados, el consumo de las especies añadidas aumentó de manera progresiva y no se alcanzó un estado de equilibrio (valor de pH estable) antes del final del período de equilibrio utilizado en la valoración potenciométrica (5 min). Es más, en el caso de la adición de ácido, el consumo continuo aumentó con la disminución del valor del pH de la suspensión. Este fenómeno puede observarse claramente en la figura 1.4.4, en la que se aprecia el desplazamiento existente entre el punto final de las valoraciones ácidas directas y el pH inicial de las valoraciones inversas. Esto puede ser debido a procesos de disolución, los cuales se ven favorecidos en el caso del lodo rojo y de los óxidos de aluminio a medida que aumenta la acidez del medio (Wong y Ho, 1988; Jodin *et al*., 2005). Un proceso similar al observado en este estudio fue observado

recientemente por Jodin *et al*. (2005) en un estudio sobre la carga superficial de partículas de gibbsita y las limitaciones de los métodos potenciométricos para estudiar la carga superficial de partículas oxídicas. La disolución parcial de algunos componentes del lodo rojo, particularmente aluminosilicatos, a pH <5 y sobre todo a pH 2,5, fue confirmada por análisis de los extractos de las suspensiones, resultando en la disolución de 38,9, 18,2 y 7,2 µmol de Al^{+3} a pH final 2,5, 4 y 4,8 respectivamente. El mismo comportamiento fue observado por Chvedov *et al*. (2001), quienes observaron aumento del pH de las suspensiones de lodo rojo con el tiempo de equilibrio tras la adición de ácido o de base, concluyendo que estos cambios en el pH con el aumento del tiempo de contacto se debían a la disolución parcial de las partículas de lodo rojo.

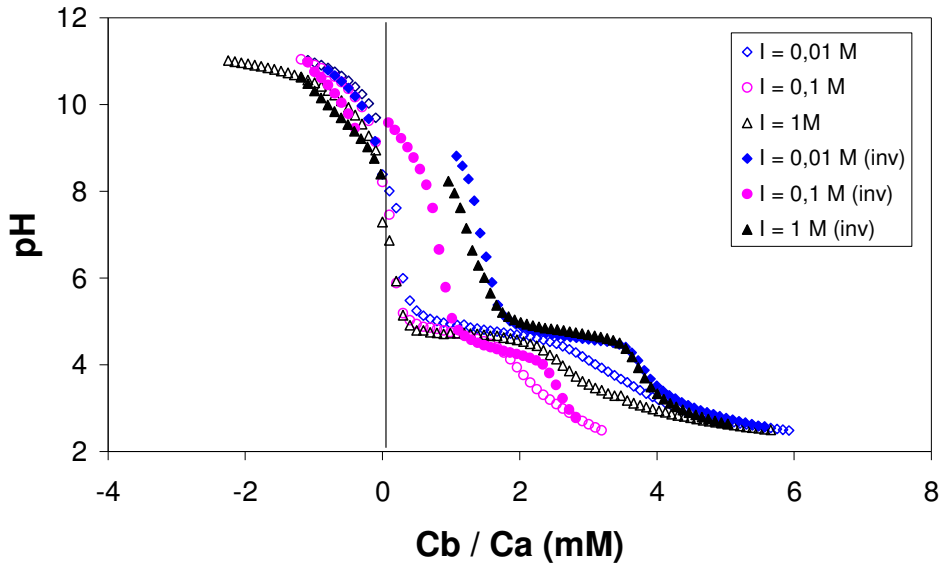


Figura 1.4.4 – Curvas de valoración ácido-base directa e inversa para suspensiones de lodo rojo (1 g/l) en NaCl (0,01, 0,1 y 1M). Valores positivos (negativos) en el eje X indican concentración de H^+ (OH^-) añadida (mmol/l).

Si bien existe controversia acerca del número de protones implicados en la disolución de un átomo de aluminio, si se asume el valor propuesto por Nagashima y Bloom (1999) de entre uno y seis protones requeridos para disolver un átomo de Al de la superficie de alúmina, entonces la disolución de aluminio de las superficies de lodo rojo puede representar el 9,8 – 13,1% y entre el 58,7 – 78,7% de los H^+ consumidos para el primer (1 H^+ : 1 Al^{3+}) y segundo (6H^+ : 1 Al^{3+}) supuestos, respectivamente y para el intervalo de pH final 4,8 – 2,5. Si bien existen algunas evidencias que la liberación de Al^{3+} no se corresponde necesariamente con el consumo de protones

(Nagashima y Bloom, 1999). Nagashima y Bloom (1999) concluyeron que la disolución de Al^{3+} no afecta significativamente a los procesos de valoración ácida de partículas de alúmina para cantidades de Al disuelto correspondientes al 4 – 26% de los protones adsorbidos durante el proceso.

La atribución de la histéresis observada en las curvas de valoración a los procesos de disolución del lodo rojo se ve reforzada por el hecho de que las curvas de valoración experimentan un mayor grado de histéresis para la concentración electrolítica más baja (Tombácz y Skezeres, 2004), puesto que los procesos de disolución se ven potenciados en medios de baja fuerza iónica (Jodin *et al*., 2005).

Como se puede observar en la figura 1.4.1, las superficies del lodo rojo presentan predominantemente carga positiva a valores de pH < pH_{pzc} y negativa a valores de pH > pH_{pzc}. Sin embargo, el comportamiento del lodo rojo en disoluciones de NaCl no fue el mismo que el descrito por la teoría de la doble capa eléctrica (edl) para el caso de óxidos simples, para los cuales las curvas σ vs pH obtenidas para diferentes concentraciones de un electrolito indiferente muestran un punto de intersección que se corresponde con el pH_{pzc} y las superficies desarrollan más carga a medida que aumenta la fuerza iónica. En el caso del lodo rojo, las curvas obtenidas no muestran un punto de intersección claro en el intervalo de pH 4,8 – 10,5. Por otra parte, en la región ácida las curvas de carga superficial σ vs pH se desvían hacia valores inferiores de pH a medida que aumenta la fuerza iónica, es decir, para un pH dado, la carga superficial se reduce a medida que aumenta la concentración de electrolito. En la parte alcalina de las curvas de carga superficial se observa que, a medida que aumenta la concentración de electrolito, aumenta la carga superficial negativa del lodo rojo.

El desplazamiento de las curvas hacia valores de pH_{pzc} más bajos al aumentar la fuerza iónica puede ser atribuida a la formación de complejos superficiales SO^-Na^+ mediante interacciones de tipo coulómbico (Atun e Hisarli, 2000). Este comportamiento de las curvas de carga superficial obtenidas para lodo rojo ha sido también observado en materiales que poseen una carga estructural negativa (Avena y De Pauli, 1998; Tombácz y Szekeres, 2004) y ha sido atribuido a procesos de adsorción de H^+ e intercambio catión – H^+ en sitios de carga variable y sitios de intercambio catiónico, respectivamente. Atun e Hisarli (2000) observaron el mismo comportamiento para suspensiones de lodo rojo en NaCl, quienes sugirieron que en la superficie del lodo rojo, además de los sitios SOH_2^+, existen cargas negativas no neutralizadas incluso a pHs inferiores al pH_{pzc}.

Es destacable la disminución observada en el pH inicial de las suspensiones (de 8,39 a 7,29) al aumentar la concentración salina de 0,01 M a 1 M NaCl. Este desplazamiento es indicador de la presencia de cargas permanentes negativas en el sólido (Sposito, 1984).

Por otra parte, de acuerdo con Parks (1967), el punto de carga cero de un óxido compuesto se corresponde aproximadamente con la media ponderada de los valores de sus componentes. En la literatura se citan valores del pH_{pzc} de 8,5 para Fe_2O_3, 9 y 9,1 para Al_2O_3, 2 para SiO_2 y 7 y 5,4 para TiO_2 (Stumm, 1996; Kosmulski, 2002; Atun e Hisarli, 2000). El valor calculado para el lodo rojo considerando dichos valores y la abundancia relativa de esos óxidos fue de 7,9, un valor que se aproxima al valor determinado experimentalmente. Puesto que el pH_{pzc} del lodo rojo se encuentra entre los valores del pH_{pzc} de sus óxidos, entonces a pHs inferiores al pH_{pzc} deben coexistir sitios cargados negativamente, como TiO^- y SiO^-, con sitios cargados positivamente, como $FeOH_2^+$ y $AlOH_2^+$, pero la carga superficial resultante debe ser predominantemente positiva. El modelo propuesto por Avena y De Pauli (1998) para explicar el mismo comportamiento observado para el lodo rojo asume la presencia de cargas estructurales negativas (o más correctamente, déficit de carga positiva). Esas cargas estructurales negativas no se localizan en la superficie, pero producen un campo eléctrico que emana en todas las direcciones afectando al potencial superficial (Bleam, 1990, Avena *et al*., 2003). Aunque las cargas estructurales no están en contacto directo con la disolución acuosa, inducen el enlace de H^+ y Na^+ a la superficie (Avena y De Pauli, 1998), es decir, este potencial negativo crea sitios de intercambio catiónico en la superficie del lodo rojo y la adsorción de protones o el intercambio de cationes en esos sitios contribuyen a la carga superficial positiva (Atun e Hisarli, 2000). El potencial negativo inducido por las cargas estructurales se hace menos negativo a medida que aumenta la concentración electrolítica, por lo que el pH_{pzc} ($\sigma_H = 0$) disminuye al aumentar la concentración de electrolito (Avena *et al*., 2003). Por tanto, la superficie del lodo rojo muestra parcialmente las propiedades superficiales de los materiales cargados estructuralmente.

La cuestión que se deriva de las observaciones anteriores es: ¿cual de los componentes del lodo rojo origina esta carga permanente negativa?. Se ha mostrado que las zeolitas contribuyen significativamente a la carga negativa en algunos suelos, como por ejemplo los formados sobre cenizas volcánicas poco meteorizadas o suelos con elevados valores de pH (Sparks, 1986). Las zeolitas representan un gran grupo de aluminosilicatos de estructura compleja. Hemos comentado anteriormente que el DSP

del lodo rojo está constituido por aluminosilicatos reprecipitados, los cuales presentan una estructura característica de tipo zeolítica (sodalita Bayer), siendo relativamente abundantes en el lodo rojo. La fórmula química general para el grupo de las zeolitas es $M_xD_y(Al_{x+2y}Si_{n-(x+2y)}O_{2n})\cdot mH_2O$, donde M es cualquier catión alcalino y D es cualquier catión alcalinotérreo. El Al^{3+} y en ocasiones una pequeña cantidad de Fe^{3+} sustituyen al Si^{4+} en sitios tetraédricos. La carga negativa resultante de la sustitución tetraédrica es neutralizada por cationes alcalinos y alcalinotérreos localizados fuera del tetraedro, con moléculas de agua localizadas en los canales formados por los anillos de tetraedros (Sparks, 1986). Puesto que ha sido sugerido que los grupos hidroxilo y la correspondiente carga superficial de las partículas de lodo rojo se deben principalmente a los compuestos de Si formados en el proceso Bayer y que precipitan en la superficie de las partículas (Chvedov *et al*., 2001), es razonable extraer la conclusión que dichos compuestos sean responsables en gran medida del comportamiento observado (anómalo para superficies de tipo oxídico) en las curvas de carga superficial del lodo rojo.

Relación entre pH, carga superficial y potencial superficial del lodo rojo

Las superficies de los óxidos presentan carga superficial dependiente del pH. La relación entre pH, densidad de carga superficial, σ y potencial, ψ (o término coulómbico, log P, o energía libre coulómbica superficial ΔG_{coul}) para varias fuerzas iónicas de NaCl para la superficie de lodo rojo se muestra en la figura 1.4.5. De acuerdo con Avena *et al*. (2003), la protonación de una superficie puede visualizarse como el resultado de dos contribuciones distintas: una contribución intrínseca o química y una contribución de tipo electrostático, según la expresión:

$$\log K_H^{eff} = \log K_H^{\text{int}} - \frac{F\psi}{2{,}303RT} \qquad [1.4.2]$$

Donde K_H^{eff} es la denominada constante efectiva o aparente.

La contribución química al log K_H^{eff} viene dado por log K_H^{int}, que es una medida de la afinidad intrínseca (química) del grupo superficial por los protones. La otra contribución al log K_H^{eff} viene dada por el segundo término de la ecuación 1.4.2 y es consecuencia de contribuciones de tipo electrostático.

En este sentido, la influencia del pH y de la fuerza iónica sobre la energía de interacción coulómbica y sobre el factor de corrección coulómbico $P = \exp(-F\psi/RT)$

fue calculada de acuerdo con el modelo de la doble capa difusa (figuras 1.4.5.c, d). Teóricamente, este término refleja el trabajo electrostático necesario para transportar iones a través de un gradiente de potencial interfacial (Stumm y Morgan, 1996). El potencial superficial ψ no puede ser determinado experimentalmente, por lo que las gráficas ψ vs σ y ψ vs pH fueron obtenidas estrictamente utilizando la teoría de Gouy – Chapman (Dzombak y Morel, 1990), según la expresión:

$$\sigma_p = \left(8\,RT\varepsilon\varepsilon_o\, c\times 10^3\right)^{1/2}\; senh\left(Z\psi F / 2RT\right) \qquad [1.4.3]$$

Donde R = constante de los gases (8,314 J/mol K), T es la temperatura absoluta (K), ε la constante dieléctrica del agua (ε= 78,5 a 25 ºC), ε_o es la permisividad en el vacío (8,854 10^{-12} C^2/J m), c = concentración electrolítica (M). La ecuación 1.4.3 es válida para un electrolito simétrico (Z = carga iónica).

Como se puede observar en la figura 1.4.5.a, la relación ψ vs σ es prácticamente lineal a bajos potenciales y exponencial a potenciales más altos. El potencial desarrollado es mayor para fuerzas iónicas pequeñas, de acuerdo con la teoría de Gouy – Chapman. En cuanto al factor coulómbico, P, se observó una variación de entre 7 y 5 órdenes de magnitud para una variación de pH entre 4,5 y 8 (fig. 1.4.5.d) De manera similar, Dzombak y Morel (1990) observaron variaciones del factor P de hasta siete órdenes de magnitud entre pH 4 y 7 para óxido de hierro. El efecto coulómbico puede ser expresado en unidades de energía convencionales (kJ/mol). Los resultados obtenidos muestran que los efectos de tipo coulómbico pueden contribuir a las reacciones superficiales del lodo rojo hasta 37, 29 y 25 kJ/mol para I = 0,01; 0,1 y 1 M respectivamente. Como se muestra en la figura 1.4.5.c, la contribución electrostática a las reacciones superficiales es mayor a baja fuerza iónica para pHs inferiores a ~9. Para pHs superiores a este valor, el comportamiento es a la inversa, y la contribución electrostática es mayor para fuerzas iónicas altas. El mismo comportamiento ha sido descrito por Dzombak y Morel (1990) para óxido de hierro, si bien en el caso del lodo rojo el comportamiento mostrado es más complejo, con la ausencia de un claro punto de intersección, probablemente debido a la heterogeneidad del material (debemos tener presente que estas propiedades representan de alguna forma el comportamiento medio de los diferentes componentes del lodo rojo, los cuales muestran un comportamiento particular a los diferentes valores de pH y fuerza iónica).

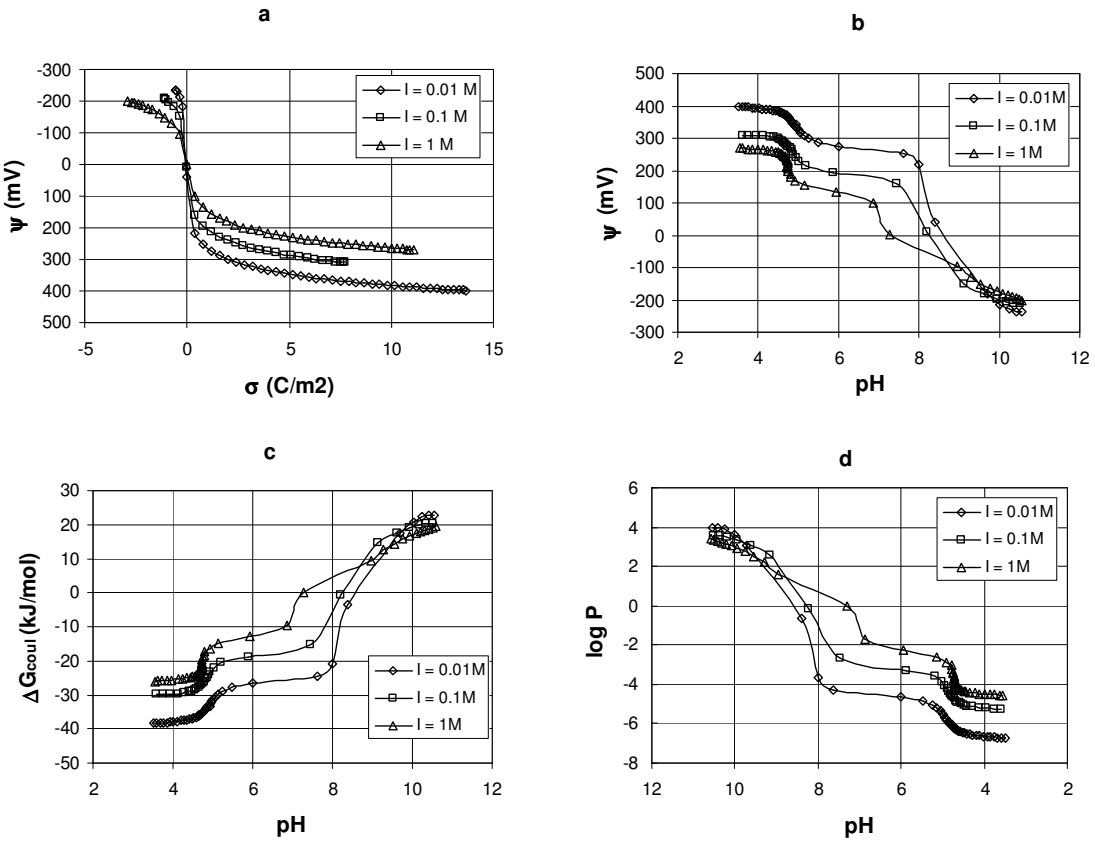


Figura 1.4.5 – Relación entre pH, potencial superficial ψ (o término coulómbico, log P, o energía libre Coulómbica, ΔG_{coul}) y densidad de carga superficial, σ, a varias fuerzas iónicas (0,01, 0,1 y 1 M NaCl) para la superficie del lodo rojo.

La interacción de los H^+ con el lodo rojo puede describirse como un proceso de adsorción de H^+ en los diferentes tipos de sitios de la superficie del lodo rojo como en diversos estudios que tratan sobre la adsorción de H^+ e intercambio H^+/catión (Ahmed y Maksimov, 1969; Avena y De Pauli, 1998). La isoterma de Freundlich es válida para sistemas en los cuales las energías superficiales son heterogéneas y varían en función de la ocupación superficial debido a variaciones en la entalpía de adsorción. La ecuación de Freundlich para la adsorción de H^+ puede representarse como:

$$Q_{H^+} = kC_{H^+}^n \qquad [1.4.4]$$

Donde Q_H^+ es la cantidad de H^+ adsorbida en el equilibrio por unidad de peso de sólido (mol/g). La ecuación puede ser linealizada mediante la aplicación de logaritmos, lo que permite la determinación del exponente *n* y de la constante *k* a partir de la siguiente ecuación:

$$\log Q_{H^+} = \log k + n \log C_{H^+} \qquad [1.4.5]$$

La adsorción de H^+ por el lodo rojo para la primera parte de la curva de valoración (derivada de los valores de pH ≥4,5) fue descrita adecuadamente por la ecuación de Freundlich. Las isotermas de Freundlich obtenidas para las tres concentraciones de electrolito utilizadas se muestran en la figura 1.4.6 y los parámetros de dichas isotermas se muestran en la tabla 1.4.3. Los valores de *k* obtenidos fueron muy diferentes para las tres fuerzas iónicas empleadas. Aunque la constante de Freundlich *k* ha sido relacionada con la capacidad de adsorción, su valor debe ser considerado más bien como un factor empírico, al igual que el factor exponencial *n*. Sin embargo, estos parámetros de Freundlich empíricos pueden ser utilizados para el cálculo de una función de distribución de sitios que puede aportar información sobre el comportamiento superficial del lodo rojo en función de la concentración de electrolito (Atun e Hisarli, 2000).

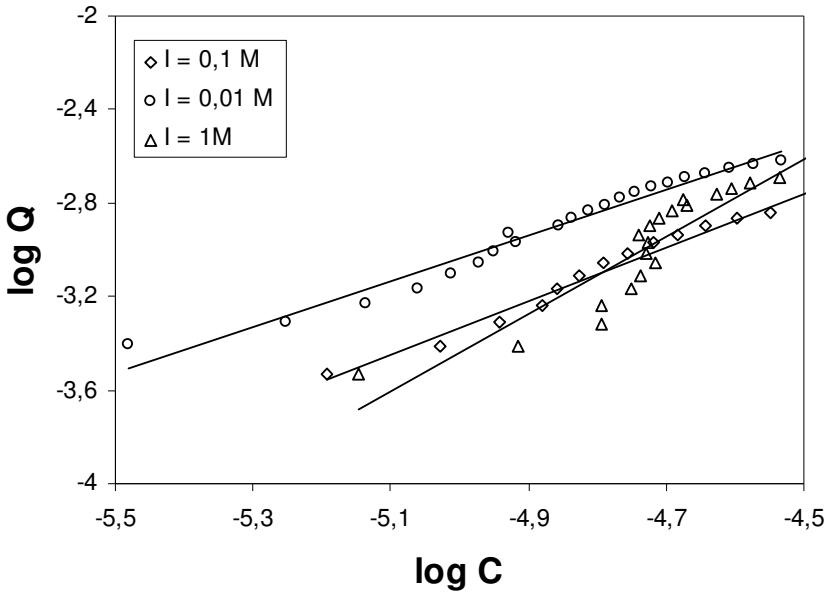


Figura 1.4.6 – Isotermas de Freundlich de adsorción de H^+ sobre lodo rojo en disoluciones de electrolito 0,01, 0,1 y 1M NaCl

Los sitios de intercambio de un adsorbente pueden ser agrupados en clases en función de su afinidad por el catión de intercambio. Sposito (1981) ha utilizado las constantes empíricas de Freundlich para obtener información sobre la heterogeneidad de

los sitios de adsorción para una reacción de intercambio binario. En este modelo se asume que los sitios de adsorción pueden ser agrupados en clases, cada una de ellas caracterizadas por el número de sitios de la superficie y por la afinidad relativa de los sitios superficiales por las especies intercambiadas. La función de distribución de sitios se define mediante la siguiente expresión:

$$\frac{m_q}{m_{\max}} = \frac{2\cos(\pi n)\exp[n(q_m - q] + 2\exp[n(q_m - q]}{1 + 2\cos(\pi n)\exp[n(q_m - q)] + \exp[2n(q_m - q)]} \qquad [1.4.6]$$

El cociente m_q/m_{max} es una medida comparativa del número de sitios de clase q y los valores de su máximo (q_m). El parámetro q puede expresarse como:

$$q = \ln (K_A / K_B) \qquad [1.4.7]$$

Donde K_A y K_B son parámetros de afinidad para las especies A y B (en este caso A es H^+ y B es Na^+). El valor de q_m se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$q_m = \frac{1}{n}\ln\left(kC_B^n / M\right) \qquad [1.4.8]$$

Donde C_B es la concentración de electrolito (mol/L) y M es el número total de sitios de adsorción (mol/g). Los valores de m_q/ m_{max} fueron calculados para valores de q elegidos arbitrariamente para ambos lados de q_m.

Los resultados de los cálculos de distribución de sitios para el lodo rojo se muestran en la figura 1.4.7 y los valores de q_m se encuentran tabulados en la tabla 1.4.3 para las tres concentraciones de electrolito utilizadas. Las funciones calculadas son muy similares a una campana de Gauss centrada aproximadamente en el valor de q_m. Los valores positivos de q indican que los sitios de adsorción presentan mayor afinidad por el H^+ que por el catión de intercambio (Na^+) entre el pH_{pzc} y pH 4,7, para las tres fuerzas iónicas estudiadas. La agudeza del máximo en la función de distribución de sitios viene determinado por el exponente de la ecuación de Freundlich n e indica el grado de uniformidad de los sitios de adsorción. Valores de n <1 representan una superficie no uniforme. Para el lodo rojo, a medida que la fuerza iónica aumenta, los valores de q son más positivos, lo que indica que el lodo rojo presenta una afinidad

creciente por el H^+, en comparación con el catión del electrolito de fondo, a medida que aumenta la fuerza iónica. Por otro lado, a medida que la fuerza iónica aumenta, la agudeza del pico disminuye; esto indica un incremento en el grado de uniformidad de la superficie del lodo rojo (en relación a la adsorción de H^+) con el aumento de la fuerza iónica, lo que sugiere un comportamiento más Langmuriano de la adsorción a medida que aumenta la fuerza iónica.

Tabla 1.4.3 – Parámetros de la ecuación de Freundlich para la adsorción de H^+ en lodo rojo y q_m de la función de distribución de sitios para I = 0,01, 0,1 y 1 M NaCl.

I (M)	k	n	R^2	q_m
0,01	69,5	0,9757	0,9689	5,83
0,1	234,4	1,1401	0,9717	7,62
1	60408,7	1,6442	0,8259	10,26

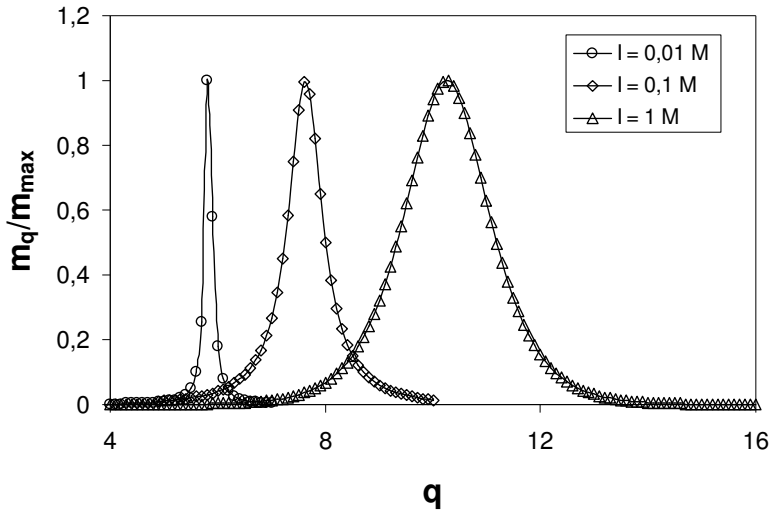


Figura 1.4.7 – Distribución de sitios sobre el lodo rojo en disoluciones 0,01, 0,1 y 1M NaCl.

1.4.4.2. Potencial ζ : pH del punto isoeléctrico.

El potencial ζ es el potencial eléctrico desarrollado en la interfase sólido-líquido en respuesta al movimiento de partículas coloidales en una dirección y de los contraiones en otra dirección (Sparks, 1986). Las medidas de potencial ζ se utilizan frecuentemente para medir la estabilidad coloidal. El espesor de la doble capa afecta a la magnitud del potencial ζ. Por lo tanto, el potencial ζ disminuye al aumentar la concentración de electrolito. Para potencial ζ igual a cero, las fuerzas repulsivas no son

lo suficientemente grandes como para prevenir la floculación de las partículas coloidales.

Un parámetro importante utilizado para caracterizar el comportamiento electrocinético de una interfase sólido – líquido es la condición para la cual el potencial ζ es cero. Este valor de pH se denomina punto isoeléctrico (pH_{iso}) de la interfase. Las propiedades electrocinéticas y electrostáticas se encuentran relacionadas íntimamente, reflejando las características de carga superficial de manera diferente, pero en cierto modo similar.

La figura 1.4.8 presenta el potencial zeta (ζ) del lodo rojo en NaCl 0,1M en función del pH. El potencial ζ del lodo rojo disminuye gradualmente desde un valor de 6,3 ± 3,1 mV a pH 4 hasta un valor de -31,7 ± 4,6 mV a pH 10,5. El valor experimental estimado para el pH_{iso}, obtenido por extrapolación a la condición de potencial ζ = 0 fue de ~5 (pH 4,8). Como se puede observar, el valor obtenido para el pH_{iso} es inferior (en 2,8 unidades de pH) al obtenido para el pH_{pzc} por métodos potenciométricos. Las discrepancias entre los valores del pH_{iso} obtenido por métodos electrocinéticos y el pH_{pzc} obtenido por métodos potenciométricos es un fenómeno observado en numerosos estudios. Así por ejemplo, Subramanian *et al*. (2003) observaron discrepancias entre los valores determinados experimentalmente para óxido férrico (pH_{pzc} = 3,0 y pH_{iso} <2) y sílice (pH_{pzc} = 4,7 y pH_{iso} = 2,65). Otro ejemplo es el hematites natural, para el cual ha sido obtenido un valor de pH_{pzc} de 4,5, determinado por valoración potenciométrica, frente a valores de pH_{iso} de 6,6 y 6,9, obtenidos por microelectroforesis, aunque también han sido obtenidos valores de 2,2 y 4,2. El intervalo resultante es de 2,2 a 6,9. Este intervalo de pH_{iso} es todavía mayor para el hematites sintético, para el cual han sido obtenidos valores desde 1,9 a 9,04 (Sparks, 1986). Igualmente, han sido obtenidos valores del pH_{pzc} para alúmina de 7,4–8,6, mientras que para el pH_{iso} se han citado valores de 3,3–4,8 en 0,001M KNO_3. También, el polvo magnético fino ($NiO{\cdot}ZnO{\cdot}Fe_2O_3$) mostró una tendencia similar de un pH_{iso} más bajo (Nagashima y Blum, 1999).

En ausencia de iones adsorbibles específicamente (es decir, en presencia únicamente de electrolitos indiferentes en disolución) y para sistemas de carga variable puros, el pH_{iso} y el pH_{pzc} deberían coincidir. Si bien estos valores pueden ser similares, no tienen por qué necesariamente coincidir siempre, puesto que el pH_{iso} es medido en el plano de deslizamiento y por lo tanto incluye contraiones. Esto es especialmente importante en el caso de la existencia de adsorción específica de los contraiones

(Nagashima y Blum, 1999). Algunos investigadores han atribuido la diferencia entre el pH_{pzc} y el pH_{iso} a otras fuentes de carga o potencial, como la exclusión iónica o la orientación de moléculas de agua entre la superficie y el plano de deslizamiento (Parks, 1975), si bien estos fenómenos no pueden ser cuantificados experimentalmente.

En relación a la posibilidad de adsorción específica de iones Cl^- en la superficie del lodo rojo como origen de la discrepancia observada experimentalmente entre el pH_{iso} y el pH_{pzc}, algunos estudios han mostrado que los iones Cl^-pueden ser adsorbidos de manera específica en la superficie de los óxidos por sustitución de los grupos –OH superficiales (Ahmed y Maksimov, 1969). Es un hecho bien documentado que la interacción específica de los aniones con las superficies oxídicas disminuye el pH_{iso}.(Stumm, 1992). Con la finalidad de evaluar la influencia de los iones Cl^- sobre el potencial ζ, se realizaron medidas del potencial ζ en función del pH en ausencia de Cl^-, utilizando $NaNO_3$ como electrolito de fondo. El comportamiento observado fue el mismo que el observado en NaCl, con disminución progresiva del potencial ζ desde 14,3 mV a pH 4 hasta -34,3 mV a pH 10,5. No se observaron diferencias importantes para el valor del pH_{iso} estimado por extrapolación a potencial $\zeta = 0$ en presencia y en ausencia de Cl^- (pH_{iso} = 5,1 en el último caso). Además, como se ha discutido en el apartado anterior, el desplazamiento de las curvas de valoración ácido-base se produjo en sentido contrario al esperado para concentraciones crecientes de un ligando cuando éste interacciona específicamente con la superficie (Stumm, 1992). Esto sugiere que no ocurren interacciones de tipo específico entre los iones Cl^- y la superficie del lodo rojo.

Otros autores han establecido diferencias de tipo operacional entre los valores determinados por ambos métodos; así, Strelko y Malik (2002) han sugerido que, puesto que la valoración ácido-base es un proceso que supone la transferencia de protones e iones hidroxilo entre la disolución y la superficie del sólido, el valor del pH_{pzc} resultante de esos experimentos es representativo de la carga superficial total neta (circunferencial e interna) de las partículas; mientras que las medidas de movilidad electroforética detectan el potencial en el plano de deslizamiento de la doble capa eléctrica adyacente a la superficie externa. Por lo tanto, los valores del pH_{iso} determinados por este último método serían representativos únicamente de las cargas superficiales externas de las partículas. Por consiguiente, la diferencia entre el pH_{pzc} y el pH_{iso} puede ser interpretada como una medida de la distribución de carga del sólido. Valores altos de esta diferencia $pH_{pzc} - pH_{iso}$ son indicadores de una superficie externa cargada más negativamente que la superficie interna de la partícula, mientras que valores bajos de esta diferencia se

corresponderían con una distribución de las cargas superficiales más homogénea. La diferencia observada para el lodo rojo fue de 2,8 unidades de pH para I = 0,1 M, lo que sugiere mayor carga negativa en las superficies externas del lodo rojo que en las internas. Si bien, aparentemente esta conclusión contradice la hipótesis planteada por Atun e Hisarli (2000) sobre la existencia de cargas negativas en el interior de una hipotética capa gel de las partículas de lodo rojo, en realidad es complementaria, puesto que aunque estas cargas negativas no se encuentran en contacto directo con la disolución, inducen un potencial eléctrico superficial negativo que influye en gran medida en las propiedades superficiales, incluyendo las electrocinéticas, del lodo rojo. De hecho, la existencia de valores de potencial ζ negativos a valores de pH para los cuales tiene lugar adsorción de H^+ ha sido interpretada como evidencia de la existencia de cargas estructurales negativas (Avena y de Pauli, 1998).

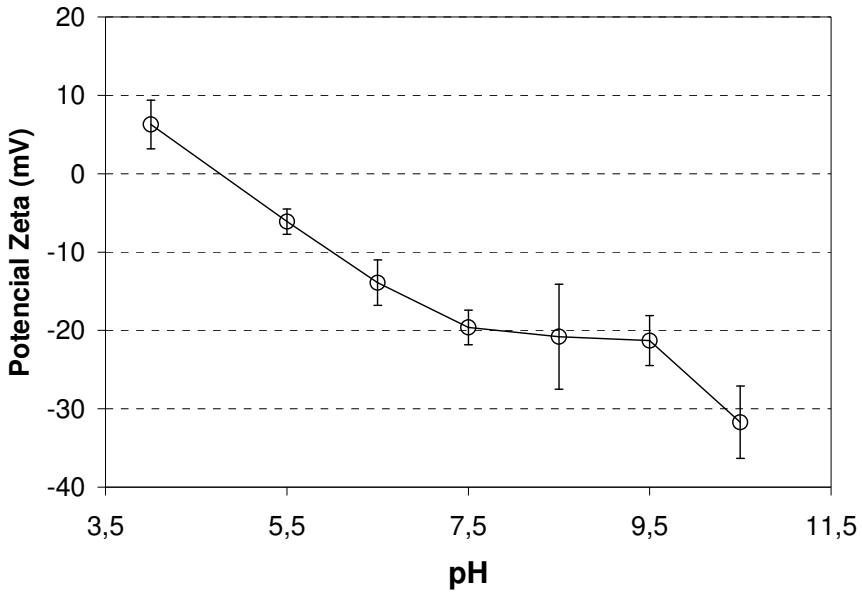


Figura 1.4.8 – Potencial ζ del lodo rojo en función del pH. I = 0,1M NaCl.

1.4.5. Estudio de las propiedades de intercambio catiónico del lodo rojo.

Las partículas de arcilla adsorben cationes en respuesta a la deficiencia de carga (positiva) de las partículas sólidas. La cantidad total de cationes adsorbidos neutralizará esta deficiencia de carga. Las reacciones de intercambio pueden ocurrir en respuesta a cambios en las condiciones ambientales. Estas reacciones suponen la sustitución de una parte o de todos los iones adsorbidos de un tipo determinado por iones de otro tipo (Mitchell, 1993). Si bien las reacciones de intercambio generalmente no afectan a la estructura de las partículas, es posible que como consecuencia se produzcan cambios importantes en las propiedades físicas y fisicoquímicas de éstas. De acuerdo con Sposito (1989), los iones intercambiables son aquellos localizados en la nube iónica difusa y los complejos de esfera externa (cationes solvatados adsorbidos electrostáticamente en la superficie). Las propiedades de intercambio iónico de un material arcilloso son un aspecto crucial para su utilización adecuada en sistemas de barrera de contención de residuos.

El objetivo de este apartado es evaluar el comportamiento de intercambio catiónico del lodo rojo y estudiar la relación entre este comportamiento y su composición mineralógica. Además, puesto que gran parte de las propiedades del lodo rojo vienen determinadas por su elevada alcalinidad, se estudia el equilibrio de intercambio catiónico entre el Na^+ y otros cationes, con la finalidad de elucidar el mecanismo de liberación del Na^+ del lodo rojo.

Es importante señalar que los valores de CIC citados en la bibliografía para un mismo material no siempre coinciden, debido a diferencias metodológicas y ambientales, por lo que más que un valor único de CIC, generalmente se da un intervalo de valores de CIC para un material dado. En el caso del lodo rojo, un material extremadamente heterogéneo, esta variabilidad se muestra especialmente.

El comportamiento de intercambio catiónico del lodo rojo no puede ser evaluado adecuadamente mediante la aplicación de un único método (generalmente desarrollados para suelos y arcillas), por lo que en este estudio se utilizó una combinación de métodos, que como veremos, proporcionan diferentes valores de la CIC. Esto puede parecer contradictorio, pero como veremos en los diferentes apartados, cada resultado obtenido por cada método aporta información coherente y valiosa sobre el "complejo" comportamiento de intercambio iónico del lodo rojo. Con el objeto de clarificar, se utiliza una notación de subíndices para indicar el método empleado para obtener los diferentes valores de CIC.

1.4.5.1. Bases de cambio ($AcONH_4$ 1M pH 7).

Los resultados obtenidos para las bases de cambio (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+ y K^+) por extracción con acetato de amonio 1M a pH 7 se muestran en la tabla 1.4.4.

Tabla 1.4.4 – Bases de cambio ($AcONH_4$ 1M pH 7) para lodo rojo.

Catión cambiable	$cmol_c/kg^{\S}$	$cmol_c/kg^{\S\S}$
Ca^{2+}	15,12 (1,69)	14,97
Mg^{2+}	0,094 (0,010)	0,07
Na^+	22,14 (2,42)	18,43
K^+	0,27 (0,01)	0,21

[§]En paréntesis se muestra la desviación estándar de la media de tres réplicas.
[§§]Valores corregidos para cationes solubles en agua.

El complejo de cambio del lodo rojo refleja sus propiedades de elevada alcalinidad, con un predominio de los iones Na^+ en el complejo de cambio. También se observó una cantidad significativa de Ca^{2+} cambiable. Los resultados obtenidos no son sorprendentes, teniendo en cuenta el proceso de obtención del lodo rojo en el cual se añaden grandes cantidades de NaOH, y se muestran de acuerdo con las observaciones de Wong y Ho (1995), aunque estos autores obtuvieron valores de Na^+ cambiable más altos (39,6 $cmol_c/kg$), obtenidos con una relación lodo rojo:extractante 1:40, frente a la relación 1:10 utilizada en este estudio.

1.4.5.2. Capacidad de intercambio catiónico.

La capacidad de intercambio de cationes para el lodo rojo fue estudiada utilizando diferentes disoluciones de intercambio: NH_4OAc 1M pH 7, NH_4Cl 1M, $CaCl_2$ 0,5M y $MgCl_2$ 0,5M. Adicionalmente, la CIC también fue estudiada utilizando una disolución de azul de metileno al 0,1% ($2,67 \times 10^{-3}$ M) como disolución de intercambio. La utilización de tintes orgánicos básicos es uno de los métodos más antiguos de medida de la cantidad de sitios de intercambio de partículas de pequeño tamaño y material coloidal (Mäkitie y Erviö, 1966). Los resultados obtenidos para la CIC del lodo rojo se muestran en la tabla 1.4.5.

Tabla 1.4.5 – Capacidad de intercambio de cationes (CIC) del lodo rojo y coeficientes de selectividad de Vanselow (K_c) determinados utilizando varios cationes de intercambio.

Extractante	CIC ($cmol_c/kg^{\S}$)	log K_c
NH_4OAc 1M pH 7	10,81 (2,37)	-
NH_4Cl 1M	27,92 (0,34)	-2,88 (0,02)
KCl 1M	42,75 (0,56)	-2,51 (0,01)
$CaCl_2$ 0,5M	15,39 (0,18)	-5,50 (0,02)
$MgCl_2$ 0,5M	16,98 (0,56)	-5,37 (0,04)
$C_{16}H_{18}N_3SCl{\cdot}3H_2O$ 2,67 10^{-3} M	0,67 (0,04)	-

[§]En paréntesis se muestra la desviación estándar de la media de tres réplicas.

Los valores de la CIC obtenidos fueron diferentes para las diferentes disoluciones de intercambio utilizadas. Los valores de CIC más altos fueron obtenidos utilizando KCl 1M como disolución de intercambio (CIC_K) , seguido de la disolución de NH_4Cl 1M (CIC_{NH4}) y de las disoluciones de los cationes bivalentes (CIC_{Ca} y CIC_{Mg}), para las cuales se obtuvieron valores similares. El valor obtenido en NH_4OAc 1M pH 7 (CIC_{Ac}) fue claramente inferior al obtenido en NH_4Cl y para el caso de las disoluciones de cationes bivalentes. La diferencia ente ambos valores obtenidos utilizando el ión amonio como catión de intercambio puede deberse a diferentes causas. Por un lado, el pH de equilibrio de ambas disoluciones es diferente, en el primer caso fue utilizada una disolución tamponada a pH 7, mientras que en el segundo el pH fue el resultante del equilibrio del lodo rojo con la disolución, que fue notablemente más alto (~8). Barrow (1982) mostró que a medida que disminuye el pH, la CIC del lodo rojo disminuye. Esta disminución en la CIC es consecuencia en gran parte de la disminución en la carga negativa de las superficies del lodo rojo a medida que el pH disminuye (ver apartado 1.4.4), si bien es probable que alguna disolución de los aluminosilicatos de Na pueda contribuir a la diferencia observada (Barrow, 1982). La disolución de Na^+ del lodo rojo parece confirmarse por el valor anómalo obtenido para el Na^+ cambiable en acetato de amonio a pH 7, que es incluso mayor que la CIC total obtenida, lo cual solo puede explicarse por la liberación de Na^+ residual. Por último, el valor de la CIC más bajo fue obtenido para el azul de metileno (CIC_{MB}).

Una primera conclusión que se puede extraer de los resultados obtenidos es que los cationes monovalentes poseen una mayor capacidad para desplazar Na^+ de los sitios de cambio del lodo rojo que los cationes bivalentes. La CIC_K fue 2,8 veces mayor que la CIC_{Ca} y 2,5 veces mayor que la CIC_{Mg}, pero solo 1,5 veces mayor que la CIC_{NH4}. La figura 1.4.9 muestra el porcentaje del Na total extraído para las diferentes disoluciones de intercambio utilizadas. El K^+ fue el catión más efectivo para extraer Na^+ de los sitios de cambio (para el caso de una única extracción, y en muestras previamente saturadas con acetato de sodio). Aproximadamente el 30 y el 20% del Na total presente en el lodo rojo fue intercambiado con K^+ y NH_4^+ respectivamente, mientras que únicamente el 10 y el 11% del Na total fue intercambiado con Ca^{2+} y Mg^{2+}, respectivamente. Por otra parte, el azul de metileno extrajo <1% del Na total.

Los resultados obtenidos muestran que el KCl 1M no solo actúa aportando cationes de intercambio en exceso, sino que también posee una mayor capacidad para sustituir al Na^+ en los minerales zeolíticos del lodo rojo. Por lo tanto, puede considerarse que la CIC obtenida del intercambio Na-K es cercana al valor real de la CIC total del lodo rojo.

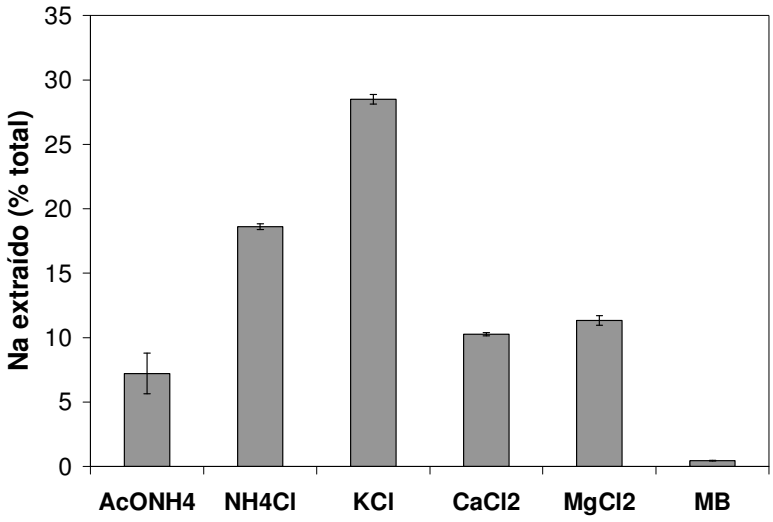


Figura 1.4.9 – Sodio extraído (% del total presente en el lodo rojo) por las diferentes disoluciones de intercambio utilizadas (1M $AcONH_4$, 1M NH_4Cl, 1M KCl, 0,5M $CaCl_2$, 0,5M $MgCl_2$ y 2,67 10^{-3} M $C_{16}H_{18}N_3SCl{\cdot}3H_2O$).

La preferencia por un contraión dado puede expresarse mediante el coeficiente de selectividad de Vanselow, K_c. Las reacciones de intercambio para este estudio y para el caso de lodo rojo saturado en Na, se pueden escribir (Stumm, 1992):

$$\{Na^+R^-\} + A^+ \leftrightarrow \{A^+R^-\} + Na^+ \quad [1.4.9]$$

$$2\{Na^+R^-\} + B^{2+} \leftrightarrow \{B^{2+}R_2^{2-}\} + 2Na^+ \quad [1.4.10]$$

Donde {} se refieren a las especies en la fase superficial R, A es el catión de intercambio monovalente (K^+ o NH_4^+) y B es el catión de intercambio bivalente (Ca^{2+} o Mg^{2+}).

El coeficiente de selectividad de Vanselow puede expresarse para el caso de intercambio monovalente como (Stumm, 1992):

$$K_c = \frac{X_{AR}\, a_{Na}}{X_{NaR}\, a_A} \quad [1.4.11]$$

Y como:

$$K_c = \frac{X_{BR}\, a_{Na}^2}{X_{NaR}^2\, a_B} \quad [1.4.12]$$

Para el intercambio mono-bivalente. En ambas ecuaciones, *a* es la actividad de los cationes en disolución (mol/L) y *X* es la fracción molar.

La actividad de los iones *A y B*(*a*) puede expresarse como:

$$a_A = f_A\, C_A \quad [1.4.13]$$

$$a_B = f_B\, C_B \quad [1.4.14]$$

Donde *C* y *f* son la molaridad y el coeficiente de actividad de los iones A y B, respectivamente. El f_A de las especies cargadas, *A*, fue calculado utilizando la extensión de Davies de la ecuación de Debye-Huckel (Stumm y Morgan, 1996):

$$\log f = -Az^2\left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0{,}3I\right) \quad [1.4.15]$$

Donde *I* = fuerza iónica (= $1/2\sum c_i\, z_i^2$); *A* es el parámetro de la ley limitante de Debye-Huckel (= $1{,}82\ 10^6\ (\varepsilon T)^{-3/2}$, donde ε es la constante dieléctrica) y z = carga del ión.

Los coeficientes de selectividad calculados para los cationes monovalentes y bivalentes fueron en todos los casos inferiores a la unidad, lo que indica mayor selectividad del lodo rojo por el Na^+ presente originalmente en el mismo (Wong y Ho,

1995). Basándose en los coeficientes de selectividad obtenidos (Tabla 1.4.5), la secuencia de selectividad de intercambio iónico para el lodo rojo es la siguiente:

$$Na^+ > K^+ > NH_4^+ > Mg^{2+} \geq Ca^{2+}$$

La secuencia de selectividad obtenida siguió la secuencia general de intercambio para la Zeolita A (Breck, 1974), así como la secuencia observada por Wong y Ho (1995) en lodo rojo para fracciones de catión de intercambio en el lodo rojo ≥0,1, con la salvedad de que estos autores observaron mayor selectividad de cambio para el ión Ca^{2+} que el Mg^{2+}. Este comportamiento inusual del lodo rojo en comparación con las series de selectividad de intercambio catiónico establecidas para óxidos puede atribuirse a la presencia de minerales zeolíticos en el lodo rojo. Un comportamiento similar al encontrado en este estudio fue observado para zeolitas sintetizadas a partir de cenizas volantes (Amrhein *et al*., 1996). Estos autores atribuyeron las diferencias observadas para los diferentes cationes de intercambio a diferencias en el tamaño del catión, exclusión de los canales zeolíticos y localización de la carga zeolítica (Amrheim *et al*., 1995). La importancia del tamaño del catión fue demostrada por Wong y Ho (1995), quienes obtuvieron una correlación negativa significativa entre la capacidad para desplazar Na^+ de los sitios de cambio del lodo rojo y el radio hidratado del catión. Los resultados obtenidos en el presente estudio siguieron la misma tendencia. La CIC (basada en el Na^+ desplazado de los sitios de cambio) fue mayor para los cationes de menor radio hidratado, por tanto se puede concluir que el radio hidratado del catión influye sobre la selectividad catiónica del lodo rojo.

Por otra parte, la CIC_{MB} fue 64 veces inferior a la CIC_K. Esta gran diferencia puede deberse al gran volumen de la molécula de azul de metileno. La molécula de azul de metileno puede visualizarse como un volumen rectangular con dimensiones 17,0 × 7,6 × 3,3 Å. La superficie proyectada de la molécula ha sido estimada como 130 – 135 $Å^2$ (Taylor, 1985). Las dimensiones de la molécula de azul de metileno son demasiado grandes para penetrar en los canales zeolíticos (2,3 – 7,8 Å de tamaño efectivo), los cuales actúan a modo de tamiz molecular, excluyendo a la molécula de azul de metileno de los sitios de cambio, lo que da lugar al bajo valor de CIC obtenido.

El comportamiento de intercambio iónico mostrado por el lodo rojo puede ser explicado considerando la presencia de compuestos zeolíticos en el lodo rojo, aspecto éste que ya ha sido apuntado en apartados anteriores y el cual es un hecho bien

documentado (Leiteizen *et al*., 1978; Wong y Ho, 1988). Según Hofstede y Ho (1991), el intercambio de cationes en el lodo rojo viene determinado por dos grupos de minerales, las zeolitas (DSP) formadas durante el proceso Bayer y los no-zeolíticos, como hematites, rutilo, goethita – Al y magnetita. Los sitios de intercambio pueden ser clasificados en sitios de intercambio superficiales y sitios de intercambio internos. La estructura del DSP consiste en una red de canales muy finos que permiten únicamente el paso de cationes monovalentes. Se ha observado que el 70% del Na en el lodo rojo se encuentra adsorbido en sitios internos, habiéndose observado una capacidad de intercambio interna de 50 $cmol_c/kg$ (Hofstede y Ho, 1991).

Por tanto, se puede considerar que los valores de CIC determinados con Ca^{2+} o Mg^{2+} representan, en su mayor parte, la CIC no zeolítica del lodo rojo, mientras que los valores obtenidos con cationes monovalentes, especialmente K^+, representan una aproximación razonable a la CIC total. Es evidente, que por diferencia de los valores de CIC total y CIC no zeolítica obtenidos, es posible realizar una estimación de la CIC zeolítica o interna (27,4 $cmol_c/kg$), lo que resulta en que, para el lodo rojo estudiado, aproximadamente el 64% del Na^+ de cambio se localiza en sitios internos, lo que está de acuerdo con las observaciones de Wong y Ho (1995). De hecho, esta aproximación teórica puede ser utilizada para calcular el contenido en zeolitas del lodo rojo, tal y como se explica en el apartado siguiente. Esta diferenciación de la CIC es muy importante para el caso de la utilización del lodo rojo como adsorbente de metales pesados y moléculas orgánicas (por ejemplo, tintes), ya que los sitios internos no son accesibles para los grandes cationes bivalentes o trivalentes de los metales pesados ni para las moléculas orgánicas de gran tamaño.

Hemos visto que el lodo rojo se caracteriza por un elevado contenido en Na. Este elevado contenido en Na es responsable en gran medida de las propiedades del material, en especial de las propiedades de neutralización y de dispersión. El elevado contenido en Na causa la dispersión de las partículas finas y da lugar a una conductividad hidráulica muy baja. El Na en el lodo rojo se puede encontrar como Na^+ soluble en la disolución alcalina que se descarga con el lodo, como Na^+ cambiable en los minerales no zeolíticos (hematites, rutilo, etc.) y como Na^+ en el DSP (Na zeolítico). La proporción de Na cambiable ejerce una gran influencia sobre el estado estructural de un suelo y se describe mediante el *porcentaje de sodio intercambiable* (ESP), que se define como (Mitchell, 1993):

$$ESP = \frac{(Na^+)_s}{CIC_{TOTAL}} \times 100 \qquad [1.4.16]$$

El ESP proporciona una buena indicación de la estabilidad de la estructura del suelo a la ruptura y del comportamiento de dispersión de partícula. Un ESP > ~2% indica posibilidad de dispersión y un ESP >10-15% indica probable comportamiento de *arcilla dispersiva*. Este término se refiere a los suelos de textura fina en los cuales las partículas de arcilla se separan espontáneamente unas de otras y de la estructura del suelo, pasando a la suspensión en agua en reposo. Esto hace que estos suelos presenten una estructura inestable, dispersa y altamente erosionable. Este comportamiento puede traducirse en fallos por formación de grietas y túneles en los sistemas de aislamiento. La mayor parte de este tipo de fallos ha ocurrido en diques, presas y laderas construidos con arcillas con plasticidad baja-media.

El ESP calculado para el lodo rojo es superior al 100%, lo que sugiere dispersión de las partículas. Sin embargo no es extraño observar valores de ESP >100% en suelos salinos (evidentemente, el lodo rojo es extremadamente salino). Kelley (1948) atribuyó el comportamiento de intercambio de cationes anómalo observado en ciertos suelos sódicos a la presencia de compuestos sódicos, que si bien son insolubles en agua, son solubles en las soluciones salinas normalmente utilizadas en la determinación de la CIC, como el NH_4OAc. Por otra parte, El-Nahal y Whitting (1973) estudiaron el comportamiento de intercambio catiónico de un suelo sódico zeolítico y atribuyeron este comportamiento anómalo a la presencia de zeolitas; es más, estos autores observaron un comportamiento de selectividad de intercambio catiónico igual al observado para el lodo rojo, lo que sugiere que el comportamiento anómalo de intercambio del lodo rojo se debe en gran medida a la contribución de los compuestos zeolíticos al exceso de Na^+ extraído del lodo rojo.

El comportamiento dispersivo que puede mostrar el lodo rojo, sugerido por el elevado valor de ESP, puede llegar a ser un problema, si bien este comportamiento no solo depende de su composición química y mineralógica, sino también de su estado (humedad, densidad y estructura), de la composición química del agua con la que entra en contacto (pH, fuerza iónica, etc.) y de las condiciones específicas de contacto lodo-agua (presión de confinamiento y velocidad de flujo del agua). Así por ejemplo, se ha demostrado que una disminución en el pH del agua a valores <4 (utilizando HCl) o un aumento a valores de pH>11 (utilizando $Ca(OH)_2$ o NaOH,) produce un cambio de

comportamiento dispersivo a no dispersivo de materiales arcillosos. De manera similar, un aumento en la concentración salina de la disolución acuosa a su pH natural (~6,3) a $CaCl_2$ 0,1N o NaCl 0,5 N produce una disminución casi total de la erosión de las arcillas dispersivas (Mitchell, 1993). En el caso de que aparecieran problemas de dispersión, susceptibles de provocar fallos en el sistema de barrera de lodo rojo, existen diversos métodos para prevenir los efectos adversos. Entre estos, la adición del 2 – 3% de cal hidratada durante la construcción generalmente cambia el comportamiento a no dispersivo. También, la utilización de filtros diseñados especialmente para retener las partículas de pequeño tamaño. En el caso de una barrera ya construida en la cual aparecen problemas de erosión por comportamiento dispersivo, se puede añadir cal en la parte superior para que se introduzca con el agua de precolación. Estas y otras estrategias adicionales son sugeridas y evaluadas por Sherard y Decker (1977).

1.4.5.3. Sodio extraíble total.

A la vista del comportamiento de intercambio catiónico observado para el lodo rojo, se realizó un experimento de extracción secuencial para estudiar la máxima cantidad de Na^+ liberada por K^+ y Ca^{2+} con el tiempo, con la finalidad de simular un medio natural dinámico. El K^+ fue seleccionado como representante de cationes monovalentes en base a la CIC_K obtenida y el Ca^{2+} fue seleccionado como representante de cationes bivalentes en base a la amplia utilización del $CaSO_4$ para neutralizar la alcalinidad del lodo rojo (Barrow, 1982; Wong y Ho, 1994). Los resultados obtenidos se muestran en la figura 1.4.10, expresados en forma de porcentaje extraído del Na total presente en el lodo rojo. Tras cinco ciclos completos de extracción (15 etapas de extracción en total), el K^+ desplazó aproximadamente el doble de Na^+ que el Ca^{2+}. Inicialmente la cantidad desplazada por el K^+ fue solo ligeramente superior (1,3 veces) a la cantidad de Na^+ desplazada por Ca^{2+}, pero la diferencia fue aumentando progresivamente. Esto sugiere una cinética de liberación de Na^+ más lenta para el caso del intercambio con cationes bivalentes. Como se puede observar, la cantidad de Na^+ extraída aumentó progresivamente para ambos cationes de desplazamiento, no alcanzándose una meseta clara, especialmente para el K^+. Sin embargo, para el caso del K^+, la cantidad total de Na^+ desplazada fue prácticamente el 100% del Na^+ total determinado por digestión ácida del lodo rojo, mientras que el Ca^{2+} únicamente fue capaz de desplazar un máximo de ~50% del Na^+ total al final de los 5 ciclos. Es posible que la máxima liberación de Na^+ por Ca^{2+} no se haya alcanzado tras el período de

extracción, y que las diferencias observadas entre ambos cationes se deban a efectos cinéticos. Para elucidar esta cuestión se requieren estudios cinéticos que abarquen períodos de extracción más largos que los utilizados en este estudio. La cantidad de Na^+ desplazada por K^+ fue aproximadamente el triple que la CIC_K y aproximadamente seis veces la $CIC_{Ca,Mg}$.

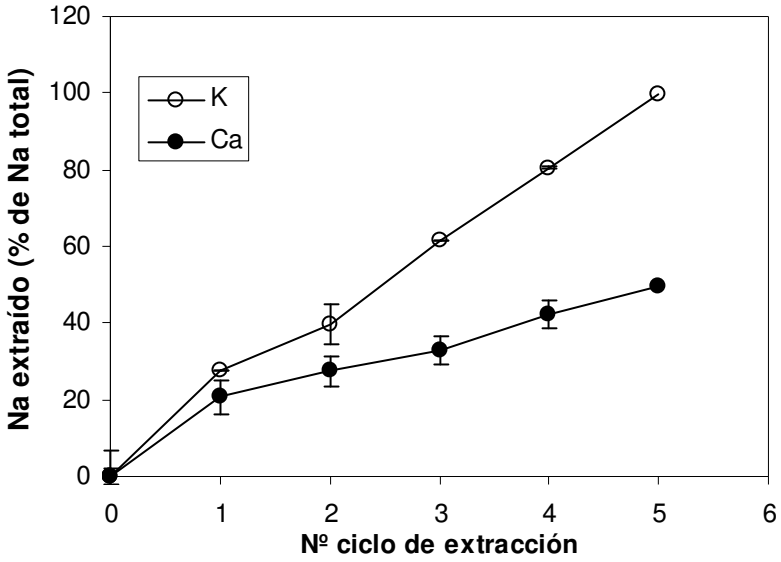


Figura 1.4.10 – Sodio extraído (% de Na total, valores acumulativos) del lodo rojo por 1M KCl y 0,5M $CaCl_2$.

La estabilidad del lodo rojo, especialmente de su fracción menos estable, el DSP, en las diferentes disoluciones de intercambio fue evaluada mediante la extracción (relación sólido:líquido 1:10; 72 horas de agitación) de lodo rojo con las disoluciones de intercambio y determinación en los extractos del pH y de la concentración de Al y Si. El pH final medido en $CaCl_2$ 0,5M fue de 6,61 ± 0,03 mientras que en KCl 1M fue de 8,40 ± 0,22, sin embargo no fue detectada disolución de aluminosilicatos del DSP en ambas disoluciones, lo que sugiere que el Na^+ del lodo rojo puede ser intercambiado sin alterar la estructura del DSP y que el mecanismo responsable de la liberación de Na^+ del DSP del lodo rojo es principalmente el intercambio catiónico.

Las diferencias en la cinética del proceso también se muestran en la evolución de la alcalinidad liberada a la disolución tras el intercambio con el catión correspondiente, reflejada en el valor del pH de la disolución tras el intercambio. El pH de los extractos de KCl 1M disminuyó ligeramente con los ciclos de extracción, lo que sugiere una rápida liberación de Na^+, mientras que para el caso del $CaCl_2$ 0,5M la tendencia fue la

contraria, el pH aumentó progresivamente con los ciclos de extracción, lo que sugiere una liberación de Na^+ al medio más lenta.

Unos resultados similares a los obtenidos en este estudio fueron obtenidos por Wong y Ho (1995) para lodo rojo. Sin embargo estos autores observaron una estabilización rápida de los valores de Na^+ desplazados por cationes bivalentes (Ca^{2+}, Mg^{2+}) tras el primer ciclo de extracción, lo que sugiere que, o bien el valor máximo de Na^+ intercambiado por cationes bivalentes se alcanza rápidamente, o bien que las reacciones de intercambio Ca^{2+} – Na^+ del DSP se producen muy lentamente. Los resultados obtenidos en el presente estudio sugieren lo segundo.

De los resultados obtenidos se puede concluir que prácticamente todo el Na^+ presente en el lodo rojo se encuentra en forma cambiable y que puede ser desplazado por K^+ en un sistema dinámico. Esta conclusión conlleva importantes efectos a nivel práctico. La percolación de disoluciones acuosas ricas en cationes monovalentes conllevará una liberación masiva del Na^+ del lodo rojo al medio acuoso. La introducción de cationes bivalentes, como el Ca^{2+}, producirá inicialmente una liberación de Na^+ sobre todo de los sitios de cambio más accesibles, que suponen aproximadamente el 21% del Na^+ cambiable total del lodo rojo. La cinética más lenta de liberación observada para el caso del Ca^{2+} supone una liberación más progresiva de la alcalinidad del lodo rojo al medio, lo cual ejercerá menos impacto sobre el mismo. La disminución del pH del lodo rojo se traduce en una disminución de la carga negativa de las superficies del lodo rojo, lo que favorecería la adsorción de aniones como el fosfato o el arseniato. De hecho, se ha observado que la neutralización del lodo rojo con Ca^{2+} o con agua de mar (para producir Bauxsol™) aumenta su capacidad de adsorción de arseniato (Genç – Fuhrman *et al*., 2004). Por el contrario, una disminución del pH puede suponer una disminución en la retención de cationes que sean retenidos principalmente por un mecanismo de precipitación en las superficies del lodo rojo. Los efectos del intercambio con cationes sobre las propiedades de conductividad hidráulica del lodo rojo son difíciles de estimar *a priori*, debido a la confluencia de diversos factores que pueden interactuar entre sí (de la disolución acuosa y de estado del material), por lo que deben ser estudiados específicamente, si bien es de esperar un incremento en la floculación del lodo rojo como consecuencia de la reducción del ESP (Wong y Ho, 1994). También, el intercambio con Ca^{2+} produce una disminución en la solubilidad del Al del lodo rojo, que se encuentra presente como ión aluminato, $Al(OH)_4^-$ (Fuller *et al*., 1986), consecuencia de la disminución del pH tras el intercambio con Ca^{2+}. Una disminución

del pH disminuye la solubilidad del ión aluminato (Lindsay, 1979). La reducción en los niveles de Al soluble (procedente de la fracción más lábil del lodo rojo, el DSP) supone una mejora las propiedades de estabilidad química del lodo rojo en medio acuoso y evita al mismo tiempo la cesión de Al (que ha sido relacionado con enfermedades neurodegenerativas) a la disolución acuosa tratada con lodo rojo.

1.4.5.4. Estudio de los constituyentes zeolíticos del lodo rojo mediante procedimientos de intercambio catiónico.

En los apartados anteriores se ha apuntado la importante influencia que los componentes zeolíticos del lodo rojo ejercen sobre las propiedades de intercambio iónico del lodo rojo. En la mayor parte de los estudios publicados sobre el lodo rojo se hace referencia a esos componentes como responsables en gran medida de muchas de sus propiedades. Dada la importancia para el comportamiento general del lodo rojo, es esencial realizar una cuantificación de estos componentes zeolíticos, y en que medida contribuyen a las propiedades de intercambio iónico del lodo rojo.

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados y cristalinos de cationes alcalinos y alcalinotérreos y presentan una estructura tridimensional. La carga negativa originada por sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} es compensada por cationes (Na^{+}, K^{+}, Ca^{2+} y Mg^{2+}). Esos sitios cargados se encuentran localizados en canales estructurales de gran longitud y en cavidades de la estructura, y se denominan sitios de intercambio zeolíticos o internos. Las moléculas y los iones pequeños pueden pasar a través de esos canales, pero las moléculas e iones grandes son excluidos. Esta selectividad iónica, basada en el tamaño, es característica de los compuestos zeolíticos y se refiere como propiedades de tamiz iónico. Las zeolitas presentan valores muy altos de capacidad de intercambio catiónico (100 – 300 $cmol_c/kg$), dependiendo de la cantidad de Al^{3+} que se encuentra sustituyendo al Si^{4+} en la estructura. El DSP del lodo rojo está constituido por una serie de zeolitas, hidroaluminosilicatos de Na con una estructura cristalina similar a algunas zeolitas naturales: sodalita, nosean y cancrinita (Leiteizen *et al*., 1978), aunque estudios más recientes sugieren que el DSP presenta una estructura zeolítica similar a la natrodavina (Wong y Ho, 1988).

La mayor parte de los estudios de cuantificación de zeolitas, incluyendo los realizados para lodo rojo, utilizan métodos de difracción de rayos X. Estos métodos son laboriosos y lentos, especialmente cuando se hace necesaria la separación de las diferentes fracciones (arena, limo y arcilla) para minimizar los efectos del tamaño de

partícula sobre la orientación cristalina. Además, es difícil realizar una estimación precisa del mineral en cuestión en la muestra completa. Esto último puede afectar especialmente al lodo rojo, un material heterogéneo, con gran cantidad de compuestos amorfos y difractograma de rayos X con elevado ruido de fondo, lo que dificulta la identificación, y más aún la cuantificación, de los minerales que constituyen el DSP. Por tanto, es deseable la utilización de un procedimiento que permita la cuantificación precisa y directa del contenido en zeolitas del lodo rojo en su totalidad, y que al mismo tiempo sea relativamente rápido. Ming y Dixon (1987) desarrollaron un método para la cuantificación de la zeolita natural clinoptilolita en suelos. Una ventaja adicional de este método sobre la difracción de rayos X es que no solo permite calcular el contenido en zeolitas, sino que aporta información esencial sobre el comportamiento de intercambio de cationes del material. Por tanto, el contenido en zeolitas del lodo rojo fue determinado mediante la aplicación del procedimiento de Ming y Dixon (1987), el cual se basa en las propiedades de intercambio iónico y de tamiz molecular de las zeolitas (permiten el paso de iones pequeños pero excluyen los iones de gran tamaño). Este método, que utiliza el ión amonio como ión de intercambio, no es aplicable directamente al lodo rojo, considerando el comportamiento de intercambio catiónico observado, por lo que se ensayaron tres modificaciones del método, adaptadas a las características del residuo.

Aunque los métodos evaluados se describen en detalle en la sección *Materiales y métodos*, para facilitar el seguimiento de los resultados obtenidos, en la tabla 1.4.6 se muestran esquemáticamente los métodos de cuantificación utilizados y las reacciones de intercambio que tienen lugar en cada etapa (Ming y Dixon, 1987). Los resultados de la CIC obtenidos para lodo rojo por los tres métodos evaluados se muestran en la tabla 1.4.7.

Las propiedades de tamiz iónico de las zeolitas del DSP se evidencian por los valores obtenidos para el intercambio de Na^+ por los iones terc-butilamonio ($(CH_3)_3CNH_3Cl$, TBA) y por los iones monovalentes NH_4^+ o K^+. La CIC obtenida utilizando NH_4^+ como catión de intercambio de los sitios zeolíticos fue inferior a la obtenida utilizando K^+. Estos resultados confirman la observación previa de que el ión K^+ posee una elevada capacidad para reemplazar Na^+ de los sitios de cambio zeolíticos del lodo rojo. El valor de CIC total obtenida utilizando el método 1 fue claramente inferior a los valores de CIC resultantes en los métodos 2 y 3. Las diferencias observadas entre los métodos 1 y 2 – 3 para los valores de CIC pueden deberse a la

disolución parcial de aluminosilicatos del DSP durante la etapa previa de saturación con Na^+ de los sitios de cambio mediante agitación con NaOAc 1N a pH 5. Estudios de neutralización de lodo rojo con HCl han mostrado que a valores de pH <5,4 se produce la disolución del DSP (Wong y Ho, 1988). Aunque esta etapa de saturación fue realizada mediante agitación en cuatro ciclos consecutivas con períodos cortos de contacto (5 minutos cada ciclo, en total ~30 minutos trascurridos entre la primera etapa y la última), se observó un aumento progresivo del pH de las suspensiones, que llegó a ser de más de una unidad (pH final = 6,2), lo que sugiere procesos de disolución del lodo rojo. Sin embargo, en el caso de saturación inicial de los sitios de cambio del lodo rojo con NaOAc 1N a pH 8,2 (Métodos 2 y 3), no se observó este aumento progresivo del pH. En los extractos resultantes de la etapa inicial de saturación para ambos métodos se analizaron Al y Si; ninguno de los dos elementos fue detectado en los extractos de lodo rojo en NaOAc 1N pH 8,2, pero sí se observaron elevadas concentraciones de Si disuelto (119 ± 2 mg/100 g), y en mucha menor medida de Al (6 ± 0,4 mg/100 g), en los extractos de lodo rojo en NaOAc 1N pH 5, lo que representa aproximadamente el 7% del Si total y <0,1% del Al total presentes en el lodo rojo. Ahora bien, si se considera un porcentaje de DSP en el lodo rojo de ~10%, valor referido en la bibliografía para lodo rojo australiano (Wong y Ho, 1995), y que coincide con el estimado por el método ASTM a partir de los datos de adsorción de N_2 para el lodo rojo estudiado, entonces los niveles de Si disuelto analizados equivalen a una disolución de ~70% del DSP, lo que coincide exactamente con la diferencia observada en el valor de la CIC zeolítica determinada utilizando el método 1 en comparación con el valor determinado mediante el método 2 (3,5 $cmol_c$/kg más alta). La disolución prácticamente nula de Al se explica por el diferente comportamiento de solubilidad que muestran ambos elementos en el lodo rojo. Así, Glenister y Thornber (1985) mostraron, utilizando experimentos de neutralización con HCl de suspensiones de lodo rojo, que para valores de pH <8 el Al liberado por disolución de los minerales del lodo rojo reprecipita y únicamente a pH ~5 comienza a disolverse de nuevo, mostrando un incremento brusco a pH ~4 por disolución de los precipitados de hidróxido de Al y también del Al procedente de la disolución del DSP. En contraste, el Si comienza a disolverse a valores de pH más altos que el Al, mostrando también un incremento brusco a pH ~4 – 5, como consecuencia de la disolución del DSP. Este comportamiento de solubilidad explica los resultados obtenidos para la disolución del DSP en la etapa inicial de saturación en Na^+. Como veremos más adelante, este comportamiento de solubilidad fue observado también para

el lodo rojo utilizado en este estudio. Estas observaciones sugieren que el método 1, propuesto por Ming y Dixon(1987), infravalora los valores de CIC zeolítica por lo que no es adecuado para la determinación del contenido en zeolitas del lodo rojo.

Tabla 1.4.6 – Métodos evaluados de cuantificación de zeolitas en lodo rojo y reacciones de intercambio para cada etapa.

Método	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3
1	AcONa 1N pH5	$(CH_3)_3CNH_3Cl$ 0,5 N	$AcONH_4$ 1N
	$2Na^+ + X_{1/2}$-LR + $X_{1/2}$-Z = Na-LR + Na-Z + $X^{(2)-}$	$(CH_3)_3CNH_3^+$ + Na-LR + Na-Z = $Na^+ + (CH_3)_3CNH_3$-LR + Na-Z	$2NH_4^+ + (CH_3)_3CNH_3$-LR + Na-Z = $Na^+ + (CH_3)_3CNH_3^+ + NH_4$-LR + NH_4-Z
2	AcONa 1N pH 8,2	$(CH_3)_3CNH_3Cl$ 0,5 N	$AcONH_4$ 1N
	$2Na^+ + X_{1/2}$-LR + $X_{1/2}$-Z = Na-LR + Na-Z + $X^{(2)-}$	$(CH_3)_3CNH_3^+$ + Na-LR + Na-Z = $Na^+ + (CH_3)_3CNH_3$-LR + Na-Z	$2NH_4^+ + (CH_3)_3CNH_3$-LR + Na-Z = $Na^+ + (CH_3)_3CNH_3^+ + NH_4$-LR + NH_4-Z
3	AcONa 1N pH 8,2	$(CH_3)_3CNH_3Cl$ 0,5 N	KCl 1N
	$2Na^+ + X_{1/2}$-LR + $X_{1/2}$-Z = Na-LR + Na-Z + $X^{(2)-}$	$(CH_3)_3CNH_3^+$ + Na-LR + Na-Z = $Na^+ + (CH_3)_3CNH_3$-LR + Na-Z	$2K^+ + (CH_3)_3CNH_3$-LR + Na-Z = $Na^+ + (CH_3)_3CNH_3^+ + K^+$-LR + K^+-Z

Método 1: Ming y Dixon (1987); Método 2: Modificación 1; Método 3: Modificación 2.
LR = sitios de cambio no zeolíticos (hematites, rutilo, etc); Z = sitios de cambio zeolíticos (DSP); X = Ca^{2+}, Mg^{2+}, etc.

Las diferencias observadas entre los métodos 2 y 3 para la CIC zeolítica se deben a la mayor capacidad del ión K^+ para desplazar Na^+ de los sitios de cambio zeolíticos que el ión NH_4^+; como consecuencia, el contenido en zeolitas calculado utilizando el método 2 es aproximadamente la mitad del calculado utilizando el método 3, lo que coincide exactamente con la relación observada para los valores de CIC determinados en NH_4Cl 1M y KCl 1M. Los valores de CIC total, calculados como la suma de las CIC zeolítica y no zeolítica, para los métodos 2 y 3 fueron similares a los valores de CIC en NH_4Cl 1M y KCl 1M, respectivamente. Estas observaciones sugieren que el método 2 infravalora la CIC zeolítica, y por lo tanto el contenido en zeolitas, del lodo rojo, y permiten concluir que el método 3 proporciona un valor del contenido en zeolitas del lodo rojo próximo al valor real.

Un aspecto importante que debe ser mencionado en relación a los valores obtenidos mediante los métodos 2 y 3 es que el lodo rojo contiene aproximadamente un 3,5% de carbonatos, que son eliminados en el método 1 por tratamiento del lodo rojo con NaOAc a pH 5, pero no para los métodos 2 y 3, que utilizan NaOAc a pH 8,2. El

$CaCO_3$ es soluble en la disolución de TBA (Ming y Dixon, 1987), por lo que se puede producir una liberación de iones Ca^{2+}, que pueden intercambiarse con una fracción de los iones Na^+ que ocupan posiciones de cambio zeolíticas, produciendo una sobre valoración de los valores de CIC no zeolítica obtenidos. La contribución de los iones Ca^{2+} a la CIC no zeolítica del lodo rojo fue calculada como 3,1 ± 0,1 $cmol_c/kg$. Por esta razón, los resultados obtenidos mediante el método 3 fueron corregidos teniendo en cuenta los valores de Na^+ desplazados por Ca^{2+} en la etapa de desplazamiento con TBA (Tabla 1.4.7). El contenido en zeolitas calculado para el lodo rojo utilizando esta corrección (10,7%) coincide con el valor de 10,6% obtenido por Wong y Ho (1995). Una conclusión importante que se extrae de los resultados obtenidos es que una gran parte de los sitios de cambio del lodo rojo (aproximadamente el 50 – 60 % de la CIC total) son sitios de intercambio zeolíticos y por tanto no accesibles a los iones de gran radio de los metales pesados ni a las moléculas orgánicas de gran tamaño, como las de tintes orgánicos.

Tabla 1.4.7 – Capacidad de intercambio catiónico (CIC) zeolítica y no zeolítica del lodo rojo. También se muestra el porcentaje de zeolitas (calculado utilizando la expresión de Ming y Dixon, 1987) determinado según los diferentes métodos.

Método	$CIC_{(no\ zeol)}$ $cmol_c/kg$	$CIC_{(zeol)}$ $cmol_c/kg$	$CIC_{(total)}$ $cmol_c/kg$	$CIC_{(no\ zeol)}$ %	$CIC_{(zeol)}$ %	Zeolitas (% p/p)
1	10,8	5.0	15,8	68,4	31,6	2,5
	(0,5)[¶]	(0,6)	(1,1)	(2,0)	(2,0)	(0,3)
2	19,6	8,5	28,1	69,7	30,3	4,3
	(1,0)	(1,3)	(1,3)	(3,3)	(3,3)	(0,7)
3	19,6	18,3	37,8	51,7	48,3	9,1
	(1,0)	(0,1)	(0,1)	(0,1)	(0,1)	(0,0)
3[§]	16,4	21,4	37,8	43,4	56,6	10,7
	(0,1)	(0,1)	(0,1)	(0,3)	(0,3)	(0,1)

[§]Método 3 corregido para Na^+ de sitios de cambio zeolíticos desplazado por Ca^{2+} disuelto en TBA.
[¶]Los valores en paréntesis representan la desviación estándar de la media de tres réplicas.

1.5. Caracterización del lodo rojo mediante métodos de extracción selectiva.

1.5.1. Caracterización de las formas de Fe y Al.

Como hemos visto, el lodo rojo es un material heterogéneo que se caracteriza por su elevado contenido en óxidos de Fe y Al. Esta composición oxídica es responsable tanto de las propiedades superficiales que gobiernan su reactividad y capacidad de atenuación de contaminantes, como de las propiedades físicas, geotécnicas y de

compatibilidad química del material. Estos óxidos se pueden encontrar en el lodo rojo en diferentes formas, que van desde las formas cristalinas hasta las formas amorfas y poco cristalinas. El comportamiento exhibido por las diferentes fracciones puede ser muy diferente; por ejemplo, algunos estudios han demostrado que los óxidos amorfos de Fe poseen mayor capacidad de adsorción de aniones que los óxidos cristalinos (García-Sánchez *et al*., 2002). También, como veremos más adelante, los constituyentes amorfos del lodo rojo presentan una mayor solubilidad en medio ácido que las formas cristalinas. Por ello, la caracterización de las distintas formas de los óxidos, especialmente de Fe y Al, del lodo rojo es esencial para conocer el comportamiento global del material. La aproximación utilizada para estudiar las diferentes formas de los óxidos de Fe y Al fue la extracción con reactivos selectivos.

La diferenciación ente las formas cristalinas (óxidos y oxihidróxidos de elevado grado de orden) y formas amorfas presenta gran interés, pero se presenta el problema de que la separación entre estas fases no es nítida, sino que existe realmente un *continuum* entre las formas de menor grado de orden y las de estructura mejor organizada, dentro del cual pueden encontrarse todo tipo de formas intermedias (Barral, 1987). Parece estar comprobado que el grado de cristalinidad y el tamaño de partícula son los factores fundamentales que controlan la solubilidad de los óxidos y oxihidróxidos, influyendo también la existencia de posibles uniones entre éstos y las partículas de arcilla, la sustituciones isomórficas del Fe por otros elementos, etc. (Schwertmann, 1964).

Los resultados obtenidos para la caracterización de las diferentes formas de óxidos de Fe y Al presentes en el lodo rojo mediante extracción selectiva se muestran en la tabla 1.5.1. Además de Fe y Al, en los extractos es frecuente la determinación de otros elementos importantes para evaluar la selectividad del reactivo y el posible ataque de otros minerales presentes en la muestra (Barral, 1987). Así, para algunos extractos, también se muestra el valor del Ti (fracciones correspondientes a los extractantes más enérgicos, dirigidos a extraer las formas cristalinas) y Si extraídos (fracciones correspondientes a la extracción de formas amorfas y geles poco cristalinos). Este último, teniendo en cuenta la naturaleza aluminosilicatada del DSP del lodo rojo, puede aportar información importante acerca de la naturaleza de los productos extraídos.

Como se puede observar, para el caso del hierro, la mayor parte fue extraída en DCB. Esta fracción se corresponde con el denominado, en términos geológicos, “hierro libre”, es decir, todo Fe que no forma parte de los silicatos, lo que incluye a los óxidos y oxihidróxidos cristalinos, además de las formas amorfas y de las unidas a la materia

orgánica, quedando excluidos los óxidos de tipo espinela (magnetita, ilmenita) (Schwertmann, 1973).

La comparación de las cantidades de Fe extraídas en oxalato amónico ácido y en DCB permite hacer una distinción aproximada entre formas amorfas y cristalinas de óxidos de Fe (Schwertmann, 1964). La cantidad de formas amorfas de Fe en el lodo rojo es muy pequeña (<1% del Fe total), como se deduce de los bajos niveles de Fe extraído en ácido oxálico/oxalato de amonio a pH 3 en comparación con los niveles de Fe extraíbles en DCB (Fe_{ox}/Fe_{DCB} ~0,01) (Tabla 1.5.2), y es posible incluso que parte del Fe cuantificado como Fe amorfo proceda de la magnetita, pues el tampón oxálico-oxalato presenta algunos problemas de especificidad y se ha observado que disuelve este mineral (Barral, 1987). El bajo contenido en formas amorfas de Fe es una observación importante, pues se ha demostrado que estas formas ejercen una gran influencia sobre algunas propiedades de los suelos que son relevantes para este estudio, así, la presencia de grandes cantidades de Fe y Al extraíbles en oxalato se asocia con suelos que presentan mucha carga dependiente del pH y con gran capacidad de fijación de oxianiones (fosfato, arseniato). Debido a su papel significativo en la retención de cationes y aniones, así como por otras propiedades superficiales, los compuestos de Fe extraídos en oxalato se denominan frecuentemente como "Fe activo" (Barral, 1987).

Tabla 1.5.1. – Extracción selectiva de óxidos de Fe y Al en lodo rojo. Para algunos extractos también se muestran las cantidades de Si, Ti y Mn extraídas.

	mg/g lodo rojo				
Extractante	Fe	Al	Si	Ti	Mn
[1]DCB	195,7 (7,1)	16 (1)		5 (0,1)	
[2]Oxálico/oxalato pH 3	2,4 (0,1)	25 (1)	2,5 (0,4)		
[3]NaOH 0,5M	ND	15 (0)			
[4]NH_2OH	$1,3 \times 10^{-3}$ ($1\ 10^{-4}$)				2×10^{-4} (0)
[5]NH_4F	ND	8×10^{-2} (1×10^{-2})	0,1 (0,0)		ND

[1]Ditionito-citrato-bicarbonato 30 min de agitación, 80 ºC.
[2]Oxalato de amonio / ácido óxálico 0,2M a pH 3, 4 hde agitación en oscuridad.
[3]NaOH 0,5 M, 16 h de agitación.
[4]KCl 1M + NH_2OH 0,2%, 1 h de agitación.
[5]NH_4F 0,5 M pH 7,0, 1 h de agitación.
ND = no detectado

Por otra parte, los compuestos cristalinos de Fe también han demostrado poseer una gran capacidad de adsorción de oxianiones y cationes metálicos, con los cuales establecen enlaces de tipo específico mediante la formación de complejos de esfera interna. Además, la estabilidad química de estos óxidos es mayor, confiriendo al lodo rojo una previsible resistencia al ataque químico, aspecto clave para el buen comportamiento de una barrera constituida con el material. La extremadamente baja cantidad de Fe disuelto en hidroxilamina (Fe fácilmente reducible) sugiere una elevada estabilidad del lodo rojo en medios reductores (como los que predominan en la base de sistemas de aislamiento).

En el caso de los óxidos de Al, una gran parte de los mismos (~40%) presentan estado amorfo, como se deduce de la cantidad extraída en oxalato amónico ácido (Al_{ox} / Al_{total} = 0,39). Estas formas amorfas se corresponden probablemente con diferentes compuestos aluminosilicatados reprecipitados durante el proceso Bayer. Si bien estos compuestos pueden contribuir significativamente a la retención de oxianiones y cationes metálicos, es importante tener en cuenta que su solubilidad en medio ácido es mucho mayor que la de los compuestos cristalinos.

Tabla 1.5.2 – Relación entre las diferentes formas de óxidos de Fe y óxidos de Al, respectivamente, contenidos en el lodo rojo.

Fe_{ox} / Fe_{DCB}[§]	0,01
Fe_{NH2OH} / Fe_{DCB}	$6{,}6 \times 10^{-6}$
Al_{ox} / Al_{tot}[¶]	0,39
Al_{NaOH} / Al_{tot}	0,23
Al_F / Al_{tot}	0,001

Fe_{ox} y Al_{ox} = extraído en oxálico /oxalato 0,2 M pH 3; Fe_{DCB} = Fe extraído en DCB (Fe libre); Fe_{NH2OH} = Fe fácilmente reducible; Al_{NaOH} = Al extraído en NaOH 0,5M; Al_{tot} = Al total en lodo rojo y Al_F = Al extraído en NH_4F 0,5M.
[§]Índice de Fe reactivo.
[¶]Índice de Al amorfo.

Por otra parte, la elevada estabilidad de los óxidos de Al del lodo rojo en medio alcalino se muestra en la cantidad relativamente baja extraída en NaOH 0,5M (~23% del Al total), especialmente si se considera que este reactivo está dirigido a extraer todas las formas de Al que no forman parte de la red de silicatos cristalinos. Esto no es sorprendente, considerando que el lodo rojo es un residuo producido mediante la digestión alcalina de la bauxita para extraer Al_2O_3, por lo que es de esperar que los

óxidos de Al cristalinos que puedan permanecer en el lodo rojo tras la extracción sean extremadamente resistentes en ambiente alcalino. Por último, comentar que la cantidad de Al extraída en NH_4F, que extrae aluminosilicatos (geles) con estructura poco desarrollada y alofano (Lombi *et al*., 2000), fue únicamente del 0,1% del Al total, al igual que la cantidad de Si extraída, si bien esta última fue ligeramente superior (0,7% del Si total).

1.5.2. Especiación de metales mediante extracción selectiva secuencial.

El estudio de la distribución de los metales pesados entre las diferentes fases geoquímicas de un sólido ofrece información importante sobre la movilidad, la biodisponibilidad y toxicidad de los mismos. Las diferentes fracciones presentan diferente comportamiento en relación a su movilización por cambios en las condiciones ambientales. Existen dos aproximaciones básicas para estudiar el fraccionamiento en fases sólidas; una aproximación teórica, basada en cálculos termodinámicos, y que con frecuencia adolece de datos completos, y una aproximación experimental, que supone la separación de las diferentes fracciones utilizando procedimientos de extracción secuencial. Los esquemas de extracción selectiva secuencial ofrecen una estimación de la distribución de los metales pesados ente las diferentes fracciones geoquímicas, aunque estos métodos extractivos determinan únicamente una especiación definida operacionalmente, lo cual depende de diferentes factores, como la concentración de los reactivos, la duración del período de extracción y la selectividad de los reactivos empleados para atacar una fase determinada. Es importante subrayar que las condiciones físico – químicas utilizadas durante las extracciones no pueden ser extrapoladas directamente a los procesos naturales; sin embargo, las extracciones selectivas representan una aproximación útil para estimar la distribución de elementos entre diferentes fracciones (operacionales) geoquímicas (Cappuyns *et al*., 2002). Si bien las concentraciones de los metales pesados en el lodo rojo son bajas, su alta toxicidad potencial hace necesario el estudio de la distribución geoquímica, con la finalidad de estimar el riesgo de movilización de los mismos. La especiación de los metales pesados contenidos en el lodo rojo fue realizada mediante un método de extracción selectiva, basado en el esquema propuesto por Tessier et al (1979), que permite diferenciar las siguientes fracciones : (1) cambiable, (2) soluble en ácido, (3) fácilmente reducible (óxidos de Fe y Mn fácilmente reducibles), (4) asociado a materia orgánica, (5) enlazado a óxidos de Fe y Al, y (6) residual.

Las cantidades de metales pesados (Ni, Cd, Pb, Mn, Zn, Cr y Cu) extraídas en las diferentes etapas se muestran en la tabla 1.5.3, mientras que la figura 1.5.1 muestra la distribución de estos metales como porcentaje de la concentración total en el lodo rojo.

Tabla 1.5.3 – Cantidades extraídas (mg/kg) de metales pesados (Ni, Cd, Pb, Mn, Zn, Cr y Cu) en cada etapa del esquema de extracción selectiva secuencial utilizado (los datos en paréntesis muestran la desviación estándar de la media de tres réplicas).

	mg / kg					
	Etapa 1[a]	Etapa 2[b]	Etapa 3[c]	Etapa 4[d]	Etapa 5[e]	Residual[f]
Ni	0,1	0,1	0,3	0,3	3,4	76,3
	(0,1)	(0,1)	(0,5)	(0,2)	(0,2)	(0,3)
Cd	0,1	0,2	0,1	0,5	ND[§]	0,4
	(0,0)	(0,0)	(0,1)	(0,0)		(0,1)
Pb	0,2	ND	6,0	17,4	1,0	25,8
	(0,3)		(8,5)	(2,5)	(1,4)	(4,3)
Mn	1,6	0,9	4,5	0,1	16,8	382,1
	(0,1)	(0,0)	(0,4)	(0,2)	(1,6)	(2,2)
Zn	0,1	0,3	3,0	1,2	7,1	68,4
	(0,2)	(0,1)	(1,1)	(0,3)	(0,7)	(1,3)
Cr	0,3	0,2	0,2	6,2	215,5	1127,6
	(0,2)	(0,3)	(0,2)	(0,7)	(6,3)	(5,3)
Cu	0,1	2,1	ND	1,1	10,1	38,9
	(0,1)	(1,5)		(0,1)	(1,2)	(2,7)

[a]Cambiable (NH_4OAc 1M, pH 7).
[b]Soluble en ácido (NaOAc pH 5).
[c]Fácilmente educible ($NH_2OH \cdot HCl$ 0,1M).
[d]Orgánico ($Na_2P_2O_7$ 0,1M).
[e]Asociado a óxidos de Fe y Al (oxálico / oxalato 0,2 M + ácido ascórbico 0,1M)
[f]Residual (digestión ácida HF + HNO_3).
[§]ND = no detectado.

En general, la mayor parte de los metales (excepto el Cd) contenidos en el lodo rojo se encuentran asociados a la fracción residual. Los porcentajes de metal extraídos en esta fracción oscilaron entre el 32,2 ± 8,5 % para el Cd y el 95,3 ± 0,4 % para el Ni. La fracción "residual" de los elementos traza ofrece una estimación de la concentración de un elemento inerte o no reactiva a corto plazo, la cual no se ve afectada por cambios experimentales o antropogénicos (Nirel y Morel, 1990). Esos elementos se encuentran posiblemente incorporados en fases poco reactivas. De hecho, una distribución similar a la observada para el lodo rojo ha sido observada para escorias de la producción de aleaciones metálicas (Cappuyns *et al*., 2002). Los metales liberados en las dos primeras etapas del esquema de extracción pueden ser considerados como potencialmente

móviles en condiciones naturales. Los porcentajes de metal asociados a estas fracciones (Etapas 1 + 2) fueron muy bajos (<0,6%), excepto para los metales más móviles Cd (~19%) y Cu (~4%). A la vista de los resultados, se puede considerar que el metal más móvil de los presentes en el lodo rojo es el Cd, sin embargo, la concentración de este elemento en el lodo rojo es muy baja [1,3 mg/kg de lodo rojo, rango de concentración de fondo en suelos 0,06 – 1,1 mg/kg (Kabata-Pendias y Pendias, 1992)], por lo que la cantidad de Cd potencialmente móvil en condiciones naturales es de tan solo 0,240 g por tonelada de lodo rojo, y suponiendo una liberación completa de todas las fases excepto la residual, el aporte de Cd puede alcanzar un valor máximo de 0,850 g /t de lodo rojo. El perfil de fraccionamiento del Cd indica que ~6% del Cd presente en el lodo rojo se encuentra en forma cambiable y ~14% se encuentra asociado a carbonatos (Etapa 2), aunque parte del metal extraído en esta fracción puede proceder de la disolución parcial de aluminosilicatos del DSP, como se puso de manifiesto anteriormente. Para este metal, la mayor fracción fue la extraída en $Na_2P_2O_7$ (~42%), seguida de la fracción residual (~32%). La fracción "fácilmente reducible" representó aproximadamente el 7% y, sorprendentemente, no se encontró Cd asociado a óxidos de Fe y Al (etapa 4). Una distribución para el Cd similar fue observada por Tessier *et al*. (1980) y Jain *et al*. (2004), quienes encontraron que la mayor parte del Cd se encuentra en forma cambiable, asociada a carbonatos y en la fase residual en sedimentos fluviales. Igualmente, Cappuyns *et al*. (2002) observaron porcentajes de ~20% y ~30% de Cd potencialmente móvil y residual, respectivamente, para muestras de escorias metalúrgicas. La fracción soluble en ácido (~14%) supone que una fracción relativamente elevada de Cd puede ser movilizada como consecuencia de un ligero descenso del pH del medio. Por otra parte, las fracciones asociadas a óxidos de Fe-Mn y orgánica representan en conjunto ~50% del Cd total. La liberación de metales de esta matriz se ve afectada por cambios en el potencial redox y el pH.

El perfil de fraccionamiento del Cu [52 mg/kg Cu total en lodo rojo; concentración en suelos 20 – 30 mg /kg (Baker y Senft, 1995) muestra que la mayor parte del mismo (~75%) se encuentra asociado a la fracción residual, aunque su elevada movilidad queda reflejada en la cantidad de Cu potencialmente móvil (~4%), que aun siendo pequeña, es elevada en comparación con el resto de los metales presentes (excepto Cd). Un elevado porcentaje del Cu total se encuentra también asociado a óxidos de Fe y Al, mientras que la fracción asociada a óxidos de Fe – Mn fácilmente reducibles y materia orgánica es muy pequeña.

El fraccionamiento del Pb [50 mg/kg en lodo rojo; concentración en suelos 30 – 100 mg/kg (Davies, 1995)] muestra que ~50% del Pb total se encuentra asociado a la fase residual, mientras que ~34% y 12% se encuentra asociado a las fases orgánica y fácilmente reducible, respectivamente. La fracción potencialmente móvil es muy baja (<0,5%). Ni, Mn y Zn mostraron una distribución similar, caracterizada por una asociación casi total con la fracción residual (95, 94 y 86% del contenido total, respectivamente) y porcentajes de metal potencialmente móvil prácticamente nulos.

En cuanto al Cr, su distribución merece una atención especial, principalmente por la elevada concentración en lodo rojo [1350 mg/kg de lodo rojo; concentración media en suelos 84 mg /kg (Ure y Berrow, 1982); concentración en cenizas volantes 172 mg/kg (McGrath, 1995)] y por su toxicidad (muy alta para el Cr hexavalente). Una gran mayoría del Cr (~85%) se encuentra asociado a la fase residual, es decir en forma no reactiva. Una cantidad relativamente importante (~16%) fue extraída por oxálico + ascórbico (asociada a óxidos de Fe y Al cristalinos), que esencialmente también es considerada una fracción estable y poco reactiva. La fracción de Cr potencialmente móvil fue muy pequeña (~0,04%), y si se consideran todas las fases, excepto las consideradas inertes (Etapas 5 y 6), suman en conjunto únicamente el 0,5% del Cr total presente en el lodo rojo, lo que supone un máximo aporte de ~0,5 y de ~7 g Cr/t de lodo rojo en condiciones naturales y moderadamente reductoras y ácidas, respectivamente. De acuerdo con los resultados obtenidos, Kutle *et al*. (2004) obtuvieron cantidades prácticamente nulas de Cr cambiable (0,2%) para lodo rojo en NH_4OAc a pH 7. En contraste, estos autores observaron un aumento de esta fracción hasta el 48,5% a pH 3,5 e incluso al 100% a pH 3,5 y 50 ºC. Sin embargo, como veremos más adelante, los experimentos de neutralización de lodo rojo realizados confirman los resultados obtenidos en el presente estudio. Las diferencias observadas se deben probablemente a la diferente composición cuantitativa de ambos lodos rojos.

Los resultados obtenidos sugieren que la mayor parte de los metales pesados contenidos en el lodo rojo se encuentran asociados a fases poco reactivas, principalmente a la fracción residual, y por tanto no son fácilmente lixiviables en condiciones ambientales normales, o incluso ácidas o moderadamente reductoras. El Cd mostró un comportamiento algo diferente, de acuerdo con su reconocida elevada movilidad, siendo una fracción importante del mismo (~20%) susceptible de fácil movilización. La concentración de la mayor parte del Cr en la fase residual es especialmente importante. Estas observaciones permiten concluir que el único riesgo del

lodo rojo para el medioambiente bajo condiciones ambientales normales reside en la lixiviación de álcalis. Los metales pesados contenidos en el lodo rojo se encuentran en bajos porcentajes en la fracción fácilmente movilizable (cambiable + soluble en ácido) o bien el contenido total en el lodo rojo es demasiado bajo para suponer un riesgo serio para el medioambiente.

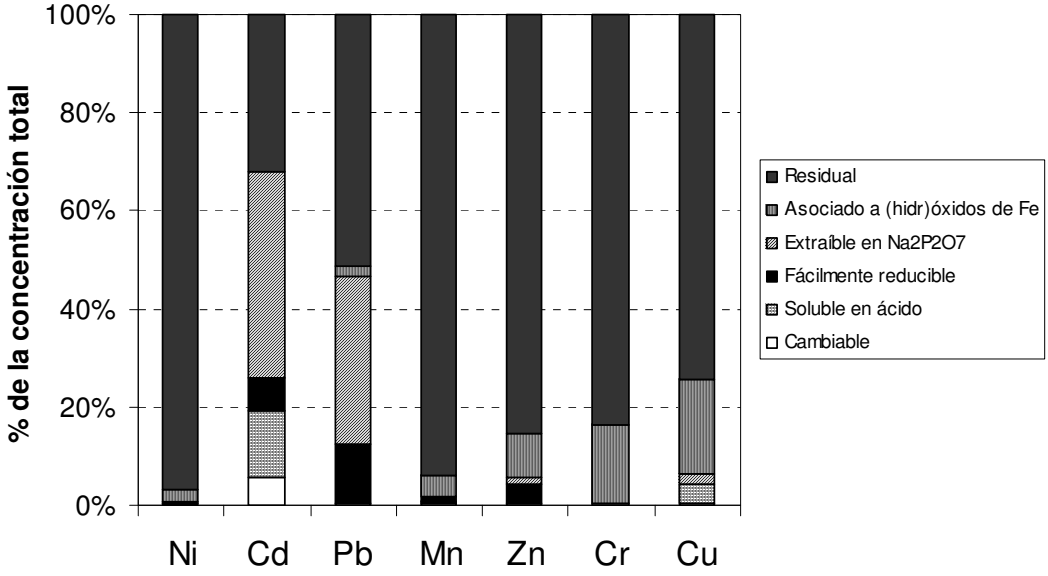


Figura 1.5.1 – Especiación (distribución) de metales pesados en las diferentes fases geoquímicas del lodo rojo.

1.5.3. Procedimiento extractivo de toxicidad (TCLP).

El método de lixiviación TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure), desarrollado por la US EPA (USEPA, 1996), representa una manera de evaluar el potencial de un material sólido para liberar contaminantes químicos bajo condiciones de almacenamiento en vertedero. El método TCLP fue utilizado para evaluar la facilidad con la que los elementos potencialmente tóxicos pueden ser lixiviados del lodo rojo y así estimar la toxicidad del lodo rojo para el medioambiente. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 1.5.4, junto con los valores máximos estándar definidos por la US EPA y Australia para considerar a un sólido como inerte. Con fines comparativos también se muestran los valores TCLP obtenidos para Bauxsol® (lodo rojo neutralizado con agua de mar) (McConchie *et al*., 2002).

Las concentraciones TCLP obtenidas fueron inferiores a los límites establecidos por ambos organismos de regulación, lo que sugiere que el lodo rojo no es un residuo

peligroso (debe señalarse que por peligroso se entiende no degradable, tóxico, y que suponga un riesgo substancial a la salud humana y a los organismos vivos) (Genç *et al*., 2003). Los valores obtenidos son lo suficientemente bajos como para que el lodo rojo puede ser considerado un "sólido inerte", seguro en su manejo, incluso para personal no especializado.

Tabla 1.5.4 – Resultados del ensayo de lixiviación estándar TCLP (Toxicity characteristic leaching procedure) (USEPA, 1996) para el lodo rojo. También se muestran las concentraciones máximas permitidas por diferentes agencias reguladoras para los diferentes elementos y los resultados obtenidos para el derivado del lodo rojo Bauxsol™ (McConchie *et al*., 2002).

Parámetro	Resultado[1] (mg/l)	CMP[2] (mg/l)	CMP[3] (mg/l)	Bauxsol®[4] (mg/l)
Antimonio	<0,002	1,0		-
Arsénico	<0,002	5,0	0,5	<0,01
Bario	<0,002	100,0		-
Berilio	<0,002	0,1	0,1	<0,01
Cadmio	<0,001	1,0	0,1	<0,01
Cromo	0,040	5,0	0,5	0,046
Cobre	<0,002	-	-	<0,01
Manganeso	<0,002	-		-
Mercurio	<0,001	0,2	0,02	<0,01
Níquel	<0,002	7,0	0,2	0,018
Plomo	0,03	5,0	0,5	<0,01
Selenio	0,002	1,0	0,1	<0,04
Plata	<0,001	5,0	0,5	<0,01
Cinc	<0,002	-	-	<0,01

[1]Este estudio.
[2]Concentración estándar máxima en el lixiviado establecida por la USEPA.
[3]Concentración estándar máxima en el lixiviado establecida por Nueva Gales del Sur, Australia.
[4]Resultados TCLP para Bauxsol (McConchie et al, 2002).

2. Propiedades geotécnicas del lodo rojo.

Los lodos, genéricamente hablando, son materiales artificiales, originados mediante procesos muy diferentes incluso dentro de un mismo tipo de explotación (como hemos visto anteriormente para el caso de los lodos rojos y lodos de la célula Hall producidos en la factoría de ALCOA-San Cibrao). Es más, los lodos rojos de una misma planta varían en sus propiedades con el tiempo debido a que la materia prima y el proceso de extracción también varían.

En el campo de la geotecnia, la determinación de las propiedades básicas de un material es un paso previo ineludible en la realización de cualquier diseño o análisis. Así, todas las técnicas, métodos y teorías utilizados dependen, en mayor o menor medida de las propiedades físicas del material. Generalmente, para estimar estas propiedades se realizan ensayos de laboratorio. El comportamiento geotécnico de los lodos es muy diferente del que experimentan suelos naturales de propiedades índice similares. La razón de esto es la angulosidad de las partículas que constituyen los lodos y la eliminación de partículas por el lavado, transporte, etc. Esto determina, en muchos casos, un elevado ángulo de rozamiento interno.

Los lodos rojos de bauxita han sido clasificados como *residuos finos* en la clasificación de residuos mineros propuesta por Vick (1983), atendiendo a la granulometría y plasticidad de los mismos. Esto supone que la fracción arenosa es pequeña, o no se encuentra presente. El comportamiento del material está controlado por las fracciones limo-arcillosas. Precisamente, los mayores problemas de almacenamiento corresponden a los materiales más finos, pues éstos requieren largos períodos de sedimentación y consolidación y, por lo tanto, resulta necesario disponer de grandes extensiones, lo cual acarrea problemas de volumen de almacenamiento que, en algunos casos, pueden ser graves. Las propiedades geotécnicas de los lodos rojos han sido únicamente estudiadas desde la perspectiva de su almacenamiento, es decir, únicamente se han estudiado propiedades geotécnicas relacionadas con los procesos de sedimentación y segregación de partículas. Los estudios publicados son escasos, y se refieren prácticamente en su totalidad a residuos de bauxita australianos. En cuanto al lodo rojo producido en la factoría de ALCOA – San Cibrao, únicamente los estudios realizados por Moya *et al*. (1987) y por Pérez (1999) han aportado información sobre las propiedades físicas del material.

2.1. Distribución de tamaño de partícula.

La distribución de tamaño de partícula de una arcilla compactada afecta a la conductividad hidráulica, puesto que el tamaño de los poros conductores del flujo depende de las proporciones relativas de partículas de pequeño y gran tamaño. Un suelo presentará una conductividad hidráulica baja cuando sea un suelo bien gradado y la fracción arcilla gobierne el comportamiento hidráulico de la matriz (Benson *et al*., 1994). Desde el punto de vista de la reactividad superficial, la distribución de tamaño de partícula también es muy importante, así, una granulometría fina se corresponde con una elevada superficie específica, y un predominio de la fracción arcilla proporciona mayor reactividad superficial.

La distribución de tamaño de partícula para lodo rojo seco al aire y pulverizado, obtenida mediante tamizado en húmedo (para la fracción >50 μm) y método de la pipeta (para la fracción <50 μm) se muestra en la figura 2.1.1. Las diferentes fracciones fueron clasificadas de acuerdo al sistema de clasificación de diámetros de partícula utilizado por el Departamento de Agricultura de los EE.UU. (USDA), adoptado también por la American Society of Agronomy. Este sistema diferencia tres clases principales: arenas (<2000 – 50 μm), limos (<50 – 2 μm) y arcillas (<2 μm). Como se puede observar, el lodo rojo presenta una granulometría fina, dominada por la fracción limo (50%), aunque contiene una cantidad importante de partículas de tamaño arcilla (38%). El lodo rojo también presenta una cantidad apreciable de arena fina (11%) y una fracción prácticamente nula de arena gruesa. De acuerdo con la clasificación textural USDA, el lodo rojo puede ser clasificado como material de textura *franco arcillo limoso*. Es importante señalar que el sistema de clasificación ASTM (Unificado, USCS) se utiliza más frecuentemente para clasificar suelos y materiales susceptibles de ser utilizados en ingeniería y construcción. En este sistema, se deben conocer los valores del límite líquido y del índice de plasticidad para clasificar adecuadamente el tipo de suelo. Los resultados obtenidos para estos límites y la clasificación ASTM para el lodo rojo se discuten en el apartado siguiente.

Los resultados de análisis de tamaño de partícula frecuentemente se presentan en forma de una curva de distribución, también denominada envolvente granulométrica. En estas curvas, se representa el porcentaje de partículas con tamaño inferior a un valor dado frente al logaritmo de un diámetro de partícula "efectivo". Las curvas de distribución de tamaño de partícula son utilizadas mayoritariamente en ingeniería civil para evaluar materiales susceptibles de ser utilizados con fines de construcción. La

figura 2.1.2 muestra la envolvente granulométrica obtenida para el lodo rojo. Como se puede observar, el lodo rojo es un material bien clasificado, con un porcentaje de finos, definido como el porcentaje de partículas que pasan a través del tamiz ASTM nº 200 (diámetro <74 μm), de ~92%. Pérez (1999) observó una distribución granulométrica similar a la obtenida en este estudio para lodo rojo con el mismo origen, con un porcentaje superior al 90% de partículas <63 μm y un tamaño medio de partícula de aproximadamente 5 μm.

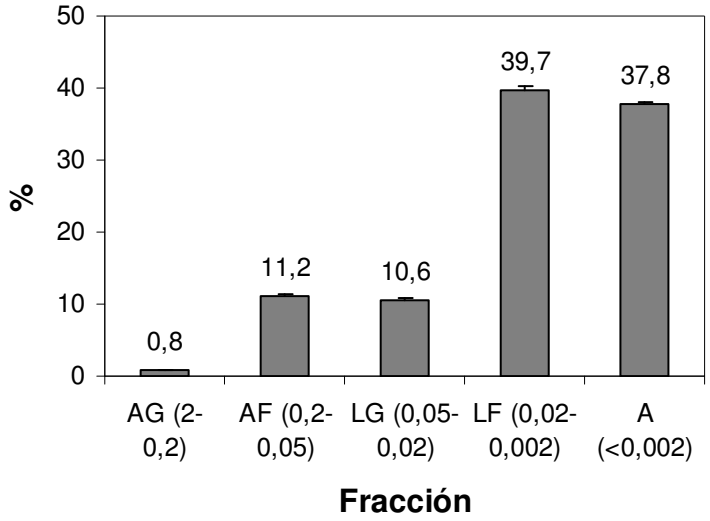


Figura 2.1.1 – Distribución de tamaño de partícula (tamizado en húmedo y sedimentación) para lodo rojo seco al aire y molido (<0,250 mm).

El porcentaje de arcilla es un parámetro muy importante desde el punto de vista del comportamiento hidráulico de los materiales arcillosos. Así, Daniel (1987) observó que la conductividad hidráulica de mezclas arena–bentonita disminuía significativamente (de 10^{-4} a 10^{-8} cm/s) al aumentar el porcentaje de bentonita del 0% al 8%. Sin embargo, para contenidos de bentonita por encima de este valor, la disminución en la conductividad hidráulica observada fue mínima. De manera similar, Kenney *et al*. (1992) observaron que la conductividad hidráulica era muy sensible para contenidos en bentonita ≤12%, variando poco por encima de este contenido en arcilla. Las bajas conductividades hidráulicas alcanzados para contenidos en arcilla por encima del 8-12% se deben a que las partículas de tamaño arcilla llenan los huecos entre las partículas de arena y controlan el comportamiento hidráulico del suelo. Para estos contenidos de arcilla, el suelo se comporta hidráulicamente como una arcilla aunque esté compuesto

mayoritariamente por partículas de tamaño arena. Este comportamiento concuerda con las observaciones de Seed *et al*. (1964), quienes observaron en mezclas arena – bentonita un cambio de estado no plástico a plástico para contenidos en bentonita próximos al 10%. Más recientemente, Benson *et al*. (1994) realizaron un estudio extenso con 67 suelos de barreras arcillosas de vertederos en funcionamiento en EE.UU., observando un ligero aumento de la conductividad hidráulica con el aumento en el porcentaje de gravas y arenas y una tendencia más marcada de disminución en la conductividad hidráulica con el aumento del porcentaje de finos y arcilla.

En cuanto al porcentaje de finos, D'Appolonia (1980) evaluó cómo el porcentaje de finos (partículas que pasan el tamiz ASTM nº 200) afecta a la conductividad hidráulica de mezclas suelo – bentonita, observando una disminución de la conductividad hidráulica con el aumento del porcentaje de finos, incluso para porcentajes de finos importantes (>30%). Los resultados de D'Appolonia son consistentes con los cambios en la conductividad hidráulica, y aumento de la plasticidad, que se producen al añadir bentonita (Daniel, 1987). Las partículas finas llenan los huecos entre las partículas más gruesas, reduciendo el tamaño de los huecos que controlan el flujo, y como consecuencia la conductividad hidráulica disminuye. Es más, cuando el porcentaje de finos que se corresponden con partículas de tamaño arcilla aumenta, los espacios porosos que conducen el flujo reducen su tamaño todavía más y la conductividad hidráulica disminuye.

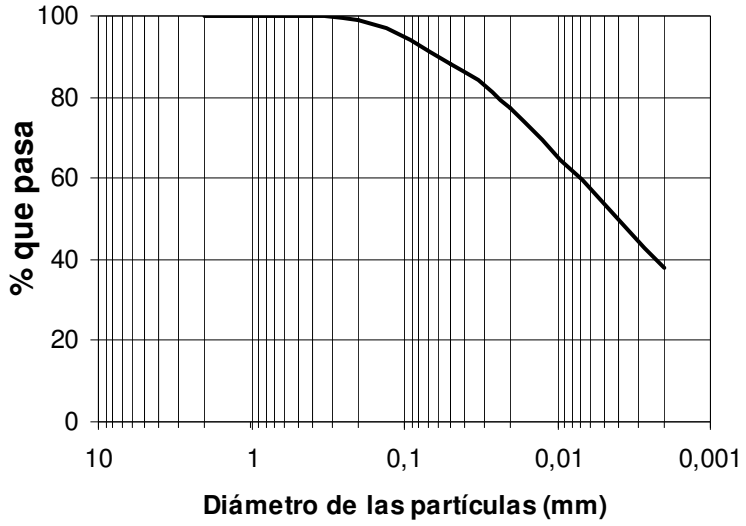


Figura 2.1.2 – Envolvente granulométrica para lodo rojo seco al aire y molido (<0,250 mm)

Daniel (1993) recomienda un porcentaje de finos ≥20 – 30%, un porcentaje de gravas ≤30% y un tamaño de partícula máximo de 25 – 50 mm como requisitos mínimos para que los materiales sean susceptibles de alcanzar una conductividad hidráulica $\leq 1 \times 10^{-7}$ cm/s. Igualmente, Benson *et al*. (1994) establecieron un mínimo del 30% de finos y del 15% de arcilla para que un material pueda alcanzar dicho valor de conductividad hidráulica. La granulometría del lodo rojo satisface dichos requisitos, y por lo tanto no supone un impedimento para que una barrera de lodo rojo compactado alcance dicho valor mínimo de conductividad hidráulica.

Por otra parte, en la figura 2.1.3 se muestra la envolvente granulométrica obtenida para lodo rojo tamizado en seco mediante columna de tamices. La distribución observada evidencia la tendencia del lodo rojo a formar agregados, los cuales se pueden comportar desde el punto de vista geotécnico como partículas más grandes. Esta observación no es sorprendente, pues la tendencia a agregarse del lodo rojo fue ya puesta de manifiesto por Gidigasu (1980), quien recomendó la utilización de hexametafosfato de sodio al 3% (p/p) como dispersante para obtener resultados adecuados de granulometría para este material.

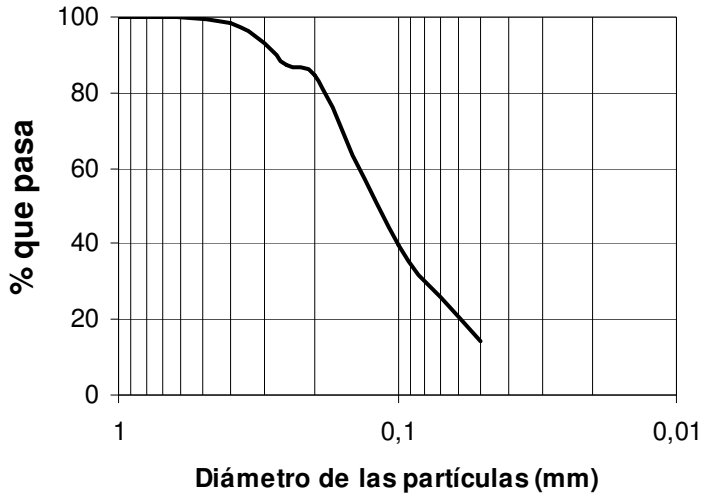


Figura 2.1.3 – Envolvente granulométrica para lodo rojo seco y molido (<0,250 mm) determinada por tamizado en seco sin adición de dispersante.

2.2. Límites de Atterberg.

Las arcillas poseen la propiedad de la plasticidad, la cual se define como la propiedad por la cual las arcillas, al ser mezcladas con agua, dan lugar a masas que bajo la acción de una fuerza se deforman sin rotura, conservando la forma adquirida cuando cesa esta fuerza. Al secarse una masa de arcilla y agua, ésta pasa del estado líquido al

estado plástico, y de éste, a un estado denominado semisólido, y de éste, al sólido. Por tanto, existirán unos puntos en los que se pasará de un estado a otro, es decir, unos límites entre cada dos estados. Estos límites fueron denominados por Atterberg como *límite líquido* y *límite plástico* (Atterberg, 1911). El límite líquido es el punto de paso del estado líquido al plástico, y se mide por la cantidad de agua que contiene la masa en el momento en que ésta pierde la fluidez de un líquido viscoso. Por su parte, el límite plástico es el punto en el que se pasa del estado plástico al semisólido y se mide por la cantidad de agua que contiene la masa en el momento en que deja de ser moldeable. Estos límites proporcionan una norma práctica que permite comparar unas arcillas con otras, ya que una arcilla es tanto más plástica cuanto más separados están sus límites líquido y plástico. Atterberg también definió un índice de plasticidad, calculado como diferencia entre los límites líquido y plástico. Se dice que una arcilla es más plástica si tiene un índice de plasticidad más alto. La extrapolación de esta aseveración al campo práctico debe hacerse con reservas, ya que, puede decirse que la clasificación y comparación de materiales plásticos, ya sean arcillas, lodos, tierras de moldeo, pastas acabadas, etc., sólo puede establecerse comparando los valores de los límites líquido y plástico por separado.

Los límites de Atterberg tienen la ventaja de ser muy fácilmente determinables y la información que proporcionan, aunque no es específica de una característica en concreto, si es muy utilizable, en el sentido de que resume o es el resultado de una gran cantidad de variables interesantes, como la granulometría y las formas de las partículas, el contenido en materiales arcillosos cualitativa y cuantitativamente, el estado de meteorización, el contenido en materia orgánica, etc. (Gippini, 1982). La plasticidad, por otra parte, está correlacionada con propiedades físicas interesantes de la arcillas, tales como la contracción por secado y la resistencia al corte. En conjunto, los factores que afectan a la plasticidad son los siguientes: (1) la distribución de tamaños de las partículas, (2) la composición de las partículas, (3) la forma de las partículas, (4) el estado de agregación de las partículas; (5) la superficie de las partículas, (6) su atracción molecular, (7) la orientación de las partículas y (8) la historia previa del material. La plasticidad de los lodos está controlada fundamentalmente por la granulometría y, en general son plásticos aquellos materiales con un contenido en finos del 70 – 80% (Cancela, 1990).

Como consecuencia, los límites de Atterberg han sido utilizados ampliamente en ingeniería geotécnica para la identificación, descripción y clasificación de suelos, y

como base preliminar para la evaluación de sus propiedades mecánicas. De hecho, el potencial de los límites de Atterberg para su uso en mecánica del suelo fue indicado ya en 1925 por Terzaghi, quien escribió: *"Los resultados de los ensayos simplificados del suelo (límites de Atterberg) dependen precisamente de los mismos factores físicos que determinan la resistencia y la permeabilidad de los suelos (forma de las partículas, tamaño efectivo, uniformidad), solo que de una manera más compleja"* (Terzaghi, 1925).

Los resultados de los límites de Atterberg obtenidos para el lodo rojo, seco al aire y pulverizado, se muestran en la tabla 2.2.1.

Tabla 2.2.1 – Resultados de los ensayos índice para lodo rojo seco al aire y pulverizado (excepto para I_L, calculado para lodo rojo tal y como fue muestreado). Límite plástico medio (LP); límite líquido medio (LL), índice de plasticidad medio (IP); límite de retracción medio (LR), actividad media (*A*) e índice de fluidez medio (I_L) ± 1 desviación estándar. Los números en paréntesis representan el número de ensayos realizados.

Muestra	LP (%)	LL (%)	IP (%)	LR (%)	I_L	*A*
Lodo rojo	31,0 ± 2,0 (9)	38,5 ± 2,3 (9)	7,4 ± 1,1 (9)	28,6 ± 1,9 (9)	0,93 ± 0,12 (3)	0,19 ±0,03 (9)

Los resultados obtenidos de los límites de Atterberg fueron utilizados para clasificar el lodo rojo de acuerdo con la clasificación USCS (Unified Soil Classification System; ASTM D2487–00). De acuerdo con esta clasificación el lodo rojo es clasificado como ML (limos inorgánicos de compresibilidad media), lo que se muestra de acuerdo con la clasificación para el material realizada previamente (Cancela, 1990). El índice de plasticidad obtenido para el lodo rojo satisface el valor mínimo del 7% recomendado por Daniel (1993) para un material susceptible de alcanzar una conductividad hidráulica $\leq 1 \times 10^{-7}$ cm/s.

El valor obtenido del índice de plasticidad es ligeramente superior al valor del 4,9% obtenido por Pérez (1999) para lodo rojo con el mismo origen que el utilizado en este estudio, aunque este autor hace referencia a la gran variabilidad observada en su estudio para los valores de los límites de Atterberg. Sin embargo, la gran diferencia observada en el valor del límite líquido en ambos estudios, ~8% inferior en el caso del estudio de Pérez (1999), es demasiado grande como para ser aceptada como variación experimental. Una posible causa de este diferente comportamiento se puede encontrar en que el lodo rojo utilizado por Pérez (1999) fue secado a una temperatura de 110 ºC,

mientras que en el presente estudio el lodo rojo fue secado al aire. Se ha observado que el secado a elevadas temperaturas produce agregación de las partículas más pequeñas, comportándose éstas desde el punto de vista geotécnico como partículas de mayor tamaño (Basma *et al*., 1994), por lo tanto reduciendo la plasticidad del material. Como veremos más adelante, este fenómeno se produce en el lodo rojo al aumentar la temperatura de secado. Por otra parte, un aumento del tamaño de partícula supone una reducción en la superficie específica. Puesto que el límite líquido depende en gran medida de la superficie específica (Mitchell, 1993), una reducción de la misma por aumento del tamaño de partícula medio, supone una reducción en el valor del límite líquido. Cuanto mayor es la superficie específica, mayor será la cantidad de agua requerida para satisfacer las condiciones en el límite líquido, puesto que el espesor medio de la capa de agua adsorbida es aproximadamente el mismo para todas las superficies de las partículas (Mitchell, 1993). La influencia de la superficie específica sobre el valor del límite líquido ha sido demostrada por Farrar y Coleman (1967), quienes observaron correlación entre ambos parámetros en un estudio sobre 19 arcillas británicas. Estos autores propusieron la siguiente relación empírica ente ambos parámetros.

$$LL = 19 + 0{,}56\ S_e \qquad (\pm 20\%) \qquad [2.2.1]$$

Donde LL es el límite líquido y S_e es la superficie específica en m^2/g. El valor estimado para el lodo rojo utilizando esta expresión empírica y la S_e BET fue de ~33, un valor ligeramente por debajo del determinado experimentalmente, aunque próximo.

Los límites de Atterberg representan índices de la cantidad de partículas de tamaño arcilla y de su composición mineralógica. Generalmente, valores elevados del límite líquido e índice de plasticidad se encuentran para suelos que presentan una gran cantidad de partículas de arcilla o de arcillas que poseen alta actividad superficial (Mitchell, 1993). Por consiguiente, es de esperar que exista una relación entre conductividad hidráulica y límites de Atterberg (Terzaghi, 1925). Es más, a igual valor de los demás factores, cuanto más plástica sea una arcilla (es decir, que presente mayor límite líquido o índice de plasticidad) menor será el valor de su conductividad hidráulica. Un incremento en el contenido en arcilla o la presencia de minerales arcillosos más activos generalmente se corresponde con una disminución en el tamaño de los poros de tamaño microscópico, los cuales gobiernan el flujo en los suelos

compactados a humedades ligeramente superiores al óptimo de compactación, lo que produce valores más bajos de la conductividad hidráulica. Esto es, los suelos que presentan mayor límite líquido e índice de plasticidad generalmente contienen minerales arcillosos más activos y/o mayor contenido en arcilla y, generalmente, presentan menor conductividad hidráulica.

La influencia de la plasticidad sobre la conductividad hidráulica fue mostrada por Lambe (1954) en un estudio realizado con diferentes arcillas, observando que la conductividad hidráulica disminuía al aumentar la plasticidad de la arcilla. Mesri y Olson (1971) estudiaron la conductividad hidráulica (obtenida de experimentos de consolidación) de especímenes de caolinita, ilita y esmectita, observando que la conductividad hidráulica disminuía a medida que aumentaba el índice de plasticidad. Estos autores concluyeron que las arcillas con un índice de plasticidad más alto presentan partículas más pequeñas, menor agregación y doble capa de mayor espesor. Estos factores combinados se traducen en una conductividad hidráulica más baja. La misma tendencia fue observada por Benson *et al*. (1994) en un estudio realizado sobre más de 2000 especimenes de 67 suelos arcillosos compactados utilizados como barreras en vertederos en funcionamiento de Norteamérica. Estos autores observaron una disminución en la conductividad hidráulica con el aumento en los valores del límite líquido e índice de plasticidad. Concretamente, observaron que la conductividad hidráulica disminuía rápidamente con un aumento del índice de plasticidad de 10 a 30, para disminuir en menor medida para nuevos incrementos del IP. Igualmente, observaron una disminución rápida de la conductividad hidráulica con un aumento del límite líquido de 20 a 40. Un estudio posterior realizado sobre 13 suelos arcillosos compactados (Benson y Trast, 1995), utilizados como barreras en vertederos estadounidenses, confirmó las tendencias observadas por Benson *et al*. (1994). Recientemente, Met *et al*. (2004) observaron la misma correlación inversa entre conductividad hidráulica y plasticidad de suelos arcillosos de la región de Ankara (Turquía). Los resultados obtenidos en estos estudios conllevan importantes consecuencias prácticas, así, es posible alcanzar una conductividad hidráulica $\leq 1 \times 10^{-9}$ m/s si el LL $\geq$20 % y el IP $\geq$7 (Daniel, 1993; Benson *et al*., 1994; Benson y Trast, 1995). Ahora bien, la conductividad hidráulica puede no ser $\leq 1 \times 10^{-7}$ m/s aunque se cumplan esos requisitos. Es importante señalar que, si bien la relación entre conductividad hidráulica y límite líquido o índice de plasticidad es generalmente inversa, una única propiedad índice no es suficiente para estimar la conductividad

hidráulica (Benson y Trast, 1994). Además, aunque valores elevados del límite líquido se relacionan con una baja conductividad hidráulica, se debe tener cuidado con la utilización de materiales altamente plásticos (con IP >30 – 40), puesto que estos materiales forman agregados duros cuando están secos y son muy pegajosos cuando están húmedos, por lo que es muy difícil trabajar con ellos a escala de campo (Daniel, 1993).

Tanto el tipo como la cantidad de arcilla en un suelo afectan a las propiedades del mismo, y los límites de Atterberg reflejan ambos factores. Para separar la contribución de estos dos factores, es muy útil el cociente entre el índice de plasticidad y la fracción arcilla (porcentaje en peso de las partículas <2 μm), denominado *actividad* (Skempton, 1953). La actividad es un índice de la actividad superficial de la fracción arcilla. Cuanto más alta sea la actividad, más importante es la influencia de la fracción arcilla sobre las propiedades globales del material y más susceptibles serán sus valores a cambios como el tipo de cationes cambiables y la composición del fluido de poro (Mitchell, 1993). La actividad del lodo rojo es de aproximadamente 0,19. De acuerdo con la clasificación de Head (1992) (Tabla 2.2.2.) el lodo rojo se clasifica como "arcilla inactiva". Los suelos con mayor actividad generalmente están constituidos por partículas de menor tamaño, las cuales presentan gran superficie específica y doble capa eléctrica de mayor espesor. Por lo tanto, generalmente la conductividad hidráulica disminuye con el aumento de la actividad (Benson *et al*., 1994).

Tabla 2.2.2 – Clasificación de las arcillas en función de su actividad (Head, 1992).

Clase	Actividad (*A*)
Inactiva	<0,75
Normal	0,75 – 1,25
Activa	1,25 – 2,00
Muy activa	>2,00

Benson *et al*. (1994) recomiendan una actividad mínima de 0,30 para alcanzar una conductividad hidráulica $\leq 1 \times 10^{-7}$ cm/s, si bien es importante señalar que este criterio no es excluyente, puesto que estos mismos autores observaron conductividades hidráulicas $\leq 1 \times 10^{-7}$ cm/s para suelos con una actividad de solo 0,14 (Benson *et al*., 1994). Sin embargo, los suelos con alta actividad se ven más afectados por los contaminantes en el caso de ser utilizados en dispositivos de almacenamiento y

contención de residuos (Oweis y Khera, 1998), por lo que los suelos arcillosos inactivos son más adecuados para barreras de vertederos (Rowe *et al*., 1995). El valor de actividad obtenido para el lodo rojo (Tabla 2.2.1) fue inferior a los elevados valores de las esmectitas (*A* = 1 – 7), ligeramente inferior a los valores de ilita (A = 0,5 – 1), caolinita (A = 0,5), atapulgita y alofanos (A = 0,5 – 1,2), y aproximadamente el doble del valor de haloisita $4H_2O$ (A = 0,1).

En cuanto al límite de retracción, es de utilidad en el estudio del secado. El valor obtenido para el lodo rojo (28,6%) indica que a valores de humedad por debajo de este límite el lodo rojo se encuentra parcialmente saturado. En otras palabras, por debajo de este valor el volumen del lodo rojo permanece constante con el secado, pero su peso disminuye hasta que el material se encuentre totalmente seco. La contracción potencial de un suelo se relaciona directamente con su límite de retracción (Taha y Kabir, 2005). Los suelos con alto límite de retracción (≥12%) mostrarán poco potencial de cambio de volumen (Lutton *et al*., 1979).

Por último, el valor del índice de fluidez obtenido (0,93) supone que el lodo rojo en su estado natural (tal y como fue muestreado y antes del secado) se encuentra en un estado plástico muy próximo al límite líquido. Este índice probablemente expresa más adecuadamente las propiedades de un suelo plástico que los más utilizados LL y LP. Los ensayos de determinación del LL y LP se realizan en el laboratorio con muestras de suelo remoldeadas, sin embargo el mismo suelo *in situ* puede mostrar una consistencia diferente para el mismo contenido en humedad. La mayor parte de los depósitos de suelos cohesivos presentan valores del I_L comprendidos entre 0 y 1. Cuanto más bajo sea el espesor, mayor la cantidad de compresión que debe haber experimentado el suelo, y más próximo a 0 será el valor del I_L. Se ha observado una relación inversa de tipo exponencial entre la conductividad hidráulica y el índice de fluidez para diferentes arcillas (Carrier *et al*., 1983), lo que significa un rápido aumento de la conductividad hidráulica a medida que el contenido en humedad se aproxima al límite líquido. Igualmente, la resistencia al corte de un suelo amasado viene definida principalmente por su índice de fluidez, de tal forma que a medida que aumenta el índice de fluidez disminuye la resistencia la corte.

2.3. Contracción por secado.

Las barreras de suelo compactado pueden verse sometidas a procesos de desecación debido a la pérdida de agua por evaporación. La desecación conduce a la

formación de grietas por contracción. Estas grietas representan vías preferentes para la migración de líquidos, dando lugar a aumentos significativos de la conductividad hidráulica, por lo que la barrera arcillosa pierde su efectividad como barrera impermeable. Además, en el caso de las cubiertas arcillosas, este aumento de la permeabilidad favorece la entrada de agua en la unidad de almacenamiento, aumentando la producción de lixiviados, lo que al final se traduce en un aumento de la contaminación potencial del suelo y el agua subterránea. Diversos estudios sugieren que una barrera de suelo no experimenta agrietamiento por desecación si la contracción por secado es inferior al 4% (Daniel y Wu, 1993; Kaya y Durukan, 2004). De igual modo, Kleppe y Olson (1985) encontraron que por encima del 4% de contracción, los materiales integrantes de una barrera compactada comienzan a agrietarse de manera perjudicial. Tay *et al*. (2001) concluyeron que las barreras integradas por mezclas de arena + 10 – 20% bentonita no experimentaban agrietamiento por desecación si la contracción por secado era inferior a aproximadamente el 4%. Por tanto, se puede establecer que cuando la contracción por secado de un material de barrera es inferior al 4% no se producirán grietas que puedan alterar significativamente la conductividad hidráulica. En cualquier caso, es recomendable realizar ensayos de permeabilidad del material compactado específicamente dirigidos a evaluar el efecto de la desecación, lo que ha sido realizado para el caso del lodo rojo.

La contracción por secado determinada para el lodo rojo utilizado en este estudio fue de ~3,5%, un valor ligeramente inferior al 4,19% determinado por Pérez (1999) y más del doble del valor referenciado por Moya *et al*. (1987) (1,50%) para lodo rojo con el mismo origen. El valor obtenido indica que el lodo rojo presenta una contracción por secado ligeramente inferior al valor límite del 4% recomendado para materiales de barrera. En la tabla 2.3.1 se muestran valores de contracción por secado del lodo rojo y, con fines comparativos, se incluye la contracción por secado para diferentes minerales de arcilla y otros materiales propuestos como barreras impermeabilizantes.

La variabilidad observada en los valores de contracción por secado reflejan la heterogeneidad mineralógica, estructural y de composición del lodo rojo, puesto que la contracción por secado de una arcilla depende de diversos factores tales como: plasticidad, composición mineralógica, grado de cristalinidad de sus minerales, tamaño y forma de sus partículas, cationes de cambio, presencia de minerales no arcillosos, etc (Grim, 1962). La plasticidad y la contracción por secado son directamente proporcionales entre sí, es decir, cuanto mayor es la plasticidad de una masa de arcilla +

agua, mayor es su contracción por secado. Elias (1992) obtuvo valores del índice de plasticidad del 27 – 32% y del límite líquido del 55 – 60% para el lodo rojo australiano utilizado en su estudio, unos valores mucho más altos que los valores obtenidos en este estudio para el lodo rojo de San Cibrao, lo cual justifica la menor contracción por secado observada para este último.

En cuanto a la composición mineralógica, como se puede observar en la tabla 2.3.1, la contracción por secado es mayor para aquellos minerales más plásticos, presentando la montmorillonita (principal mineral de las bentonitas utilizadas en el sellado e impermeabilización de vertederos) el valor más elevado; un valor 3 – 7 veces superior al del lodo rojo estudiado.

El grado de cristalinidad de los minerales de la arcilla ejerce gran influencia en la contracción por secado, ya que, cuanto menos cristalinos son éstos, mayor es la contracción experimentada en el secado. En este sentido, se ha mostrado anteriormente en este estudio que la presencia de formas amorfas y de baja cristalinidad es relativamente elevada en el lodo rojo, sobre todo de Al (~39% del Al total), lo que contribuye a aumentar el valor de la contracción por secado, si bien este efecto se probablemente contrarrestado en gran medida por el elevado grado de cristalinidad de los óxidos de Fe y Ti, los dos componentes mayoritarios del lodo rojo, que en conjunto representan ~60% p/p de su composición.

En cuanto al tamaño de partícula, se ha observado que la contracción aumenta a medida que el tamaño de partícula disminuye (Sandoval, sin fecha). La forma de los cristales arcillosos tiene asimismo gran influencia en la contracción por secado, y así, los minerales de la arcilla fibrosos y alargados dan lugar a contracciones por secado mayores, debido al peor empaquetamiento de sus partículas. Como se puede observar en el estudio SEM, y como es característico de los lodos, las partículas de lodo rojo no se caracterizan por poseer esta estructura fibrosa o alargada, sino por presentar partículas muy angulosas (debido a los procesos de machaqueo y molienda de las rocas madres). La naturaleza de los cationes de cambio influye, asimismo, en la contracción por secado, y así, esta propiedad física decrece con el orden siguiente de cationes:

$$H^+ > Ca^{2+} > K^+ > Na^+$$

El predominio del Na^+ en el complejo de cambio del lodo rojo contribuye probablemente a reducir la contracción por secado. Ahora bien, el intercambio del Na^+

por K^+ y Ca^{2+} (ambos presentes en elevadas concentraciones en los lixiviados de vertederos RSU), que se puede producir al percolar líquidos que contengan elevadas concentraciones de estos cationes, puede aumentar la susceptibilidad del lodo rojo a la desecación, provocando un incremento de la conductividad hidráulica de la barrera.

Tabla 2.3.1 – Contracción por secado (Δl) del lodo rojo, minerales de arcilla y algunos materiales propuestos como integrantes de barreras impermabilizantes.

Material	Δl (%)	Referencia
Lodo rojo	~3,5	Este estudio
Lodo rojo	1,5	Moya *et al*. (1987)
Lodo rojo	4,19	Pérez (1999)
Lodo rojo	11	Elias (1992)
Caolinita	3- 10	Sandoval (sin fecha)
Illita	4 – 11	Sandoval (sin fecha)
Montmorillonita	12 – 23	Sandoval (sin fecha)
Atapulgita	15	Sandoval (sin fecha)
Haloisita	7 - 15	Sandoval (sin fecha)
Bentonita – zeolitas	2,5	Kaya y Durukan (2004)
Suelo tropical granítico	~0,5 - ~12	Taha y Kabir (2004)

2.4. Hinchamiento libre.

Al igual que la desecación, el hinchamiento produce un cambio de volumen, que puede conllevar la formación de grietas y por tanto fallos de la barrera por aumento de la permeabilidad. Considerando los problemas encontrados en estructuras basadas en suelos con gran potencial de hinchamiento, es importante conocer las características de hinchamiento de un material propuesto para ser utilizado en sistemas de aislamiento de tipo "barrera de arcilla compactada", siendo numerosos los métodos propuestos para su identificación. En este estudio, el método seguido fue el método de hinchamiento libre de la American Colloid Company. Este método proporciona un parámetro adimensional, que permite estimar comparativamente el potencial de hinchamiento de un material. El resultado obtenido para el ensayo de hinchamiento libre del lodo rojo (Tabla 2.4.1.) indica que su capacidad de hinchamiento libre es muy baja en comparación con el elevado valor (~9 veces mayor) determinado para la bentonita sódica comercial. En la tabla 2.4.1 también se muestran, para su comparación, los valores de hinchamiento libre que han sido referenciados para diversas membranas geosintéticas que incorporan bentonita y una arcilla modificada resistente al ataque químico.

Tabla 2.4.1 – Ensayo de hinchamiento libre de lodo rojo y diversas bentonitas comerciales (Na).

Material	Hinchamiento libre (ml/2 g)	Referencia
Lodo rojo	2	Este estudio
Bentonita Gador	16	Este estudio
Geosintético comercial 1	30	Kajita (1997)
Geosintético comercial 2	33	Kajita (1997)
Arcilla modificada	24	Kajita (1997)

El valor del hinchamiento libre es constante para un material dado y es indicativo de las propiedades de hinchamiento del material ensayado. Los suelos que presentan gran potencial de hinchamiento, o los suelos que desarrollan fuerzas repulsivas interpartícula altas, muestran valores más altos de hinchamiento libre. Un buen ejemplo de esto son los grandes valores de hinchamiento mostrados por los suelos que contienen elevadas cantidades de montmorillonita-Na. Al contrario, los suelos que contienen elevados porcentajes de caolín (poco expansible) y limo inerte presentan bajos valores de hinchamiento libre.

Diversos estudios han intentado relacionar el hinchamiento potencial y diversos factores que reflejan el tipo y la cantidad de arcilla de un material, si bien la validez de estas correlaciones es limitada. Entre las diferentes expresiones propuestas, una de las más conocidas es la relación obtenida por Seed *et al*. (1962) para mezclas arcilla - arena, que relaciona el porcentaje de hinchamiento (*S*) con la actividad (*A*) y el porcentaje de arcilla (C; % <2 μm), de acuerdo con la expresión:

$$S = 3{,}6 \times 10^{-5}\, A^{2{,}44} \mathrm{C}^{3{,}44} \qquad [2.4.1]$$

El valor de *S* estimado para el lodo rojo utilizando la ecuación 2.4.1 fue del 0,2%.

Por otra parte, puesto que el hinchamiento se relaciona con la plasticidad, Seed *et al*. (1962) encontraron que, para suelos naturales compactados, el hinchamiento potencial puede ser relacionado con el índice de plasticidad con un margen de confianza de ±35%, de acuerdo con la expresión:

$$S = 2{,}16 \times 10^{-3}\, (IP)^{2{,}44} \qquad [2.4.2]$$

El valor de *S* estimado para el lodo rojo mediante la ecuación 2.4.2 fue del 0,29%.

Es evidente que si bien estas correlaciones ilustran la influencia de la composición y proporcionan una guía preliminar sobre la magnitud potencial de hinchamiento, la cuantificación del hinchamiento en cada caso debe basarse en resultados de ensayos realizados con el material estudiado y en condiciones apropiadas y representativas de la aplicación propuesta (confinamiento, composición química del agua, etc.).

Aunque el comportamiento de un material arcilloso compactado no es directamente comparable con el comportamiento de sus partículas en una columna de sedimentación, los procesos que gobiernan el comportamiento de ambos sistemas son los mismos, por lo que ambos exhiben un comportamiento similar (Hettiaratchi *et al*., 1988). Desde el punto de vista del comportamiento hidráulico, generalmente un gran potencial de hinchamiento da lugar a una conductividad hidráulica aparentemente baja. Sin embargo, los suelos con gran potencial de hinchamiento se agrietan con el secado. Las grietas formadas suponen una pérdida de la función de contención y aislamiento de la barrera, lo cual se traduce en un aumento en la infiltración de agua superficial en el sistema de contención o en la migración de los líquidos contenidos en la unidad hacia el suelo y agua próximos (Taha y Kabir, 2004). Por lo tanto, los suelos con bajo potencial de hinchamiento son adecuados para la construcción de barreras en vertederos (McBean *et al*., 1995). El bajo valor de hinchamiento libre mostrado por el lodo rojo sugiere que una barrera constituida por el material no experimentará problemas de agrietamiento derivados del hinchamiento y contracción del mismo.

2.5. Efecto del método de secado sobre el comportamiento mecánico del lodo rojo.

La naturaleza del sistema *agua-suelo* puede visualizarse considerando que una partícula de suelo en su estado natural está constituida por la partícula sólida más una capa de agua adsorbida, agua que se encuentra retenida por las fuerzas ejercidas por las partículas sólidas. Las moléculas de agua que se encuentren lo suficientemente lejos de estas partículas no estarán controladas por estas fuerzas, y por lo tanto serán susceptibles de moverse libremente bajo el efecto de una presión de tipo hidrostático. Esta agua se denomina *agua de poro* o *agua libre*.

Por otra parte, el agua adsorbida en las partículas de suelo es una parte integrante del sistema *suelo seco*. Esto quiere decir que el peso seco del suelo en su estado natural

incluye el peso de las partículas sólidas efectivas, es decir, las partículas sólidas más el agua adsorbida. Por tanto, si se elimina el agua que forma parte del sistema mediante el secado a gran temperatura (110 ºC), el agua adsorbida puede ser eliminada parcial o totalmente, variando la composición; esto podría alterar las propiedades del material y conducir a resultados experimentales incorrectos.

El secado del lodo rojo es un aspecto fundamental para la aplicación estudiada en el presente trabajo. El secado del material es necesario para facilitar entre otros aspectos su manejo y transporte, puesto que la utilización del material en forma de suspensión alcalina tal y como es producido es poco viable. Ahora bien, es importante que las propiedades básicas del material no se vean alteradas por la técnica de secado utilizada, ya que algunos estudios sugieren que las propiedades geotécnicas de algunas arcillas utilizadas en sistemas de impermeabilización se ven alteradas en gran mediada por el secado a elevadas temperaturas. Para estudiar el efecto de la temperatura de secado sobre dichas propiedades, el lodo rojo fue sometido a tres intensidades de secado: secado a temperatura ambiente (~20 ºC), secado en estufa a 60 ºC y secado en estufa a 110 ºC, estudiándose las propiedades geotécnicas *índice* del material: límites de Atterberg y distribución del tamaño de partícula. Como comparación, las mismas propiedades fueron estudiadas para el lodo rojo sin secar, tal y como fue muestreado a la salida de los filtros de tambor de la refinería de bauxita.

Un primer aspecto que debe ser considerado es el contenido en humedad final del lodo rojo tras ser sometido a los diferentes esquemas de secado. La comparación de estos valores finales de humedad permite estimar las diferentes formas en las que se encuentra el agua en el sistema lodo rojo – agua. También, desde el punto de vista de la optimización del proceso de preparación del material, el estudio de la variación del contenido en humedad con el tiempo permite estimar el tiempo necesario para obtener un lodo rojo seco, adecuado para su utilización. En la tabla 2.5.1 se muestra la humedad final del lodo rojo sometido a los tres esquemas de secado y el tiempo estimado para obtener una humedad constante.

El secado a 110 ºC es el recomendado por la ASTM (ASTM-D2216-71) para la determinación de la humedad de un sólido. El lodo rojo fue secado a 110 ± 5 ºC durante un período no inferior a 48 horas. Este período es suficiente para evaporar toda el agua libre y la mayor parte del agua adsorbida. La diferencia entre este valor y el contenido de agua total (determinado por calcinación a 1000 ºC) permite estimar en ~9,5% el contenido del lodo rojo en agua estructural. De una manera similar, puesto que el secado

a 60 ºC elimina toda el agua libre y una fracción del agua adsorbida, y el secado al aire (20 ºC) elimina toda el agua libre con una mínima pérdida del agua adsorbida, el contenido en agua libre, estimado por diferencia con el contenido en agua del lodo rojo natural, es de ~45%, mientras que el contenido en agua adsorbida es ~1,8%, de la cual ~0,6% es agua adsorbida fácilmente evaporable y ~1,2% se corresponde con agua fuertemente adsorbida.

Tabla 2.5.1 – Humedad final en lodo rojo seco. Valores calculados por secado de las muestras a 110 ºC durante 48 horas (ASTM-D2216-71).

Técnica de secado	Humedad final (%)	Período de secado
Sin secado	46,39 (±1,58)	
Aire (20 ºC)	1,80 (±0,03)	~20 días
Estufa (60 ºC)	1,17 (±0,03)	~7 – 10 días

2.5.1. Límites de Atterberg.

En la tabla 2.5.2 se muestran los valores obtenidos del límite líquido, límite plástico e índice de plasticidad, determinados para lodo rojo secado a 20, 60 y 110 ºC. Como comparación, se incluyen también los valores determinados para lodo rojo sin secar (en forma de suspensión alcalina tal y como fue muestreado).

Tabla 2.5.2 – Límites de Attterberg para lodo rojo sin secar y seco a 20, 60 y 110 ºC. Se incluye también la clasificación USCS (Unified Soil Classification System) resultante en función de la técnica de secado. Los valores en paréntesis expresan la desviación estándar de la media de tres réplicas.

Técnica de secado	LP (%)	LL (%)	IP (%)	Clase USCS
Sin secado	$34,4^{a,c}$ (1,3)	$45,6^{a}$ (2,1)	$11,2^{a}$ (1,1)	ML
Aire, 20 ºC	$29,6^{b}$ (0,7)	$36,3^{b}$ (0,8)	$6,7^{b}$ (1,4)	ML
Estufa, 60 ºC	$32,5^{a,c}$ (1,2)	$39,6^{c}$ (0,7)	$7,0^{b}$ (1,9)	ML
Estufa, 110 ºC	$34,9^{a,c}$ (1,5)	$40,5^{a,c}$ (0,9)	$5,6^{b}$ (0,9)	ML

LP = límite plástico; LL = límite líquido; IP = índice de plasticidad. Letras diferentes en el superíndice indican diferencias significativas (LSD test) a P <0,05.

Como se puede observar en esta tabla, los límites de Atterberg se ven más afectados por el proceso de secado en sí que por la temperatura de secado empleada,

aunque existen diferencias significativas en los valores de límite plástico y límite líquido obtenidos para lodo rojo seco al aire y lodo rojo seco en estufa a 60 y 110 ºC, especialmente con el secado a 110 ºC. El proceso de secado del lodo rojo produce una disminución marcada de los límites de Atterberg, observándose una reducción del índice de plasticidad de ~50% del valor del lodo rojo sin secar, con la reducción más importante observada para el secado a 110 ºC. Igualmente, es destacable la disminución observada en el valor del límite líquido (entre 9 y 5 unidades para lodo rojo seco al aire y a 110 ºC, respectivamente) en comparación con el lodo rojo sin secar. Al comparar los valores obtenidos para el lodo rojo seco a 20, 60 y 110 ºC, se observó un aumento tanto del límite líquido como del límite plástico con la temperatura de secado, aunque las mayores diferencias fueron observadas entre el lodo rojo seco al aire y el lodo rojo seco a 110 ºC, mientras que las diferencias observadas entre el lodo rojo seco a 60 ºC y el lodo rojo seco a 110 ºC no fueron significativas.

El valor del índice de plasticidad obtenido para el lodo rojo seco a 110 ºC (5,6) se encuentra próximo al valor de 4,9 obtenido por Pérez (1999) para lodo rojo con el mismo origen, lo que sugiere que el secado a 110 ºC del lodo rojo utilizado en el estudio de Pérez (1999) es la causa de la divergencia observada con el presente estudio (para lodo seco al aire) entre los valores del índice de plasticidad. Como se puede observar, ni el proceso de secado ni la temperatura de secado cambian la clasificación USCS del lodo rojo, aunque la localización en el gráfico de Casagrande del material preparado de diferente forma sí experimentó modificación, observándose que a medida que aumenta la temperatura de secado el lodo rojo muestra un comportamiento menos plástico. La disminución observada en el índice de plasticidad para lodo rojo seco a 110 ºC es importante, puesto que el material obtenido presenta un valor de este índice que incumple el requisito de un IP $\geq$7 propuesto por Daniel (1993) para un material susceptible de ser utilizado como barrera arcillosa.

El aumento en el valor de límite plástico y límite líquido observado puede explicarse considerando la granulometría característica de los lodos procedentes de residuos, caracterizada por la presencia de partículas angulosas, y los cambios producidos en la matriz del material como consecuencia del secado. Como se ha dicho anteriormente, el secado a 110 ºC produce la eliminación de toda el agua libre y la mayoría del agua adsorbida, mientras que el secado a 60 ºC produce la eliminación parcial de este tipo de agua. La pérdida de este tipo de agua, que se considera parte integrante del suelo, resulta en una destrucción de la estructura del suelo y por

consiguiente afecta a las propiedades del mismo, induciendo procesos de agregación a medida que aumenta la temperatura de secado (Basma *et al*., 1994). Si bien, en el caso de materiales constituidos por partículas más o menos regulares este proceso se traduce generalmente en una reducción en el límite líquido, con poco efecto sobre el límite plástico (Basma *et al*., 1994); en el caso de los lodos de residuos, la agregación de las partículas puede traducirse en la reducción de la angulosidad de las partículas, lo que resulta en el aumento del límite líquido. Por otra parte, aunque la agregación produzca un tamaño medio de partícula mayor, lo que causaría una reducción marcada del índice de plasticidad, esta disminución se ve en parte compensada por el proceso de reducción de la angulosidad superficial descrito, resultando en una reducción ligera del índice de plasticidad.

Con la finalidad de comprobar si el aumento de la temperatura de secado induce agregación de las partículas de lodo rojo se realizaron análisis de distribución de tamaño de partícula para lodo rojo secado mediante los diferentes procedimientos, y los resultados obtenidos se muestran y discuten a continuación.

2.5.2. Distribución del tamaño de partícula.

Los resultados obtenidos de la distribución del tamaño de partícula para lodo rojo seco a 20, 60 y 110 ºC y lodo rojo sin secado se muestran en la tabla 2.5.3 y de manera gráfica en la figura 2.5.1. Como se puede observar el método de secado ejerce una influencia importante en la granulometría del lodo rojo. Los resultados obtenidos parecen confirmar la existencia de procesos de agregación irreversible a medida que la temperatura de secado aumenta. Como en el caso de los límites de Atterberg, las mayores diferencias se encuentran entre el lodo rojo secado al aire y el lodo rojo secado a 110 ºC. Los porcentajes de arena, limo y arcilla se ven, en general, influidos por la temperatura de secado, produciéndose un aumento de los porcentajes de arcilla y limo al aumentar la temperatura de secado, mientras que la fracción arcilla tiende a disminuir al secar el lodo rojo en estufa.

El porcentaje de arcilla experimenta una drástica disminución al comparar el valor obtenido para lodo rojo seco al aire y los valores obtenidos para lodo rojo seco en estufa (a 60 ºC y 110 ºC) (Figura 2.5.1). Igualmente, es destacable el marcado incremento observado en la fracción limo grueso y el importante descenso observado en la fracción limo fino al comparar ambas fracciones. Otro aspecto observado es el aumento de la fracción arena al aumentar la temperatura de secado; concretamente de la

fracción arena gruesa, mientras que la fracción arena fina permanece más o menos invariable.

Tabla 2.5.3 – Distribución del tamaño de partícula para lodo rojo seco a 20, 60 y 110 ºC. Como comparación también se muestra la distribución del tamaño de partícula para lodo rojo sin secar. Los datos en paréntesis muestran la desviación estándar de tres réplicas.

Técnica de secado	AG (%)	AF (%)	LG (%)	LF (%)	A (%)	Clase USDA
Sin secado	0,8[a] (0,1)	11,3[a] (0,1)	16,5[a] (1,9)	69,0[a] (3,3)	2,2[a] (1,4)	Limosa
Aire, 20 ºC	0,3[b] (0,0)	10,1[a] (0,1)	10,2[b] (2,2)	42,3[b] (1,9)	37,0[b] (0,4)	Franco arcillo limosa
Estufa, 60 ºC	4,3[c] (0,5)	10,9[a] (0,3)	75,2[c] (0,9)	8,0[c] (0,8)	1,5[c] (0,2)	Limosa
Estufa, 110 ºC	6,3[d] (0,4)	10,5[a] (0,1)	61,3[d] (0,1)	17,9[d] (0,4)	5,2[d] (0,6)	Franco limosa

AG = arena gruesa (<2000-100 µm); AF = arena fina (<100-50 µm); LG = limo grueso (<50-20 µm); LF = limo fino (<20-2 µm); A = arcilla (<2 µm). Letras diferentes en el superíndice indican diferencias significativas (LSD test) a P <0,05.

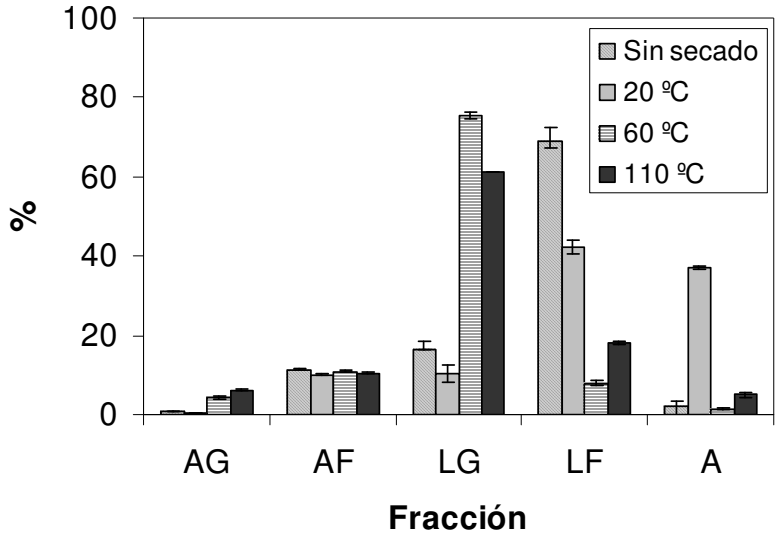


Figura 2.5.1 – Distribución de tamaño de partícula de lodo rojo sin secar y seco a 110 ºC, 60 ºC y al aire.

Los resultados obtenidos de distribución de tamaño de partícula sugieren la existencia de procesos de agregación con el aumento de la temperatura de secado. Especialmente importante es la reducción observada en la fracción arcilla, con la práctica desaparición de esta fracción al secar el lodo rojo en estufa. Muy importante

también es la aparente asociación de partículas de limo fino al secar el lodo rojo en estufa, comportándose éstas como partículas de limo grueso e incluso de arena. La reducción observada en la fracción limo grueso para el lodo rojo secado a 110 ºC se ve acompañada por un aumento de la fracción arena gruesa, lo que es indicador de procesos de agregación a esta temperatura de secado. Estos resultados se muestran de acuerdo con las observaciones de Basma *et al*. (1994), quienes observaron aumento de la fracción arena y disminución de la fracción arcilla al aumentar la temperatura de secado en suelos arcillosos.

Al comparar las fracciones limo y arcilla para las diferentes temperaturas de secado, se puede observar que ambas fracciones muestran tendencias contrapuestas, mientras que la fracción arena permanece más o menos invariable (aumentando solo ligeramente con la temperatura de secado), lo cual refuerza el argumento de que el aumento observado en la fracción limo al secar el lodo rojo en estufa se corresponde con la disminución en la fracción arcilla experimentada por el material durante el mismo proceso.

Estos resultados se pueden explicar considerando que la pérdida de agua adsorbida induce agregación de las partículas. Además, la presencia de iones como Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+} y sobre todo Na^{+}, en el complejo de cambio del lodo rojo provoca que se desarrolle una elevada concentración salina en los poros, como consecuencia de la pérdida de agua libre y de la pérdida parcial del agua adsorbida, a medida que la temperatura de secado aumenta. Este efecto facilitaría la atracción inter-particula y reduciría la separación entre las partículas, permitiendo un contacto íntimo de las partículas y el desarrollo de enlaces fuertes de carácter coulómbico y de van der Waals no fácilmente reversibles.

Por otra parte, la agregación disminuye la superficie específica disponible para la interacción con el agua y por lo tanto el índice de plasticidad se vería reducido, al igual que la actividad del lodo rojo. La aproximación de los puntos correspondientes a cada lodo rojo en el diagrama de Casagrande parece confirmar el mecanismo de agregación mencionado.

Analizados en conjunto, los resultados obtenidos permiten extraer las siguientes conclusiones:

(i) Se requiere un período mínimo de aproximadamente tres semanas para secar el lodo rojo al aire.

(ii) El secado a 110 ºC, y en menor medida el secado a 60 ºC, produce una disminución del índice de plasticidad, mientras que la tendencia para el límite líquido es ascendente a medida que aumenta la temperatura de secado. El límite plástico se ve menos afectado por la temperatura de secado, aunque la tendencia es igualmente ascendente. Todos los procesos de secado reducen la plasticidad del material, comparado con la plasticidad del residuo tal y como se produce en la refinería de bauxita. Las altas temperaturas, especialmente 110 ºC, reducen el comportamiento plástico del lodo rojo.

(iii) La granulometría del lodo rojo se ve afectada por la temperatura de secado. El secado en estufa induce procesos de agregación irreversible, que se reflejan en la práctica desaparición de la fracción arcilla y en el aumento de las fracciones limo y arena.

Es evidente que aunque el secado del lodo rojo modifique algunas de sus propiedades, este proceso es necesario para que el lodo rojo sea un material susceptible de ser reutilizado en la construcción de barreras impermeabilizantes, en primer lugar por la imposibilidad de compactar el lodo rojo en forma de suspensión alcalina, en segundo lugar por los problemas que supondría el manejo de una suspensión tan alcalina y por último por los inabordables gastos de transporte derivados de sus utilización en forma de suspensión (~50% humedad). Asumida la necesidad de este tratamiento previo, se pude concluir que para obtener unas propiedades representativas el lodo rojo debería ser secado al aire, mejor que secado a 110 ºC.

2.6. Ensayos de compactación: Método Proctor.

La compactación de los suelos da lugar a una masa homogénea carente de huecos inter-agregados grandes y continuos, aumenta su densidad y resistencia, mientras que disminuye su conductividad hidráulica (o permeabilidad) y futuro asentamiento. La conductividad hidráulica es el parámetro clave para evaluar la adecuación de un material propuesto para ser utilizado como barrera de arcilla compactada. El comportamiento de permeabilidad de una barrera de suelo compactado depende en gran medida de su estado de compactación. Por tanto, una barrera de suelo debe ser compactada adecuadamente, con la finalidad de alcanzar el bajo valor de permeabilidad requerido ($<1 \times 10^{-7}$ m/s) (Daniel, 1993). La compactación requerida se

expresa generalmente en términos de porcentaje (o grado) de compactación, el cual se determina a partir de su densidad seca máxima. Para alcanzar el porcentaje de compactación máximo, el contenido en agua del suelo debe aproximarse a su valor óptimo. Por otra parte, en general, la menor conductividad hidráulica se alcanza cuando el suelo es compactado a una densidad seca elevada y con un contenido en agua ligeramente superior al óptimo de compactación (Mitchell *et al*., 1965). Por consiguiente, los ensayos de compactación se llevan a cabo para determinar la densidad seca máxima y su correspondiente contenido en agua óptimo, para un suelo (o material) sometido a un esfuerzo de compactación específico. Ambos parámetros son datos esenciales para el diseño de barreras de suelo compactado.

El método de compactación Proctor estándar (ASTM D698-00) fue utilizado para compactar el lodo rojo a varios contenidos en humedad. El resultado del ensayo de compactación Proctor estándar del lodo rojo (seco al aire y pulverizado) se muestra gráficamente en la figura 2.6.1. Con la finalidad de mostrar la importancia de la saturación en el comportamiento de compactación del lodo rojo también se incluyen las líneas de saturación al 100, 95, 90 y 80%, calculadas utilizando el peso específico del lodo rojo (G_s = 3,437) mediante la siguiente expresión:

$$\rho_d = \frac{G_s \rho_w [1 - (a/100)]}{(1 + mG_s)} \qquad [2.6.1]$$

Donde ρ_d = densidad seca (Mg/m^3), ρ_w = densidad del agua (1,0 Mg/m^3 a 20 ºC), m es el contenido en agua expresado como fracción unitaria, a = porcentaje de aire (%) y G_s = peso específico.

Para a = 0% (saturación), la ecuación 2.6.1 se simplifica por la desaparición del término [1 – (a/100)].

La curva Proctor obtenida presenta la forma característica de los materiales arcillosos, con un aumento progresivo en la densidad seca del material con el aumento del contenido en agua hasta alcanzar un valor máximo, para luego disminuir al aumentar el contenido en agua por encima de este valor. El máximo de la curva de compactación define el contenido en agua óptimo (w_{opt}) y su correspondiente densidad seca máxima (ρ_{dmax}), cuyos valores se muestran en la tabla 2.6.1.

Tabla 2.6.1 – Resultados del ensayo de compactación Proctor estándar para lodo rojo (seco al aire y pulverizado).

Muestra	Contenido en agua óptimo w_{opt} (%)	Densidad seca máxima ρ_{dmax} (Mg/m^3)
Lodo rojo (seco, 20 ºC)	28,1	1,687

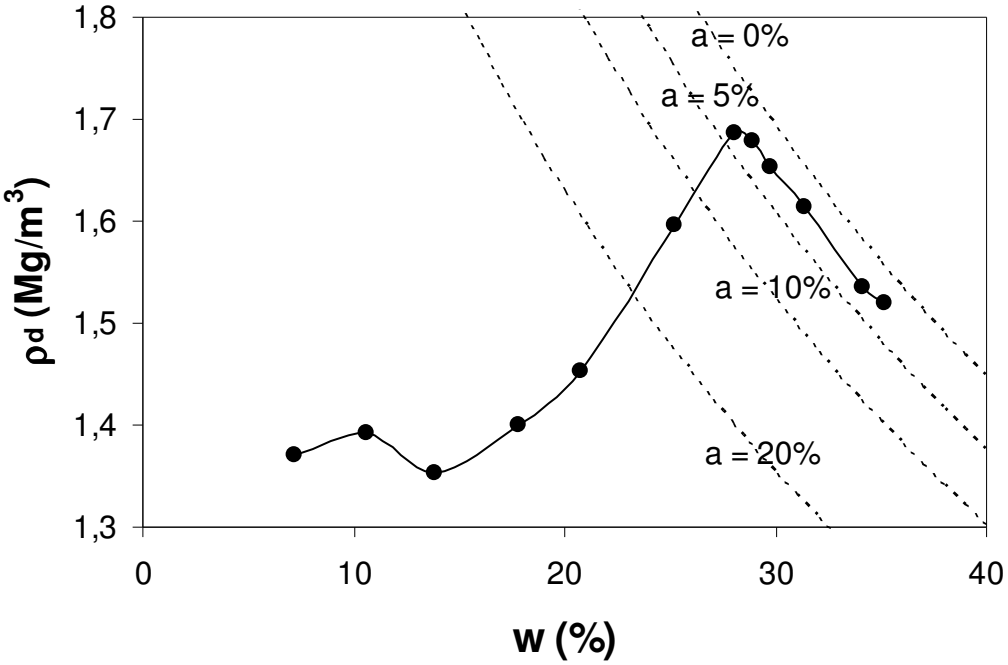


Figura 2.6.1 – Curva de compactación Proctor estándar para lodo rojo. Las líneas discontinuas muestran las curvas calculadas para diferentes grados de saturación (a = espacio poroso).

La tabla 2.6.2 muestra la variación de algunas otras propiedades importantes del lodo rojo en función del porcentaje de humedad y del grado de compactación. Los valores mínimos de porosidad *n* e índice de poros *e* se corresponden con la densidad seca máxima $\rho_{d\max}$. Los valores de *n* y de *e* influyen indirectamente sobre la magnitud de la infiltración, y el valor de la densidad seca ρ_d influye indirectamente en los valores de los parámetros de resistencia y permeabilidad (Luczak-Wilamowska, 2002).

Tabla 2.6.2 – Variación de algunas propiedades físicas del lodo rojo en función del porcentaje de humedad y del grado de compactación. Energía de compactación Proctor estándar.

w (%)	[a]ρ (Mg/m^3)	[b]e	[c]n	[d]S_r (%)	[e]ρ_{sat} (Mg/m^3)	[f]ρ' (Mg/m^3)	[g]γ_d (kN/m^3)
7,3	1,469	1,509	0,601	16,5	1,971	0,971	13,44
10,6	1,539	1,469	0,595	24,8	1,987	0,987	13,66
13,8	1,539	1,542	0,607	30,8	1,959	0,959	13,26
17,8	1,649	1,455	0,593	42,0	1,993	0,993	13,73
20,8	1,755	1,365	0,577	52,3	2,030	1,030	14,25
25,2	1,999	1,152	0,535	75,1	2,132	1,132	15,67
28,1	2,160	1,037	0,509	93,0	2,196	1,196	16,55
28,9	2,164	1,048	0,512	94,9	2,190	1,190	16,46
29,8	2,146	1,079	0,519	94,9	2,172	1,172	16,22
31,4	2,119	1,131	0,531	95,3	2,144	1,144	15,82
34,1	2,060	1,238	0,553	94,7	2,089	1,089	15,07
35,2	2,055	1,261	0,558	95,9	2,078	1,078	14,91

[a]Densidad aparente: ρ = masa total / volumen total
[b]Índice de poros: e = volumen de poros / volumen de sólidos
[c]Porosidad: n = volumen de poros / volumen total
[d]Grado de saturación: S_r = volumen de agua / volumen de poros
[e]Densidad saturada: ρ_{sat} = masa saturada / volumen total
[f]Densidad flotante: ρ' = densidad saturada – densidad del agua
[g]Peso unitario seco

2.7. Permeabilidad.

La conductividad hidráulica es el parámetro clave para la mayoría de las barreras y cubiertas de suelo compactado. Los especimenes de lodo rojo compactado (compactación Proctor estándar ASTM D698) a diferentes contenidos en humedad fueron permeados utilizando permeámetros de carga variable para la determinación de la conductividad hidráulica. Los valores de conductividad hidráulica (k) fueron calculados mediante la ecuación 2.7.1.

$$k = \frac{aL}{A(t_2 - t_1)} \ln\left(\frac{h_1}{h_2}\right) \qquad [2.7.1]$$

Donde a es la sección interna de la pipeta, L es la longitud del espécimen, A es la sección del espécimen de lodo rojo compactado, h_1 es la altura de la columna de agua a tiempo t_1 y h_2 es la altura a tiempo t_2. Los ensayos de permeabilidad fueron llevados a cabo a valores bajos de gradiente hidráulico (aproximadamente 12) (Benson y Trast, 1995), ya que ha sido demostrado que, en algunos casos, altos gradientes hidráulicos

pueden afectar a los valores de conductividad hidráulica causando el cierre de macroporos e impidiendo la canalización (Daniel, 1984; Benson y Othman, 1993).

La relación entre conductividad hidráulica y contenido en humedad se muestra en la figura 2.7.1. La curva de conductividad hidráulica obtenida presenta una forma similar a las curvas típicas de los suelos arcillosos (Daniel y Benson, 1990). Como se puede observar, la conductividad hidráulica varía en función del contenido en humedad. La conductividad hidráulica desciende bruscamente (aproximadamente dos órdenes de magnitud) al aumentar la humedad desde el 25% al óptimo Proctor (28%), presentando un valor mínimo a contenidos de humedad ligeramente superiores al óptimo de compactación, para luego aumentar gradualmente a contenidos en humedad más altos. Generalmente, los suelos compactados a contenidos en humedad inferiores al óptimo (*dry of optimum*) presentan una conductividad hidráulica relativamente más alta, mientras que los suelos compactados a contenidos en humedad ligeramente superiores (2 – 4%) al óptimo (*wet of optimum*) presentan una conductividad hidráulica más baja (Mitchell *et al*., 1965).

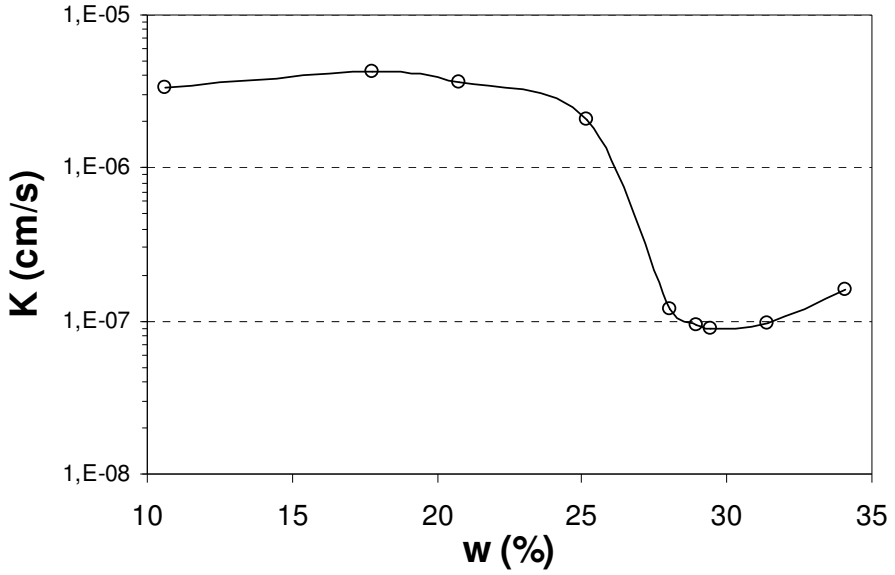


Figura 2.7.1 – Relación entre conductividad hidráulica (K) y humedad para muestras de lodo rojo compactadas (Proctor estándar).

En su clásico trabajo, Mitchell *et al*. (1965) investigaron la relación entre densidad seca, contenido en humedad y permeabilidad mediante la realización de una serie de ensayos de compactación de un material limo – arcilloso a diferentes contenidos de humedad, observando que, para una densidad dada, la permeabilidad era

sensible a variaciones en el contenido en humedad, aumentando ligeramente entre el 12% y el 18% de contenido en humedad y disminuyendo aproximadamente tres órdenes de magnitud cuando el contenido en humedad se incrementaba desde el 18% hasta el 19,5%. Los valores de permeabilidad más bajos se observaron para la compactación realizada a contenidos de humedad ligeramente superiores al óptimo contenido en humedad (*wet of optimum*), es decir, a valores de humedad ligeramente superiores al óptimo de compactación, y no para el contenido en humedad que proporciona la densidad máxima. Estudios posteriores realizados por otros investigadores y agencias observaron el mismo comportamiento (Daniel y Benson, 1990, Benson *et al*., 1994; USEPA, 1989). Estos experimentos permitieron concluir que para alcanzar una permeabilidad específica se deben medir y controlar cuidadosamente el contenido en humedad, el esfuerzo de compactación y la densidad seca.

El valor mínimo de conductividad hidráulica y el correspondiente contenido en humedad para el lodo rojo se muestra en la tabla 2.7.1. El valor mínimo de conductividad hidráulica fue obtenido para lodo rojo compactado a un contenido en humedad ligeramente por encima (1,4%) del óptimo de compactación (w_{opt}). Este comportamiento se muestra de acuerdo con el comportamiento general de los materiales arcillosos descrito anteriormente.

Tabla 2.7.1 – Conductividad hidráulica mínima y su correspondiente contenido en agua para lodo rojo compactado (compactación Proctor estándar).

Muestra	Contenido en agua para conductividad mínima w_{min} (%)	Conductividad hidráulica mínima k_{min} (m/s)
Lodo rojo (seco, 20 ºC)	29,4	9×10^{-10}

El cambio que se produce en la conductividad hidráulica al variar el contenido en humedad es el resultado directo de los cambios que se producen en la fábrica del suelo a macro- y microescala. A macroescala, el aumento en el contenido en humedad generalmente se traduce en una mayor capacidad para romper los agregados de arcilla y para eliminar poros inter-agregado (Mitchell *et al*., 1965, Benson y Daniel, 1990, Benson *et al*., 1994). A microescala, el aumento en el contenido en humedad se traduce en una reorientación preferente de las partículas de arcilla y una reducción en el tamaño de los poros interpartícula (Lambe, 1954, Acar y Oliveri, 1989). Un aumento en la energía de compactación también produce los mismos efectos, por lo que generalmente

los valores de conductividad hidráulica obtenidos con suelos compactados utilizando el método Proctor modificado proporcionan valores de conductividad hidráulica más bajos y óptimos de compactación a porcentajes de humedad inferiores que los obtenidos mediante compactación Proctor estándar.(Daniel y Benson, 1990).

Para que un material sea susceptible de ser utilizado como barrera de aislamiento, la capa compactada de dicho material debe presentar una conductividad hidráulica inferior a un determinado valor. Generalmente, este valor debe ser inferior o igual a 1×10^{-7} cm/s para barreras y cubiertas de suelo compactado utilizadas para contener residuos peligrosos, residuos industriales y residuos sólidos urbanos (Daniel y Benson, 1990; Benson *et al*., 1994). La figura 2.7.1 muestra que se pueden alcanzar valores de conductividad hidráulica inferiores a 1×10^{-7} cm/s para lodo rojo compactado (con una energía de compactación intermedia) para un intervalo de humedad comprendido entre el 28,5% y el 31,5%, que se corresponde con una humedad del 0,4 – 3,4% por encima del óptimo de compactación.

La combinación de las relaciones obtenidas entre densidad seca y humedad (curva de compactación) y conductividad hidráulica y humedad (curva de permeabilidad) nos permiten establecer un criterio de relaciones "humedad – densidad" para lodo rojo compactado que defina un intervalo de densidad seca y contenido en humedad que proporcione un valor de conductividad hidráulica $\leq 1 \times 10^{-7}$ cm/s. Para definir esta "zona aceptable" de combinaciones densidad seca – humedad hay diversas aproximaciones. La aproximación tradicional se basa en que las barreras de suelo deben ser compactadas dentro de un intervalo específico de contenido en agua y hasta una densidad seca mínima. Generalmente, se requiere que la densidad seca del suelo compactado sea mayor o igual que un porcentaje *P* de la densidad seca (o peso unitario) máxima obtenida de un ensayo de compactación de laboratorio:

$$\gamma_d = \frac{P}{100}\gamma_{d,\max} \qquad [2.7.2]$$

Herrmann y Elsburi (1987) proponen un valor de *P* del 95% de la densidad seca máxima de la compactación estándar Proctor (ASTM D-698) como límite inferior de esta zona aceptable. El intervalo de contenido en agua aceptable varía con las características del suelo, pero para las barreras y cubiertas de suelos arcillosos, típicamente se corresponde con una humedad entre 0 y 4 puntos porcentuales por

encima del óptimo Proctor. En la figura 2.7.2 se muestra la curva de compactación Proctor estándar para lodo rojo y la "zona aceptable" definida utilizando la aproximación clásica de Herrmann y Elsburi (1987).

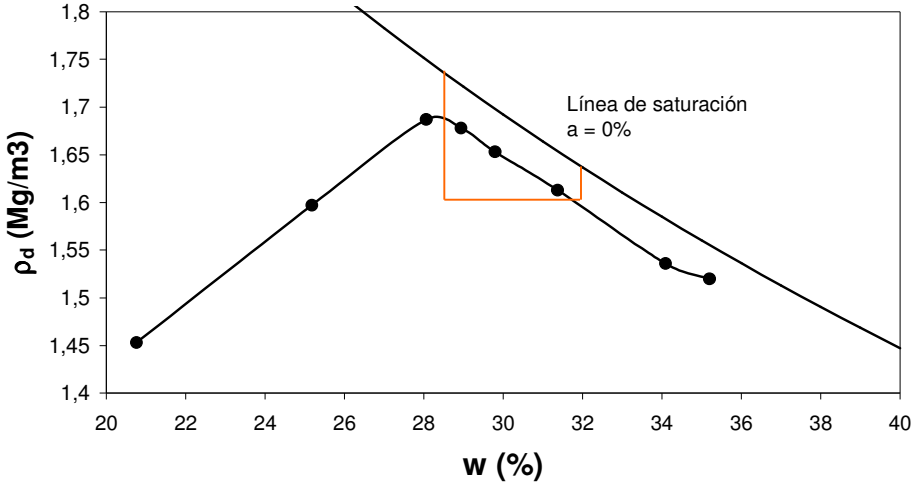


Figura 2.7.2 – Zona aceptable ($K \leq 1 \times 10^{-7}$ cm/s) definida por la aproximación de Herrmann y Elsburi (1987).

Otra aproximación es la propuesta por Daniel y Benson (1990), quienes observaron que algunas combinaciones densidad – humedad incluidas en la zona aceptable definida según la aproximación clásica presentaban en la práctica valores de conductividad superiores al valor límite de 1×10^{-7} cm/s (Daniel y Benson, 1990). La aproximación propuesta por estos autores se basa en definir combinaciones de densidad – humedad para diferentes energías de compactación y relacionar esas combinaciones con la conductividad hidráulica y otros factores relevantes (resistencia al corte, comportamiento de hinchamiento–retracción, etc). Lamentablemente, esta aproximación no pudo ser aplicada en este estudio por la ausencia de datos de compactación y permeabilidad para diferentes energías de compactación.

Sin embargo, el método de Daniel y Benson (1990) generalmente define una zona aceptable cuyo límite inferior discurre paralelo a la línea de saturación (o espacio poroso cero) (Mundell y Bailey, 1985). Para algunos suelos, es posible utilizar un cierto grado de saturación como este límite inferior, como recomiendan Lahti *et al*. (1987). De manera similar, Benson y Trast (1995) observaron que las zonas aceptables trazadas en la curva de compactación (densidad seca frente a contenido en humedad), definidas por las combinaciones de densidad seca y contenido en humedad inferiores al valor umbral

de 1×10^{-7} cm/s se localizaban prácticamente paralelas a las líneas de saturación. Estos autores observaron similitud entre las zonas definidas por las líneas de saturación inicial y las zonas delimitadas por puntos de similar conductividad para diversas arcillas compactadas, de tal forma que aquellas combinaciones de contenido en humedad y densidad seca que se corresponden con una baja saturación (<70%) presentan altos valores de conductividad hidráulica. Por el contrario, aquellas combinaciones de contenido en humedad y densidad seca correspondientes a altos valores de saturación (>90 – 95%) tienden a situarse próximos al lado húmedo del óptimo de la curva Proctor, presentando bajos valores de conductividad hidráulica. Es importante aclarar que estos porcentajes de saturación se refieren al grado de saturación en la compactación y no deben ser confundidos con el grado de saturación durante la permeación (Benson *et al*., 1994).

La zona aceptable definida según este criterio (w >95%) se muestra en la figura 2.7.3. Como se puede observar la zona aceptable trazada considerando un límite inferior delimitado por la línea de saturación del 95% incluye algunos puntos con conductividad hidráulica por encima de 10^{-7} cm/s, por lo que dicha zona debe ser redefinida considerando los valores de conductividad hidráulica medidos experimentalmente. De hecho, como explican Daniel y Benson (1990), en algunos casos, una línea paralela a la línea de espacio poroso cero y paralela a la línea de óptimos (correspondientes a diferentes energías de compactación), quizás desplazada ligeramente por un cierto contenido en agua, ha demostrado ser un buen método para definir el límite inferior de la "zona aceptable". Esta aproximación proporciona un margen más amplio de contenido en agua, no restringido a un intervalo tan pequeño como el definido por la aproximación tradicional. Esta aproximación requiere que, para un contenido en humedad dado, sea aplicado el esfuerzo de compactación adecuado al suelo, es decir, si el contenido en humedad es más bajo, entonces se debe aplicar una energía de compactación mayor. Esta aproximación permite acelerar las operaciones de construcción puesto que para suelos húmedos es muy difícil compactar suelos a una densidad seca ≥95% del óptimo Proctor estándar y ajustar exactamente el contenido en humedad a un valor dado a nivel de campo.

Es importante señalar que los valores de conductividad hidráulica obtenidos mediante un permeámetro de pared rígida y con un esfuerzo de compactación moderado son representativos de unas condiciones muy desfavorables. Entre otros factores, aunque se haya intentado minimizar, la infiltración lateral por las paredes del molde no

puede anularse completamente. Es de esperar por tanto, que el lodo rojo compactado con una energía de compactación superior (por ejemplo, compactación Proctor modificado) y/o utilizando permeámetros de pared flexible alcance, de acuerdo con el comportamiento general descrito para los suelos arcillosos (Daniel y Benson, 1990), valores de conductividad hidráulica más bajos que los observados en este estudio.

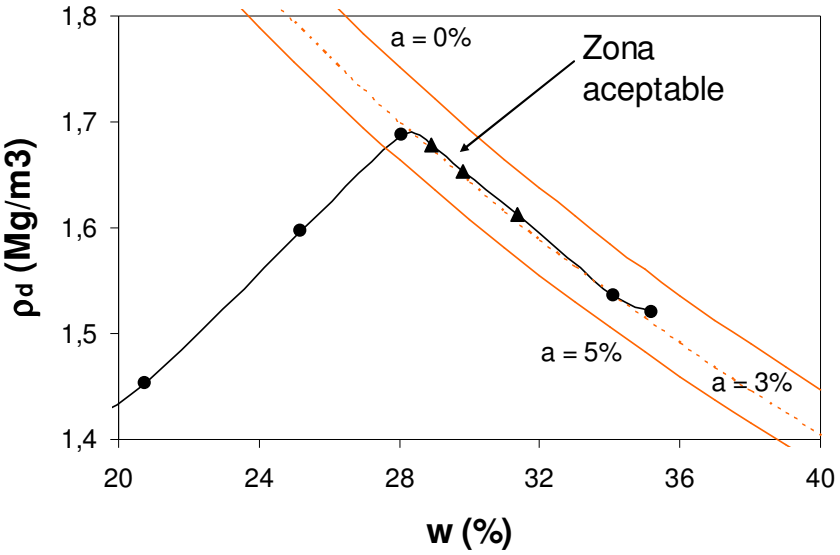


Figura 2.7.3 – Zona aceptable redefinida utilizando la aproximación de Benson y Trast (1995). (●) puntos de la curva con $K \geq 1 \times 10^{-7}$ cm/s; (▲) puntos de la curva con $K \leq 1 \times 10^{-7}$ cm/s. La zona aceptable (a = 0 – 3%) debe ser redefinida considerando otros parámetros de construcción (resistencia al corte, etc).

2.8. Resistencia a la penetración.

La resistencia a la penetración se relaciona con la estabilidad dinámica, lo cual es especialmente importante en el caso de los lodos, que son materiales susceptibles de sufrir procesos de licuefacción bajo acciones dinámicas (Cancela, 1990). En el caso del presente estudio, el ensayo de resistencia a la penetración nos aporta información adicional sobre la estabilidad y resistencia de la barrera de lodo rojo compactado a diferentes contenidos en humedad. Especialmente importante es este aspecto para el caso de lodo rojo compactado a contenidos en humedad que proporcionan un valor de conductividad hidráulica inferior al valor umbral de 1×10^{-7} cm/s. Para ello, la resistencia a la penetración de lodo rojo compactado (compactación Proctor estándar) fue determinada a diferentes valores de densidad seca y contenidos en agua. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 2.8.1. Como se puede observar, la

resistencia a la penetración es función de la densidad seca y del contenido en agua del lodo rojo compactado, presentando un valor máximo de 0,39 kN/cm^2 a un contenido en humedad próximo al óptimo Proctor, punto que se corresponde con su densidad seca máxima. Especialmente importante es la divergencia entre ambas curvas observada para contenidos en agua por encima del óptimo Proctor. Así, un incremento del 5% de humedad (del 28 al 35%) en esta parte de la curva va acompañada por un descenso brusco de la resistencia a la penetración hasta un valor prácticamente cero, sin embargo, el mismo incremento en el contenido en humedad solo supone un descenso en la densidad seca de 0,07 Mg/m^3 y un aumento de menos de un orden de magnitud en la conductividad hidráulica. Este comportamiento puede explicarse considerando el comportamiento de plasticidad del lodo rojo, con límite plástico 31 y límite líquido 38,5, lo que supone que a un contenido en humedad del 35% el lodo rojo se encuentra en estado plástico próximo a su límite líquido, por lo que la resistencia a la penetración es nula a este contenido en humedad. Esto supone la imposibilidad práctica de utilización de lodo rojo con contenidos en humedad elevados. Desde el punto de vista de la construcción este comportamiento es muy importante, puesto que el lodo rojo no es utilizable en aplicaciones de ingeniería geotécnica a estos contenidos en humedad. A escala de campo, este aspecto debe ser considerado seriamente para evitar problemas durante la etapa de construcción de la barrera.

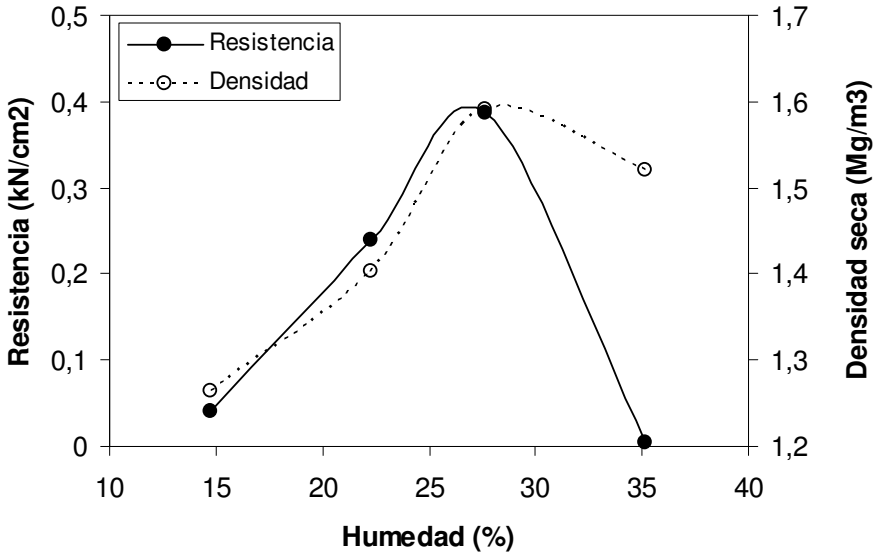


Figura 2.8.1 – Relación entre resistencia a la penetración, humedad y densidad seca de muestras de lodo rojo compactado (Proctor estándar).

2.9. Resistencia al corte.

Una barrera hidráulica no debe únicamente presentar una conductividad hidráulica baja, sino que además debe ser físicamente estable. La barrera debe presentar una resistencia al corte suficiente para resistir el deslizamiento en pendiente y presentar elasticidad suficiente como para prevenir la formación de grietas debido a procesos de hundimiento. Como ha sido expresado por Mitchell (1964): *"Quizás la razón más importante para compactar el suelo es aumentar su resistencia"*. En este estudio se midió la resistencia al corte del lodo rojo compactado. No fueron realizadas medidas de la capacidad de extensión del lodo rojo, aspecto éste que debe ser estudiado en el futuro para evaluar los efectos del hundimiento, quizás utilizando métodos de centrifugación como los que sugieren Jessberger y Stone (1991).

La resistencia al corte fue medida mediante ensayo de corte directo sin consolidación inicial y sin drenaje. Fueron preparados tres especimenes de lodo rojo compactados a un contenido en humedad del 30,0 ± 0,6 % utilizando la energía de compactación Proctor estándar. Los especimenes de lodo rojo utilizados por tanto se caracterizaron por una densidad seca casi máxima y por un contenido en humedad ligeramente superior al contenido en agua óptimo. Estas condiciones representan las combinaciones de humedad – densidad seca que se corresponden con una mínima conductividad hidráulica, aunque la resistencia al corte en el lado húmedo del óptimo es inferior a la resistencia seca máxima. Es un hecho documentado que la resistencia al corte sin drenaje de un material arcilloso compactado es sensible al contenido en humedad y al método de compactación, siendo máxima para porcentajes de humedad ligeramente inferiores al óptimo, aunque la pérdida de resistencia tras la humectación puede ser substancial (Oweis, 1993). La relación entre el esfuerzo cortante y la tensión normal fue aproximada linealmente con un $R^2 = 0,89$ (Tabla 2.9.1).

Tabla 2.9.1 – Parámetros de resistencia al corte de lodo rojo compactado. Ensayo de corte directo.

Prueba	ρ_d (Mg/m^3)	w (%)	σ_n (kg/cm^2)	τ (kg/cm^2)	R^2	φ (º)	c (kg/cm^2)
1	1,57	30,7	1,0	1,42	0,89	37,5	0,81
2	1,57	29,8	2,0	2,67			
3	1,56	29,6	3,0	2,96			

ρ_d = densidad seca; w = contenido en humedad; σ_n = tensión normal; τ = esfuerzo cortante; φ = ángulo de rozamiento interno y c = cohesión.

La figura 2.9.1 muestra la envolvente de Mohr – Coulomb obtenida del ensayo de corte directo para lodo rojo compactado. El ángulo de rozamiento interno (φ) obtenido fue de 37,5º y la cohesión (c) fue de 0,81 kg/cm^2. El ángulo de rozamiento interno obtenido para lodo rojo compactado fue ligeramente superior al que suelen presentar las arcillas compactadas, que generalmente presentan valores de este parámetro en el intervalo de 20 – 30 º (Mitchell, 1993).

En líneas generales, los lodos presentan elevados ángulos de fricción, debido a la angulosidad de las partículas. En la tabla 2.9.2 se muestran valores representativos de la cohesión y el ángulo de rozamiento en condiciones no drenadas para lodos de diversa procedencia (no compactados), incluyendo limos de bauxita. Como se puede observar, el lodo rojo compactado estudiado presenta valores del ángulo de rozamiento y de cohesión superiores a los obtenidos por Somogyi y Gray (1977) para limos de bauxita. Esta diferencia se debe probablemente al proceso de compactación experimentado por el lodo rojo en el presente estudio, pues ha sido demostrado que el ángulo de rozamiento interno varía con el índice de poros, aumentando éste a medida que se reduce el índice de poros (Rodríguez Ortiz, 1980). En otras palabras, a medida que el material está más suelto, se reduce el ángulo de rozamiento. Puesto que el proceso de compactación reduce el índice de poros del lodo rojo, es evidente que dicho proceso conllevará un aumento del ángulo de rozamiento y de la resistencia. En cuanto a los valores de cohesión, el lodo rojo compactado presenta valores de este parámetro similares a los observados para arcillas y mezclas de arcilla – arena susceptibles de ser utilizadas como barreras hidráulicas (Tabla 2.9.3.).

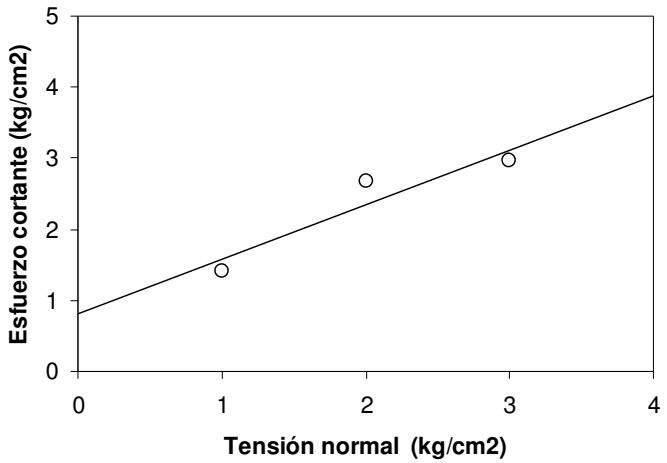


Figura 2.9.1 – Diagrama de Mohr-Coulomb para corte directo de lodo rojo compactado (Proctor estándar).

Tabla 2.9.2 – Valores de parámetros de resistencia al corte en condiciones no drenadas (esfuerzos totales) (reproducido de Cancela, 1990).

Tipo de residuo	Índice de poros inicial	Ángulo de rozamiento, φ(º)	Cohesión (lbs/pie^2)	Referencia
Lodos de carbón	0,5 – 0,8	16 – 24	600 – 1500	Wahler, 1973
Arenas de molibdeno	0,8	14	800	Sin publicar
Lodos de cobre	-	13 – 18	0 – 2000	Volpe, 1979
Arenas de cobre	0,7	19 – 20	700 – 900	Wahler, 1974
Limos de cobre	0,6	14	1300	Wahler, 1974
	0,9 – 1,3	14 – 24	0 – 400	Wahler, 1974
	1,1	14	0	Sin publicar
Limos de Pb – Zn	0,8 – 1,0	21	0	Sin publicar
Limos de oro	-	28	0	Blight y Steffen, 1979
Limos de bauxita	-	22	100	Somogyi y Gray, 1977

Tabla 2.9.3 – Parámetros de resistencia al corte (ensayo de corte directo) de arcilla, arena y mezclas arcilla – arena (Luczak – Wilamowska, 2002).

Suelo	Ángulo de rozamiento interno, φ (º) ± SD	Cohesión, *c* (kg/cm^2) ± SD
Arcilla marrón	6,2 ± 1,5	0,466 ± 0,075
Arcilla – arena 20%	6,7 ± 1,4	0,844 ± 0,072
Arcilla – arena 40%	17,5 ± 1,6	0,927 ± 0,088
Arcilla – arena 60%	19,5 ± 0,9	0,683 ± 0,050
Arcilla – arena 80%	33,5 ± 1,0	0,435 ± 0,068
Arena	39,2 ± 0,8	0

Los parámetros de resistencia la corte obtenidos presentan utilidad para evaluar la estabilidad en pendiente de la barrera de lodo rojo compactado, la cual se basa en la estimación de un margen de seguridad expresado en términos del factor de seguridad, *F*, que se define como el cociente entre el máximo esfuerzo cortante disponible por la masa de suelo para oponerse al deslizamiento (resistencia máxima) y el esfuerzo cortante que es necesario movilizar para equilibrar las acciones actuantes (Cancela, 1990). Para barreras de suelo compactado se recomienda un valor mínimo de *F* de 1,2. El factor de seguridad debe ser calculado específicamente dependiendo de la aplicación particular y de las condiciones de construcción (pendiente, características de los residuos y del suelo de cimentación, altura de la masa de residuos, etc.). Existen diversos métodos para el

cálculo de *F* que difieren en su complejidad, desde el más simple y rápido método de diagramas de Taylor hasta los más complejos método de rebanadas y método de Bishop, los cuales se describen en profundidad en Oweis (1993) y Smith y Smith (1998). En el diseño de una barrera de suelo compactado en pendiente, la primera aproximación es compactar el suelo utilizando los parámetros que generan la mínima conductividad hidráulica, es decir, sin considerar las propiedades de resistencia. Si para estas condiciones el factor de seguridad es inferior al valor crítico de 1,2, entonces es necesario mejorar las condiciones de resistencia con el mínimo detrimento de las condiciones hidráulicas del material.

En base al ángulo de rozamiento obtenido, el lodo rojo compactado debería poseer una resistencia adecuada para resistir roturas por corte derivadas del deslizamiento en pendientes como las que se pueden encontrar en vertederos modernos (pendientes típicas de 3:1 horizontal a vertical).

2.10. Ensayos de consolidación.

Las deformaciones excesivas y desiguales que pueden experimentar las barreras arcillosas de vertederos bajo el peso de los residuos y de las capas de aislamiento pueden resultar en la ruptura de su continuidad y la consiguiente pérdida de la estanqueidad y estabilidad del vertedero. La capacidad de deformación de los suelos minerales bajo cargas depende principalmente de su compresibilidad, es decir, la capacidad de desplazamiento respectivo de los elementos estructurales del sistema espacial de partículas de suelo (Luczak–Wilamowska, 2002). El asentamiento diferencial de la barrera basal de un vertedero puede dar lugar a la formación de grietas, aumentando el volumen de lixiviado que es capaz de atravesar la barrera. Sin embargo, el problema debería ser menor si la barrera está compactada, tiene un espesor suficiente, y está situada sobre una cimentación uniforme. El subsuelo puede experimentar algún asentamiento, pero no se esperan efectos adversos si el asentamiento es moderado y se distribuye de manera uniforme. Por el contrario, si el asentamiento del subsuelo es grande se pueden producir grietas por tensión en las pendientes laterales de la barrera (USEPA, 1988).

Las suspensiones de lodos dan origen a una estructura de suelo saturada, a la que puede aplicarse el principio de presiones efectivas de Terzaghi. Por la acción de las cargas aplicadas se inicia un proceso de consolidación caracterizado por la expulsión de agua y la compresión del esqueleto mineral. El ensayo de laboratorio utilizado para

medir este fenómeno es el de compresión en células edométricas. En líneas generales, los residuos son más compresibles que los suelos naturales de propiedades similares (Cancela, 1990).

La compresibilidad del lodo rojo compactado fue estudiada mediante ensayos edométricos, mediante el aumento progresivo del peso al que se sometió a un espécimen de lodo rojo compactado, midiéndose la altura de la muestra con el tiempo. Al igual que en el caso de los ensayos de resistencia al corte, el lodo rojo ensayado fue compactado a un porcentaje de humedad ligeramente superior al óptimo Proctor, utilizando la energía de compactación Proctor estándar.

Los resultados obtenidos en los diferentes escalones de carga a los que fue sometido el espécimen de lodo rojo compactado se muestran de forma gráfica (representación de Taylor y Merchant) en la figura 2.10.1. Las curvas de asentamiento frente al tiempo obtenidas muestran un marcado y rápido asentamiento inmediato para las diferentes cargas aplicadas, especialmente en las dos primeras etapas.

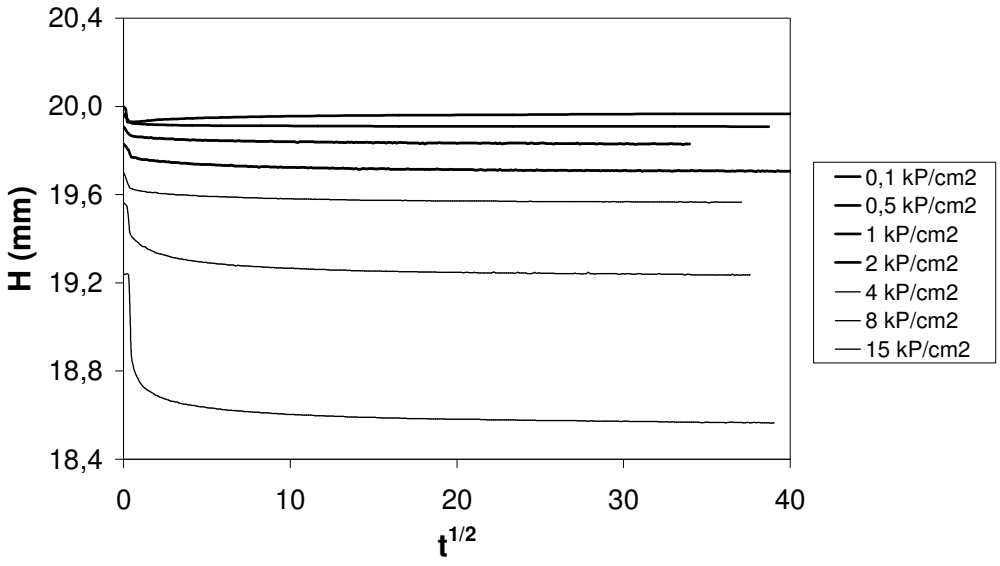


Figura 2.10.1 – Curvas de consolidación (método de Taylor y Merchant) para los diferentes escalones de carga aplicados en ensayo edométrico de lodo rojo compactado (Proctor estándar, w = 29%).

En la figura 2.10.2 se muestra la curva de consolidación o curva edométrica (e vs log *P*) obtenida para lodo rojo compactado. La forma de la curva es característica de los lodos, observándose la existencia de una presión de preconsolidación, lo que da lugar a una curva edométrica de material sobreconsolidado, probablemente consecuencia de la carga previa a la que fue sometido el lodo rojo durante la etapa de

compactación. Puesto que un suelo sobreconsolidado experimenta un asentamiento inferior que un suelo normalmente consolidado bajo la acción de un incremento de presión idéntico, la compactación del lodo rojo reduce el asentamiento bajo carga. La sobreconsolidación reduce la pendiente del tramo inicial de la curva edométrica. Cabe citar que los lodos mineros almacenados en balsas generalmente presentan este tipo de curvas edométricas, consecuencia de las fluctuaciones del agua de la balsa de almacenamiento (sequías, bombeos intensos o discontinuidad de las operaciones de explotación) y de la carga experimentada consecuencia del peso ejercido por las capas de residuos de cotas más altas (Cancela, 1990).

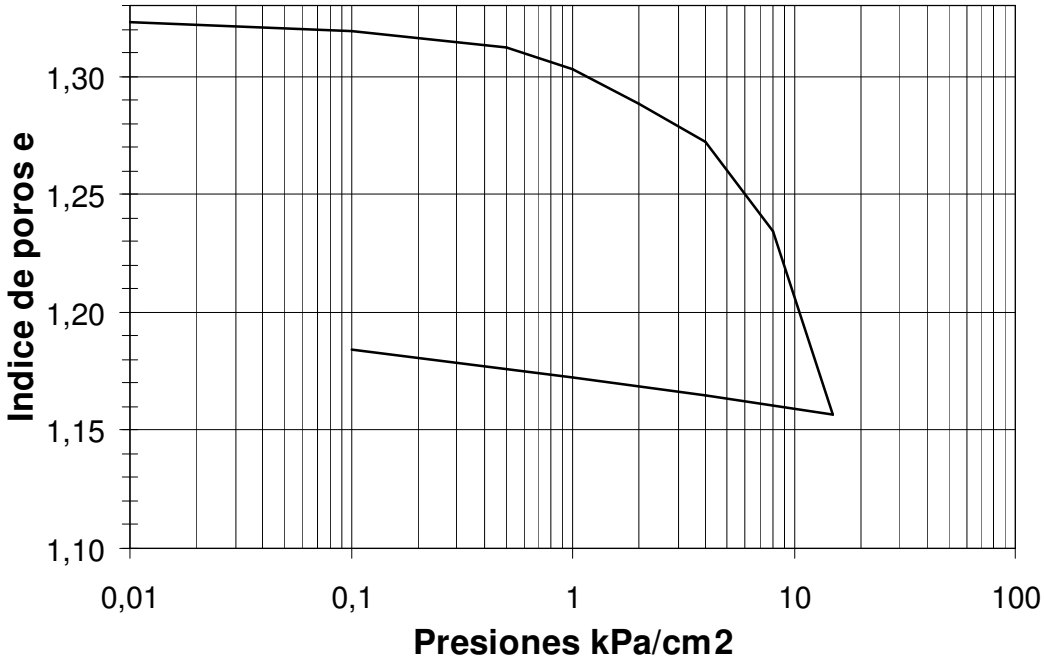


Figura 2.10.2 – Curva edométrica (e versus log *P*) para lodo rojo compactado (Proctor estándar, w = 29%)

El análisis de la curva edométrica nos permite obtener los parámetros de consolidación del lodo rojo compactado, cuyos valores se muestran en la tabla 2.10.1. Entre los parámetros determinados se encuentra el índice de compresión, C_c (Tabla 2.10.1). El índice de compresión es una constante y su valor es la pendiente de la rama de compresión noval de la curva edométrica en coordenadas semilogarítmicas (Cancela, 1990). Representa la deformabilidad unidimensional de un suelo. Los materiales con mayor C_c resultan más compresibles. Sobre el valor de este parámetro influyen notablemente dos factores: la granulometría de los residuos y la densidad inicial, a partir

de la cual se inicia el proceso de consolidación. Normalmente, el índice de compresión aumenta con el contenido en finos. Valores del índice de compresión inferiores a 0,2 son representativos de suelos de baja compresibilidad; valores comprendidos entre 0,2 y 0,4 son característicos de suelos de compresibilidad moderada a intermedia y un índice de compresión por encima de 0,4 indica elevada compresibilidad (Mitchell, 1993). El valor de C_c obtenido para el lodo rojo compactado fue de 0,202, lo que indica una compresibilidad moderada a baja. La tabla 2.10.2 presenta valores característicos del índice de compresión para diferentes tipos de residuos, incluyendo lodos rojos de bauxita. Como se puede observar, el valor obtenido para el lodo rojo estudiado es ligeramente inferior a los valores reportados por Somogyi y Gray (1977) y aproximadamente tres veces menor que el valor medio obtenido por Elias (1992) para lodo rojo producido en Australia Occidental. La gran variabilidad característica de las propiedades geotécnicas de los residuos mineros se ve reflejada también en el valor del índice de compresión, lo que refuerza la importancia de realizar ensayos específicos en cada caso. Como se muestra en la tabla 2.10.2 la variación en el valor de C_c es bastante grande incluso dentro de un mismo tipo de minería, aunque normalmente los valores de C_c para finos de baja plasticidad están comprendidos entre 0,20 y 0,30.

Tabla 2.10.2 – Índice de compresibilidad (C_c) para diferentes tipos de lodos de residuos (reproducido de Cancela, 1990)

Tipo de residuo	Índice de poros inicial e_0	Índice de compresibilidad C_c	Referencia
Lodos de hierro	1,37	0,19	Guerra, 1979
Lodos de cobre	1,3 – 1,5	0,20 – 0,27	Mittal y Morgenstern, 1976
Lodos de oro	1,7	0,35	Blight y Steffen, 1979
Lodos de Pb – Zn	0,7 – 1,2	0,10 – 0,25	Kealy *et al*., 1974
Lodos fosfáticos	20	3,0	Bromwell y Raden, 1979
Lodos de bauxita	1,6 – 1,8	0,26 – 0,38	Somogyi y Gray, 1977
Lodos de Pb – Zn	-	0,3	Mabes *et al*., 1976
Lodos de hierro	1,02	0,09	Guerra, 1973
Finos de hierro	1,24	0,260	Salas, 1964
Lodos de bauxita	-	0,4 – 0,8 (0,56)*	Elias, 1992
Lodos de bauxita	1,323	0,202	Este estudio

*Valor promedio

Han sido propuestas múltiples expresiones de tipo empírico para la determinación del índice de compresión, en función de la humedad natural, índice de

huecos inicial (e_0) y del límite líquido. En Cancela (1990) se puede encontrar una relación de estas expresiones, de entre las cuales únicamente las expresiones propuestas para arcillas remoldeadas (ecuación 2.10.1) y para todas las arcillas (ecuación 2.10.2.) ofrecen un valor de C_c próximo al valor determinado experimentalmente (C_c = 0,221 y C_c = 0,217, respectivamente).

$$C_c = 0{,}007\ (LL - 7) \qquad [2.10.1]$$

$$C_c = 0{,}156 e_0 + 0{,}0107 \qquad [2.10.2]$$

Durante el proceso de consolidación, al aumentar la presión se produce una reducción del volumen y, por tanto, la densidad seca y la humedad varían durante esta consolidación. Es interesante conocer la variación de la densidad, ya que a medida que avanza la consolidación del material, la densidad del suelo aumenta, haciéndose cada vez más denso y rígido. Este aumento de rigidez mejora la capacidad de soporte y por lo tanto aumenta su resistencia y el coeficiente de seguridad. La figura 2.10.3 muestra la envolvente de la curva de variación de la densidad seca con el esfuerzo vertical para el lodo rojo. Como se puede observar, la densidad seca del lodo rojo compactado aumenta de una manera casi lineal a medida que aumenta la presión vertical, sobre todo a partir de una presión vertical de 2 kPa/cm^2. Una variación similar de la densidad seca con la presión vertical fue observada por Cancela (1990) para residuos mineros limo-arcillosos.

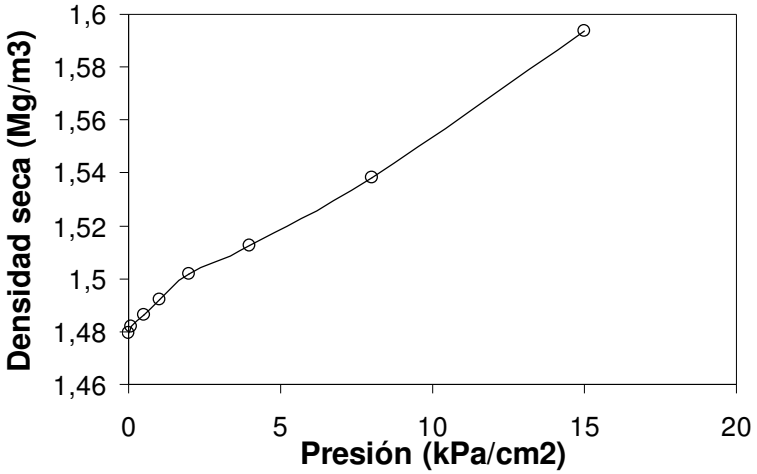


Figura 2.10.3 – Variación de la densidad seca con la presión vertical de consolidación para lodo rojo compactado (Proctor estándar, w = 29%).

El modulo edométrico (E_m) también representa la deformabilidad del material. Se define como la relación entre el incremento de tensiones efectivas y la deformación vertical unitaria asociada. La tabla 2.10.1 muestra los valores del módulo edométrico para lodo rojo compactado en función de la presión vertical. Este parámetro nos da una idea de la deformabilidad del material bajo la acción de cargas verticales y por tanto, de su rigidez (Cancela, 1990).

Una de las aplicaciones más importantes de los estudios de consolidación es la predicción de la velocidad de consolidación y el asentamiento total o final. La predicción de la velocidad a la que tendrá lugar el asentamiento generalmente utiliza la teoría de Terzaghi y ésta requiere la determinación del coeficiente de consolidación, C_v. Este parámetro mide la velocidad de expulsión de agua o de disipación de presión intersticial y puede ser calculado a partir de las curvas de asentamiento de los diferentes escalones de carga, utilizando la teoría de consolidación unidimensional de Terzaghi – Frölich. Por definición, el coeficiente de consolidación es la relación entre la permeabilidad vertical y la deformación del esqueleto mineral. Los valores obtenidos se resumen en la tabla 2.10.1. El valor obtenido es dependiente de la presión vertical aplicada. La dispersión de los puntos no permite definir una relación clara entre ambos parámetros, aunque Cancela (1990) observó una relación directa de C_v con la raíz cuadrada de la tensión vertical efectiva.

La tabla 2.10.3 presenta valores de C_v en diferentes tipos de residuos, incluyendo lodos rojos de bauxita, mientras que la tabla 2.10.4 presenta valores orientativos sobre el rango de variación de C_v con la granulometría de los materiales Los valores obtenidos para lodo rojo en este estudio (Tabla 2.10.1) se encuentran dentro del intervalo de valores obtenidos por Somogyi y Gray (1977) para lodo rojo. De manera general, los valores obtenidos se corresponden con los valores habituales de suelos limosos y fueron claramente superiores a los valores característicos de suelos en los que predomina la fracción arcilla. Esto puede explicarse considerando la forma de las partículas de los lodos, muy angulosas debido al machaqueo previo, lo que crea un gran número de microcanales que facilitan el flujo de agua, lo que lleva a comportarse al material como un material intermedio entre arenas con finos y lodos finos poco plásticos, aunque su granulometría se corresponda con un predominio de limos. De hecho, Cancela (1990) observó poca variación en el valor de C_v para lodos mineros, a pesar de las diferencias de plasticidad, granulometría y peso específico existentes entre ellos.

Tabla 2.10.3 – Valores típicos del coeficiente de consolidación (C_v) en diferentes tipos de residuos (reproducido de Cancela, 1990).

Tipo de residuo	C_v (cm^2/s)	Referencia
Arenas de cobre	$3{,}7 \times 10^{-3}$	Volpe (1979)
Lodos de cobre	$1{,}5 \times 10^{-1}$	Volpe (1979)
Lodos de cobre	$10^{-3} – 10^{-1}$	Mittal y Morgenstern (1976)
Arenas de molibdeno	10^{2}	Nelson et al. (1977)
Lodos de oro	$6{,}3 \times 10^{-2}$	Blight y Steffen (1979)
Lodos de Pb/Zn	$10^{2} – 10^{-2}$	Kealy et al. (1974)
Lodos de carbón	$3 \times 10^{-3} – 10^{-2}$	Wimpley (1972)
Lodos de bauxita	$10^{-3} – 5 \times 10^{-2}$	Somogyi y Gray (1977)
Lodos fosfáticos	2×10^{-4}	Bromwell y Raden (1979)
Lodos de hierro	$3{,}5 \times 10^{-3}$	Sales, 1964
Lodos de hierro	$4{,}0 \times 10^{-2}$	Guerra, 1973
Totales de hierro	$2{,}0 \times 10^{-3}$	Guerra, 1973
Caolín	$0{,}7 – 6 \times 10^{-2}$	-
Lodos rojos de bauxita	$1{,}6 \times 10^{-3} – 9{,}5 \times 10^{-3}$	Elias (1992)

Tabla 2.10.4 – Valores promedio del coeficiente de consolidación (C_v) en función de la granulometría (reproducido de Cancela, 1990).

Tipo de residuo	C_v (cm^2/s)
Arenas gruesas, ciclonadas, etc.	$10 – 10^{-1}$
Arenas con finos	$10^{-1} – 10^{-2}$
Lodos finos poco plásticos	$10^{-2} – 10^{-3}$
Lodos finos plásticos	$10^{-3} – 10^{-4}$

Para el caso del lodo rojo, en el presente estudio no se ha observado una relación definida entre C_v y el índice de poros. Aunque se han realizado estudios sobre la variación del coeficiente de consolidación con el índice de poros para diversos residuos mineros (Mittal y Morgenstern, 1976; Blight y Steffen, 1979; Keshian *et al*., 1977), los resultados obtenidos en ellos no indican la existencia de un clara relación, si bien parece ser cierto que cada residuo en particular exhibe una trayectoria similar, pero que no guarda ninguna relación con los demás.

El análisis de la rama de expansión de la curva edométrica permite la determinación del índice de hinchamiento C_s, que viene dado por la expresión (Mitchell, 1993):

$$C_s = -\frac{de}{d\log\sigma'} \qquad \text{(rama de expansión)} \qquad [2.10.3]$$

El índice de hinchamiento es inferior al índice de compresión (generalmente bastante inferior), consecuencia de la sustancial reordenación de partículas que tiene lugar durante la compresión y que no es reversible durante la etapa de expansión. Para el lodo rojo el C_s obtenido (Tabla 2.10.1) presentó un valor netamente inferior (~15 veces inferior) al valor de C_c. Los valores del índice de hinchamiento son generalmente inferiores a 0,1 para materiales no expansibles y superiores a 0,2 para materiales expansibles. El valor obtenido (C_s = 0,013) es del orden de los valores típicos referenciados para lodos y es netamente inferior a los valores característicos de los minerales de la arcilla, que pueden presentar valores tan altos como 3,60 en el caso de esmectitas (Mitchell, 1993).

Por otra parte, al estudiar el comportamiento de consolidación de una estructura es importante predecir la consolidación o asentamiento final o total. Para ello, y especialmente en el caso de materiales sobreconsolidados, se requiere la determinación del coeficiente de cambio de volumen, también denominado coeficiente de compresión volumétrica, m_v. Este parámetro representa la compresión de un suelo, por unidad de espesor original, debido a un incremento unitario en la presión. El coeficiente de compresión volumétrico fue calculado a partir de los datos de consolidación del ensayo edométrico aplicando la siguiente expresión:

$$m_v = \frac{\Delta e}{\Delta p}\left(\frac{1}{1+e_0}\right) \qquad [2.10.4]$$

El cociente $\Delta e/\Delta p$ se corresponde con la pendiente de la curva e vs p. Esta pendiente se denomina coeficiente de compresibilidad, a_v, y es una función del intervalo de presión. Por lo tanto, se deben calcular los valores específicos de m_v y a_v correspondientes para cada intervalo de presiones efectivas y el valor de m_v utilizado en las predicciones del asentamiento final se debe corresponder con el intervalo de presión esperado para el problema concreto a escala de campo. Los valores de m_v y a_v obtenidos para lodo rojo compactado y para los diferentes escalones de carga se muestran en la tabla 2.10.1. Una vez conocido el valor de m_v es fácil predecir el asentamiento total de una barrera de material arcilloso de espesor H, utilizando la expresión:

$$\text{Asentamiento total} = \Delta H = m_v \Delta p H_o \qquad [2.10.5]$$

El asentamiento total estimado para una presión aplicada de 15 kP/cm^2 fue del 7,5%.

Por último, los ensayos de consolidación aportan información muy importante sobre el comportamiento de permeabilidad, puesto que permiten la determinación indirecta del coeficiente de conductividad hidráulica aplicando la teoría unidimensional de Terzaghi. Los valores de conductividad hidráulica obtenidos de los ensayos de consolidación son especialmente adecuados en el caso de barreras de vertederos, pues el edómetro produce un estado de deformación unidimensional que reproduce más fielmente las condiciones experimentadas por una barrera basal de vertedero, por lo que este método es adecuado para investigar la influencia de la carga sobre la permeabilidad (Meggyes y Holzlöhner, 1995). El valor del coeficiente de conductividad hidráulica puede ser calculado a partir del valor del coeficiente de consolidación C_v, que caracteriza la permeabilidad en un régimen de incremento de carga, según la expresión:

$$C_v = \frac{K}{\gamma_w m_v} \qquad [2.10.6]$$

Donde *K* es el coeficiente de conductividad hidráulica, γ_w es el peso específico del agua (kN/m^3) y C_v y m_v son los coeficientes de consolidación y de compresibilidad volumétrica, respectivamente. Los valores del coeficiente de permeabilidad estimados a partir de la curva de consolidación se muestran en la tabla 2.10.1. Como se puede observar, los valores de *K* obtenidos fueron próximos a 10^{-7} cm/s y fueron similares a los valores determinados mediante el permeámetro de carga variable.

La representación gráfica de la relación entre el coeficiente de permeabilidad y el índice de poros se muestra en la figura 2.10.4. La aproximación lineal de la relación *K* – *e* permite la estimación de *K* correspondiente al valor mínimo de *e* por extrapolación lineal al índice de poros mínimo (calculado mediante el ensayo de compactación Proctor) (Luczak-Wilamowska, 2002). El valor de *K* estimado fue de 9 × 10^{-8} cm/s, valor que coincide con el valor de *K* determinado mediante permeámetro de carga variable. Los resultados obtenidos de *K* a partir de la curva de consolidación (Tabla 2.10.1) confirman los resultados obtenidos mediante permeámetro de carga variable. Además, otra importante conclusión es que los resultados obtenidos comprueban la validez de la aplicación de la teoría unidimensional de consolidación de

Terzaghi para el caso de residuos finos, como son los lodos rojos de bauxita, aspecto éste que no había sido elucidado en el trabajo desarrollado por Cancela (1990).

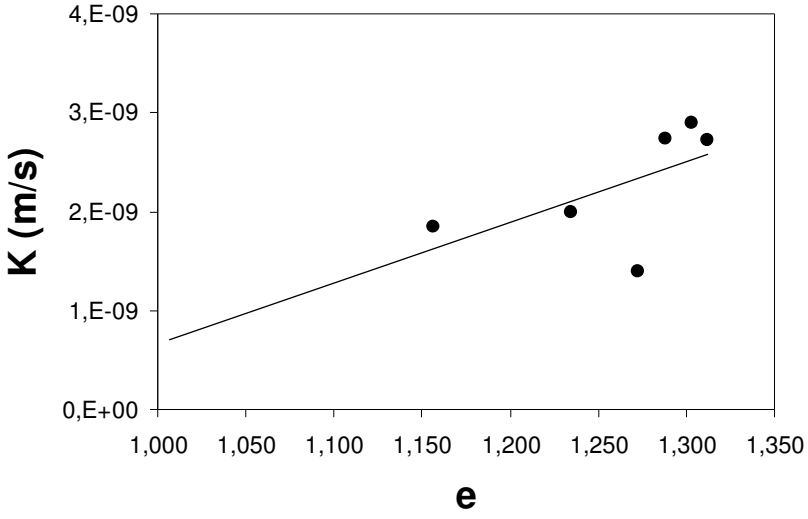


Figura 2.10.4 – Variación del coeficiente de conductividad hidráulica K con el índice de poros e (ensayo edométrico) para lodo rojo compactado (Proctor estándar, w = 29%)

Tabla 2.10.1 – Parámetros de consolidación obtenidos mediante ensayo edométrico de lodo rojo compactado (29% humedad, densidad seca = 1,55).

Peso (kg)	σ' (kP/cm^2)	Δσ' (kP/cm^2)	H (mm)	ΔH	e	t_{50} (min)	C_v (mm^2/min)	a_v	m_v (cm^2/kP)	E_m	K (10^{-9}) (m/s)	ρ_d (Mg/m^3)	C_c	C_s
0	0,01		20,000		1,323							1,480	0,202	0,013
0,25	0,1	0,1	19,966	-0,034	1,319			0,044	0,0189	52,94		1,482		
1,25	0,5	0,4	19,908	-0,058	1,312	0,09	225,01	0,017	0,0073	137,70	2,73	1,486		
2,5	1	0,5	19,829	-0,079	1,303	0,09	218,45	0,018	0,0079	126,00	2,90	1,492		
5	2	1,0	19,702	-0,127	1,288	0,08	256,54	0,015	0,0064	156,13	2,74	1,502		
10	4	2,0	19,565	-0,137	1,272	0,08	240,31	0,008	0,0035	287,62	1,40	1,512		
20	8	4,0	19,237	-0,328	1,234	0,07	285,19	0,010	0,0042	238,60	2,00	1,538		
37,5	15	7,0	18,566	-0,671	1,156	0,079	222,73	0,011	0,0050	200,68	1,85	1,594		
10	4	-11,0	18,638	0,072	1,165			0,001	0,0004	2836,47		1,588		
2,5	1	-3,0	18,704	0,066	1,172			0,003	0,0012	847,18		1,582		
0,25	0,1	-0,9	18,806	0,102	1,184			0,013	0,0061	165,04		1,573		

2.11. Estudio de la resistencia del lodo rojo a las condiciones ambientales extremas: efecto de la desecación y de la congelación en el comportamiento hidráulico del lodo rojo.

Las barreras hidráulicas utilizadas en sistemas de aislamiento de residuos pueden verse sometidas a condiciones ambientales extremas que pueden provocar la desecación o la congelación de la barrera, lo cual puede tener consecuencias importantes para la integridad de la barrera. Por ejemplo, Montgomery y Parsons (1990) encontraron que la desecación provocó la formación de una estructura fisurada en barreras arcillosas utilizadas como cubierta de vertedero en Wisconsin trascurridos solo tres años desde su instalación. Las grietas en la arcilla presentaban una profundidad de 0,75 – 1,0 m. Estos autores observaron que las grietas controlaban la conductividad hidráulica de la barrera de arcilla y que la conductividad hidráulica medida en el campo superaba en más de un orden de magnitud a los valores determinados en el laboratorio. En California, igualmente, se ha observado agrietamiento por desecación en barreras arcillosas utilizadas en cubiertas tras unos pocos meses de exposición. (Corser y Cranston, 1991).

Cuando las barreras de arcilla se ven sometidas a la congelación y descongelación ocurren cambios físicos y estructurales similares. Othman y Benson (1992) y Chamberlain *et al*. (1990) mostraron que las arcillas compactadas se agrietan por la congelación-descongelación, lo cual conlleva aumentos en la conductividad hidráulica de dos a tres órdenes de magnitud. Andersland y Al-Moussawi (1987) también mostraron que la contracción termal puede provocar el agrietamiento de las arcillas. Si ocurre un agrietamiento de este tipo, entonces una barrera hidráulica dejará de actuar como tal.

2.11.1. Efecto de la desecación.

Para evaluar el efecto de la desecación, una probeta de lodo rojo compactado (Humedad = 28,5%; densidad seca = 1,67 Mg/m^3) fue permeado inicialmente con agua destilada hasta que se alcanzaron condiciones estables de permeabilidad, tras lo cual el espécimen fue sometido a dos ciclos de humectación – secado (50 ºC), determinándose la conductividad hidráulica en cada uno de ellos. En la tabla 2.11.1 se muestran los valores de conductividad hidráulica obtenidos para los dos ciclos de humectación – secado. La conductividad hidráulica del lodo rojo compactado se ve afectada por la desecación, observándose un aumento en el valor del coeficiente de conductividad

hidráulica de aproximadamente un orden de magnitud tras dos ciclos de humectación secado. Aunque la inspección visual del espécimen de lodo rojo compactado no reveló la presencia de grietas de gran tamaño, sí se pudo observar la formación de grietas de pequeño tamaño. Estas grietas formadas durante el secado actúan como canales de flujo preferente, resultando en un aumento de la conductividad hidráulica. Más importante fue la contracción experimentada por el lodo rojo compactado en las proximidades de las paredes del molde del permeámetro, un efecto que puede trasladarse a escala de campo como la formación de grietas de tensión entre masas adyacentes de material contraído. Este efecto, visible a simple vista, fue minimizado en el laboratorio mediante la inyección de grasa de silicona entre las paredes del molde del permeámetro y el lodo rojo compactado. Aunque algunas grietas sellen consecuencia del hinchamiento, como se ha visto anteriormente el potencial de hinchamiento libre del lodo rojo es muy pequeño, por lo que las grietas formadas no cierran lo suficiente para impedir el flujo de agua.

Es importante subrayar que, en cualquier caso, el incremento observado en la conductividad hidráulica es muy inferior (menos de un orden de magnitud) que los observados para arcillas, para las cuales han sido observados incrementos de la conductividad hidráulica de hasta tres órdenes de magnitud (Benson y Othman, 1993). Este diferente comportamiento puede ser explicado considerando las diferencias mineralógicas existentes entre el lodo rojo y las arcillas, puesto que el fenómeno de formación de grietas se relaciona con la mineralogía de la arcilla. Ciertos minerales de la arcilla son mucho más susceptibles de experimentar contracción y formación de grietas, como la montmorillonita (bentonita), que puede experimentar una diferencia de volumen del 200% entre los estados hidratado y deshidratado. Por el contrario, el lodo rojo presenta una mineralogía dominada por óxidos, menos susceptibles de experimentar procesos de cambio de volumen.

Tabla 2.11.1 – Efecto de la desecación – humectación en la permeabilidad de lodo rojo compactado

Ciclo desecación – humectación	K (cm/s)	DE[(1)]	K_f/K_0
Inicial	$3{,}5 \times 10^{-7}$	$6{,}5 \times 10^{-8}$	
1º	$2{,}0 \times 10^{-6}$	$5{,}6 \times 10^{-8}$	5,7
2º	$1{,}2 \times 10^{-6}$	$1{,}7 \times 10^{-8}$	3,4

(1)Desviación estándar de al menos 5 medidas de K.

2.11.2. Efecto de la congelación-descongelación.

Un estudio similar al anterior fue realizado para evaluar el efecto de la congelación – descongelación. El número de ciclos congelación – descongelación experimentado por el espécimen de lodo rojo compactado (humedad = 28,3%; densidad seca = 1,66 Mg/m^3) fue también de dos. Los resultados obtenidos de conductividad hidráulica se muestran en la tabla 2.11.2. La conductividad hidráulica del lodo rojo compactado aumentó menos de un orden de magnitud tras dos ciclos de congelación – descongelación, representando un aumento de aproximadamente 4 veces el valor determinado antes de la congelación.

Cuando un suelo se congela, el agua libre en los poros y el agua adsorbida en las partículas del suelo cambian de fase a hielo. Durante este proceso, el agua experimenta una expansión de aproximadamente el 9% debido a la apertura de la red de su estructura cristalina hexagonal. Además, también puede producirse una redistribución de agua en el suelo como resultado de la succión desarrollada durante el crecimiento de los cristales de hielo. La expansión que ocurre durante el cambio de fase y la redistribución de agua puede ejercer presiones considerables sobre las partículas de suelo adyacentes. Como resultado las partículas se mueven, se reordenan y consolidan, formándose grietas llenas de hielo en la masa de suelo. Cuando el hielo se derrite, los poros y las grietas que estaban llenos de hielo se convierten en grandes huecos rellenos de agua. Si esos huecos son continuos a través del suelo, entonces la conductividad hidráulica puede aumentar sustancialmente. Información más detallada acerca de los procesos de congelación en barreras de arcilla compactada se pueden encontrar en Benson y Othman (1993). Aunque el lodo rojo compactado se ve afectado por la congelación – descongelación, presenta una mayor resistencia a este proceso que las arcillas compactadas, para las cuales han sido observados incrementos de hasta un factor de 220 en el valor de la conductividad hidráulica (Benson y Othman, 1993).

Tabla 2.11.2 – Efecto de la congelación – descongelación sobre la conductividad hidráulica de lodo rojo compactado

Muestra	Conductividad hidráulica K (cm/s)		Cociente
	Antes de la congelación – descongelación (K_0)	Tras dos ciclos de congelación – descongelación (K_f)	(K_f/K_0)
Lodo rojo	$3{,}4 \times 10^{-7}$	$1{,}4 \times 10^{-6}$	4,1

Los resultados obtenidos en este apartado muestran que la permeabilidad del lodo rojo compactado se ve moderadamente afectada por los ciclos desecación – humectación y congelación – descongelación, especialmente si se compara con los efectos descritos en la bibliografía para arcillas comúnmente utilizadas como integrantes de barreras de aislamiento. Además, la consolidación que puede experimentar la barrera de lodo rojo compactada como consecuencia del peso de los residuos depositados sobre ella dificulta la formación de grietas causadas por desecación y por formación de hielo (Benson y Othman, 1993). En cualquier caso, el aumento observado de la permeabilidad (especialmente en la retracción en las paredes de la pared del permeámetro) no debe ser despreciado, y la desecación del lodo rojo debe evitarse, especialmente para sistemas de cubierta construidos con lodo rojo, más expuestos a las condiciones ambientales, en cuyo supuesto el comportamiento observado de desecación – humectación en el lodo rojo representa una seria limitación. La desecación puede minimizarse de diversas formas: la capa de material compactado puede cubrirse temporalmente con una capa de plástico durante la construcción, teniendo cuidado de que el plástico no se caliente excesivamente y provoque el secado de la capa compactada, o también se puede humedecer periódicamente la capa de material compactado (Daniel, 1993). La capa compactada puede ser protegida de la degradación por congelación (en el supuesto de regiones muy frías) evitando las tareas de construcción en las estaciones frías o mediante la instalación temporal de una cubierta aislante (Daniel, 1993).

2.12. Permeación prolongada.

Aunque la composición química y mineralógica del lodo rojo sugiere una elevada estabilidad en disolución acuosa es importante comprobar si los valores de conductividad hidráulica mostrados por el lodo rojo compactado son estables o si por el contrario el lodo rojo experimenta procesos de degradación a medio – largo plazo que puedan comprometer la integridad de la barrera, traduciéndose en aumentos de la conductividad hidráulica.

Dos especímenes de lodo rojo compactado fueron permeados durante 90 días con agua destilada y la conductividad hidráulica fue medida en función del tiempo. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 2.12.1. Como se puede observar la conductividad hidráulica permaneció más o menos constante a un valor de aproximadamente 10^{-9} m/s para los dos especimenes ensayados durante los 90 días de

duración del ensayo. Las ligeras diferencias observadas entre los dos especimenes ensayados se deben a las diferencias existentes entre ellos en el contenido en humedad y en la densidad seca alcanzada al ser compactados mediante la energía de compactación Proctor estándar.

Aunque los resultados obtenidos sugieren una gran estabilidad del lodo rojo, tres meses de permeación no es un período suficiente para asegurar con total certeza que la barrera de lodo rojo compactado no experimentará alguna degradación con la consiguiente pérdida de efectividad. Para descartar totalmente esta posibilidad se requieren períodos de permeación más largos, incluso de varios años. En cualquier caso, los estudios de solubilidad en agua realizados en este trabajo demuestran una gran estabilidad del material, lo que unido a los resultados obtenidos para tres meses de permeación, sugiere una variabilidad mínima de la conductividad hidráulica del lodo rojo compactado. A este respecto, y considerando la utilidad práctica propuesta en este trabajo para el material, probablemente es especialmente importante estudiar el comportamiento de permeabilidad y solubilidad del material al enfrentarse a otros líquidos diferentes del agua, especialmente disoluciones ácidas y compuestos orgánicos, como los que se pueden encontrar en los residuos; ensayos que se engloban genéricamente bajo el término *ensayos de compatibilidad química*, cuyos resultados se presentan y se discuten en el apartado siguiente.

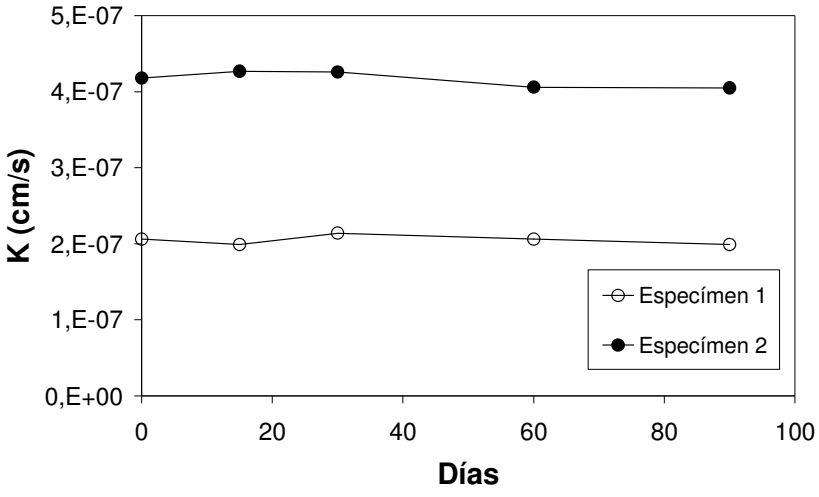


Figura 2.12.1 – Conductividad hidráulica del lodo rojo compactado (Proctor estándar) en función del tiempo (90 días de permeación).

3. Compatibilidad química del lodo rojo.

Las barreras arcillosas pueden verse atacadas por los residuos químicos o lixiviados que deben contener, especialmente en el caso de las barreras de sistemas de contención de residuos peligrosos. Los ensayos de compatibilidad química tienen como finalidad el estudiar las interacciones entre el material integrante de la barrera de aislamiento y los compuestos químicos contenidos en la unidad con los que puede reaccionar.

Los estudios de compatibilidad química generalmente comprenden tres aspectos a evaluar interrelacionados entre sí:

- Los cambios en la permeabilidad como consecuencia de la interacción del material arcilloso con los compuestos químicos contenidos en la unidad.
- La reactividad e integridad del material constituyente de la barrera, incluyendo procesos de disolución por cambio en las condiciones de pH y Eh.
- La compatibilidad del material con el medioambiente, es decir, si el material de aislamiento, como consecuencia de la reacción con los residuos, es susceptible de disolverse y liberar al medioambiente especies químicas que puedan suponer un riesgo por su toxicidad.

A lo largo de este apartado se presentan y discuten los resultados obtenidos en diferentes experimentos con la intención de responder esas tres cuestiones. En primer lugar se muestran los resultados de experimentos dirigidos a evaluar el efecto de diferentes líquidos sobre las propiedades geotécnicas índice del lodo rojo. Estos experimentos aportan información sobre la capacidad potencial de un líquido para causar efectos perjudiciales sobre el comportamiento hidráulico de un material. En segundo lugar, se presentan los resultados de ensayos de permeabilidad a escala de laboratorio de especímenes de lodo rojo compactado, permeados con diferentes líquidos susceptibles de producir daños sobre el comportamiento hidráulico. Ambos grupos de experimentos aportan información sobre el primer aspecto a considerar. Por último, y con la finalidad de responder a los dos últimos aspectos enumerados, se incide en los ensayos de solubilidad, debido, por un lado, a la ausencia de datos previos del comportamiento del material y por otro, en base a la capacidad potencial de neutralización de ácidos del lodo rojo, una propiedad útil desde el punto de vista de la inactivación de residuos tóxicos y que se relaciona con el comportamiento de permeabilidad del lodo rojo a las disoluciones ácidas. Además, se incluyen ensayos de

liberación de integrantes minoritarios del lodo rojo, que aún no afectando al valor de la permeabilidad de la barrera, son importantes desde el punto de vista de la compatibilidad con el medioambiente por su toxicidad, lo que puede ser decisivo a la hora de aceptar como válida una combinación lodo rojo-compuesto químico.

3.1. Ensayos índice.

En este apartado se evalúa la utilización de los ensayos índice para predecir la capacidad de un líquido para reaccionar con el lodo rojo de una manera significativamente diferente de la reacción del lodo rojo con el agua. El propósito de estos experimentos es proporcionar un método rápido, simple y económico para determinar combinaciones lodo rojo – líquido con potencial para degradar la integridad de una barrera de lodo rojo compactado. Los ensayos índice realizados fueron: límites de Atterberg (límite líquido, límite plástico e índice de plasticidad) y análisis de sedimentación. Los líquidos utilizados en este estudio incluyen metanol, ácido acético, heptano, tricloroetileno (TCE), cloruro de calcio y agua. Las propiedades físicas y químicas de estos líquidos se describen en la tabla 4.1 de la sección *Materiales y métodos*, y abarcan un amplio espectro de constante dieléctrica y densidad.

3.1.1. Límites de Atterberg.

Los resultados obtenidos para los límites de Atterberg para todas las combinaciones líquido – lodo rojo estudiadas se muestran en las tablas 3.1.1 y 3.1.2. La comparación de los valores de los límites obtenidos utilizando un líquido diferente al agua y aquellos obtenidos utilizando agua sirve como criterio inicial para clasificar el efecto de un líquido sobre el lodo rojo.

Los resultados obtenidos para las combinaciones lodo rojo/metanol no muestran un efecto apreciable de este fluido sobre los valores del LP y LL del lodo rojo para concentraciones inferiores al 80%. Para una concentración igual o superior a este valor se observó una disminución significativa en el valor del índice de plasticidad. El metanol en estado puro (100%) produjo un estado de plasticidad nula en el lodo rojo, de tal forma que la determinación del límite plástico no fue posible, formando el lodo rojo una masa granular con grietas evidentes y ausencia de plasticidad, imposible de rodar. Las alteraciones en los valores del límite líquido oscilaron entre el +2% y el –8% para concentraciones de metanol comprendidas entre el 20 y el 80%. La variación observada en el límite plástico estuvo comprendida entre el +5% y el +12% del valor obtenido en

agua pura para concentraciones de metanol comprendidas entre el 20 y el 80%. Sin embargo el metanol puro provocó una disminución de ~20% en el valor del límite líquido y destrucción de la plasticidad del material. En resumen, los resultados obtenidos sugieren una fuerte influencia del metanol en el comportamiento geotécnico del lodo rojo para concentraciones iguales o superiores al 80%, con efectos drásticos en el caso particular de interacción con el alcohol puro.

El comportamiento observado para las mezclas lodo rojo/ácido acético es más complejo. Los límites de Atterberg determinados para diferentes concentraciones de ácido acético mostraron pocos cambios para las diferentes concentraciones ensayadas, sin embargo se observó una reducción significativa en los valores del límite líquido y límite plástico al aumentar la concentración de 0% AcH (agua pura) al 20% AcH. La magnitud de esta disminución fue igual para ambos límites, por lo que el valor del índice de plasticidad no varió significativamente para este intervalo de concentraciones. Para concentraciones superiores al 20% AcH las variaciones observadas no fueron significativas entre sí, pero aunque los valores de ambos límites fueron diferentes a los obtenidos en agua. Cuando se comparan los resultados obtenidos para el índice de plasticidad se observa una reducción significativa de aproximadamente el 50% del valor en agua para concentraciones de ácido acético por encima del 40%, lo cual sugiere un efecto importante de este ácido sobre el comportamiento geotécnico del lodo rojo. El comportamiento más complejo observado para el ácido acético en comparación con el metanol probablemente se relaciona con procesos de disolución del material y dispersión de la fracción arcilla para bajas concentraciones de acético, los cuales son estudiados en profundidad más adelante. En cualquier caso las propiedades plásticas del lodo rojo no se vieron anuladas incluso en contacto con 100% ácido acético.

Los límites de Atterberg se vieron fuertemente afectados por el heptano y el TCE cuando se combinó el material con ambos compuestos en forma pura. Al mezclar lodo rojo con cualquiera de los dos compuestos en estado puro, éste adquirió una textura granular carente de plasticidad. Este comportamiento no permitió la determinación del límite plástico en ninguno de los dos casos. En cuanto al límite líquido, los resultados obtenidos fueron diferentes para ambos compuestos. En el caso del heptano puro, se observó una disminución de ~10%, aunque significativa, en el valor del límite líquido determinado en agua. Más contradictorio es el resultado obtenido para el TCE puro, que se tradujo en un incremento notorio de casi 30 puntos porcentuales de humedad en el valor del límite líquido. El mismo comportamiento de aumento en el valor del LL ha

sido observado para mezclas de caolinita e ilita y TCE puro por Bowders y Daniel (1987), quienes no fueron capaces de encontrar una explicación a dicho comportamiento. El autor tampoco puede ofrecer una explicación definitiva a este comportamiento observado para el lodo rojo, si bien probablemente se relaciona con diferencias en la viscosidad y densidad del fluido. Así, al corregir el valor del LL considerando la densidad del TCE puro, el valor del LL calculado fue del 46% (20 puntos menos), un valor que es próximo al contenido en humedad inicial del lodo rojo, lo cual sugiere una nula adhesión del lodo rojo/TCE a la cuchara de Casagrande, lo que produce el deslizamiento inmediato del material sobre la superficie de la cuchara. Esta ausencia de adhesión al dispositivo de determinación del límite líquido fue observada por Foreman y Daniel (1986) para mezclas de arcilla con líquidos orgánicos en estado puro. Por otra parte, los límites de Atterberg no experimentaron variación significativa al mezclar lodo rojo con heptano o TCE a sus respectivos límites de solubilidad en agua. Igualmente, la sustitución del agua por una disolución acuosa de $CaCl_2$ al 5% (p/v) no produjo variaciones significativas en el comportamiento plástico del lodo rojo.

Tabla 3.1.1 – Límites de Atterberg de lodo rojo mezclado con metanol o ácido acético a diferentes concentraciones. Letras diferentes en superíndice significan diferencias significativas entre valores medios (test LSD, diferencia mínima significativa) para $P < 0,05$

Concentración de líquido en agua (% en volumen)	Límites de Atterberg (%)	Metanol	Ácido acético
0	LL	37,7 (0,1)^{a}	37,7 (0,1)^{a}
	LP	30,1 (1,1)^{a}	30,1 (1,1)^{a}
	IP	7,6 (1,2)^{a}	7,6 (1,2)^{a}
20	LL	38,6 (0,1)^{a}	31,0 (0,4)^{b}
	LP	31,7 (0,6)^{a}	24,0 (0,9)^{b}
	IP	6,9 (0,7)^{a}	7,0 (0,5)^{a}
40	LL	38,0 (0,3)^{a}	31,2 (0,5)^{b}
	LP	32,9 (0,4)^{a}	24,9 (0,3)^{b}
	IP	5,1 (0,5)^{a}	6,3 (0,7)^{a}
60	LL	37,3 (0,7)^{a}	28,5 (0,4)^{c}
	LP	32,5 (1,1)^{a}	25,7 (0,8)^{b}
	IP	4,8 (0,9)^{a}	2,4 (0,0)^{b}
80	LL	34,8 (0,0)^{b}	32,3 (0,9)^{b}
	LP	33,6 (0,1)^{a}	29,1 (1,1)^{a}
	IP	1,1 (0,2)^{b}	3,2 (1,0)^{b}
100	LL	30,6 (0,3)^{b}	31,3 (0,9)^{b}
	LP	NP^{b}	27,6 (0,5)^{a,b}
	IP	NP^{b}	3,7 (1,0)^{a,b}

NP = no plástico. Los valores en paréntesis expresan la desviación estándar de la media de tres réplicas

Tabla 3.1.2 – Límites de Atterberg de lodo rojo mezclado con heptano, tricloroetileno (TCE) o cloruro de calcio. Letras diferentes en superíndice significan diferencias significativas entre valores medios (test LSD, diferencia mínima significativa) para $P < 0,05$. El superíndice a índica también ausencia de diferencias significativas con el valor obtenido para el agua (tabla 3.1.1)

Descripción	Límites de Atterberg	Heptano	TCE	$CaCl_2$
Puro	LL	33,9 (0,1)[b]	66,7 (1,9)[b]	
	LP	NP[b]	NP[b]	
	IP	NP[b]	NP[b]	
Límite de solubilidad[a]	LL	36,2 (0,2)[a]	36,3 (0,4)[a]	
	LP	32,0 (0,6)[a]	31,3 (0,3)[a]	
	IP	4,2 (0,4)[a]	5,0 (0,1)[a]	
5% (p/v)	LL			37,5 (0,2)[a]
	LP			30,3 (0,8)[a]
	IP			7,2 (1,0)[a]

[a]Límites de solubilidad: Heptano = 53 mg/l; TCE = 1100 mg/l.
NP = no plástico.
Los valores en paréntesis expresan la desviación estándar de la media de tres réplicas.

Los resultados obtenidos para los compuestos orgánicos ensayados se resumen en la tabla 3.1.3. Los resultados obtenidos coinciden con observaciones previas de diversos autores (Green *et al*., 1981; Fernández y Quigley, 1985; Bowders y Daniel, 1987) que establecen que los líquidos de baja constante dieléctrica son los más agresivos, ya que el espesor de la doble capa adyacente a las partículas es directamente proporcional a la constante dieléctrica del líquido. Por tanto, en presencia de líquidos de baja constante dieléctrica, la doble capa se contrae, las partículas se aproximan y pueden pasar a un estado floculado, lo que se traduce en un aumento de la conductividad hidráulica (Broderick y Daniel, 1990). Como se puede extraer de los resultados obtenidos para el lodo rojo, los compuestos neutros con una constante dieléctrica por encima de ~40 no alteran significativamente los límites de Atterberg. Un comportamiento similar frente a los mismos compuestos fue observado por Bowders y Daniel (1987) para arcillas. Las mezclas de lodo rojo con ácido acético exhibieron un comportamiento particular, probablemente causado por procesos de disolución y por modificaciones en las propiedades de carga superficial del lodo rojo.

El mismo mecanismo indicado anteriormente, mediante el cual un disolvente orgánico altera la integridad de una arcilla compactada, es responsable de los cambios observados en los límites de Atterberg; si el compuesto orgánico disminuye el espesor de la doble capa eléctrica, es de esperar que los límites de Atterberg experimenten

variación, y que la conductividad hidráulica de la barrera expuesta a ese compuesto aumente. Ahora bien, no se puede extraer una conclusión definitiva de compatibilidad química únicamente basada en los resultados obtenidos de los límites de Atterberg, así se debe comprobar la hipótesis propuesta de que si un compuesto no altera significativamente los límites de Atterberg de un material arcilloso, entonces el líquido no causará un aumento significativo en la conductividad hidráulica. La validez de esta hipótesis, planteada por Bowders y Daniel (1987) para arcillas puras, es evaluada en los apartados siguientes para el caso particular del lodo rojo.

Tabla 3.1.3 – Resumen de resultados de límites de Atterberg del lodo rojo para diferentes compuestos químicos representativos

Compuesto	Concentración en agua	Constante dieléctrica aproximada[a]	LL (%)	LP (%)	IP
Agua	-	80	37,7 (0,1)	30,1 (1,1)	7,6 (1,2)
Heptano	53 mg/l	80	36,2 (0,2)	32,0 (0,6)	4,2 (0,4)
TCE	1100 mg/l	80	36,3 (0,4)	31,3 (0,3)	5,0 (0,1)
Metanol	20%	71	38,6 (0,1)	31,7 (0,6)	6,9 (0,7)
AcH	20%	65	31,0 (0,4)	24,0 (0,9)	7,0 (0,5)
Metanol	40%	62	38,0 (0,3)	32,9 (0,4)	5,1 (0,5)
Metanol	60%	52	37,3 (0,7)	32,5 (1,1)	4,8 (0,9)
AcH	40%	51	31,2 (0,5)	24,9 (0,3)	6,3 (0,7)
Metanol	80%	43	34,8 (0,0)	33,6 (0,1)	1,1 (0,2)
AcH	60%	36	28,5 (0,4)	25,7 (0,8)	2,4 (0,0)
Metanol	100%	34	30,6 (0,3)	NP	NP
AcH	80%	21	32,3 (0,9)	29,1 (1,1)	3,2 (1,0)
AcH	100%	6	31,3 (0,9)	27,6 (0,5)	3,7 (1,0)
TCE	100%	3	66,7 (1,9)	NP	NP
Heptano	100%	2	33,9 (0,1)	NP	NP

LL = límite líquido; LP = límite plástico; IP = índice de plasticidad. Valores en paréntesis expresan la desviación estándar de la media de tres réplicas.
[a] Bowders y Daniel (1987).

3.1.2. Ensayos de sedimentación.

Los resultados obtenidos en los ensayos de sedimentación se muestran en la figura 4.1.2.1 (a–f). A modo de comparación también se incluyen los resultados de sedimentación en agua desionizada. Aunque el comportamiento de sedimentación fue diferente para los diferentes líquidos ensayados, existe una clara diferencia entre las disoluciones diluidas y las disoluciones más concentradas. En forma concentrada, los cuatro líquidos orgánicos provocaron la floculación y sedimentación rápida de las

partículas de lodo rojo, especialmente en el caso del reactivo en forma pura, donde se puede hablar de sedimentación rápida de las partículas en los primeros 15 minutos.

(i) Ensayos con metanol.

Los resultados de sedimentación en disoluciones de metanol se muestran en la figura 3.1.1b. En el caso del metanol, se puede diferenciar un comportamiento de sedimentación más rápido para concentraciones por encima del 40%. Para una concentración de metanol del 20% se observó una sedimentación inicial de las partículas de lodo rojo más rápida que en agua, aunque trascurridos los primeros 30 minutos el frente de floculación en metanol 20% avanzó muy lentamente, e incluso para tiempos superiores a ~100 min la sedimentación fue más lenta que en el caso de la suspensión de lodo rojo en agua desionizada. Para tiempos inferiores a 100 minutos el comportamiento fue el esperado, es decir, mayor velocidad de sedimentación a medida que aumenta la concentración de metanol. Las suspensiones de lodo rojo en 40% y 60% metanol mostraron este mismo comportamiento, pero el tiempo de sedimentación para el cual la turbidez de la suspensión de lodo rojo en metanol fue superior a la de la suspensión de lodo rojo en agua aumentó a ~150 y ~200 minutos para concentraciones de metanol del 40 y 60%, respectivamente. Cuando la concentración de metanol fue del 80% este comportamiento no fue observado y la concentración de metanol fue lo suficientemente alta como para inducir una sedimentación mayor que la de la suspensión en agua incluso para períodos de sedimentación de 8 horas, lo que indica procesos de floculación de la fracción arcilla del lodo rojo.

El comportamiento observado para concentraciones de metanol del 20 – 60% refleja la tendencia de las partículas más finas del lodo rojo (limo fino y arcilla) a mantenerse en suspensión durante largos períodos de tiempo. Es más, las diferencias establecidas para tiempos largos de sedimentación son más marcadas al comparar el comportamiento de las suspensiones en agua y en la concentración más baja de metanol (20%). Este comportamiento sugiere que el metanol es capaz de inducir la floculación rápida de las partículas de lodo rojo en una magnitud directamente proporcional a su concentración en disolución acuosa, y que esta capacidad de inducir la floculación se relaciona directamente con el tamaño de partícula, de tal forma que las partículas más finas se ven menos afectadas y permanecen en suspensión, indicador de un comportamiento dispersivo de la fracción arcilla.

Las causas por las cuales para concentraciones bajas e intermedias de metanol las partículas de lodo rojo permanecen en suspensión tras la floculación inicial rápida pueden ser múltiples y difíciles de elucidar, considerando la composición heterogénea del lodo rojo, aunque probablemente sean consecuencia de las diferentes características de las disoluciones ensayadas de metanol, tales como conductividad eléctrica, pH y su densidad y viscosidad. Los dos primeros parámetros determinan las propiedades eléctricas de las superficies del lodo rojo y, por tanto, ejercen una influencia directa sobre el comportamiento de floculación- dispersión de las partículas. A este respecto, en la tabla 3.1.4 se muestran los valores de pH y conductividad eléctrica de las suspensiones lodo rojo/metanol.

Tabla 3.1.4 – Valores de pH y conductividad eléctrica de suspensiones de lodo rojo en metanol de diferente concentración.

Concentración (% v/v)	pH	C.E. (mS/cm)
0	10,5	0,38
20	10,5	0,20
40	10,5	0,13
60	10,3	0,07
80	9,7	0,05

El pH no experimentó variaciones destacables para las diferentes concentraciones de metanol, mientras que la conductividad eléctrica experimentó una clara disminución con el aumento de la concentración del alcohol, consecuencia del menor momento dipolar de la molécula de metanol en comparación con la de agua, aunque las diferencias observadas no son suficientes como para alterar significativamente las propiedades eléctricas del lodo rojo y justificar el comportamiento de sedimentación observado. En cuanto a los dos últimos parámetros, es importante recordar que la ley de Stokes relaciona la velocidad de sedimentación de una partícula en un medio líquido con el diámetro de la partícula, el peso específico de la partícula y con la viscosidad y el peso específico del líquido, según la expresión (Mitchell, 1993):

$$v = \frac{\gamma_s - \gamma_L}{18\eta} D^2 \qquad [3.1.1]$$

Donde γ_s = peso específico de la partícula, γ_L = peso específico del líquido, η = viscosidad del líquido y D = diámetro de la partícula (esférica).

Según la expresión 3.1.1 la velocidad de sedimentación es directamente proporcional al cuadrado del diámetro de la partícula e inversamente proporcional a la densidad y viscosidad del líquido. En la tabla 3.1.5 se muestran los valores de viscosidad y densidad determinados experimentalmente para diferentes disoluciones de metanol en agua utilizadas en el ensayo de sedimentación.

Tabla 3.1.5 – Valores de densidad y viscosidad determinados experimentalmente para disoluciones metanol / agua en función de la concentración de metanol. A modo de referencia se incluye también el valor del agua desionizada

Líquido	Densidad, ρ (g/cm^3)	Viscosidad absoluta a 20 ºC , η (cp)	Constante dieléctrica[a]
Agua	0,998	0,904	80
Metanol 40%	0,948	1,609	62
Metanol 60%	0,904	1,493	52
Metanol 80%	0,862	1,146	43
Metanol 100%	0,790[a]	0,540[a]	34

[a]Bowders y Daniel (1987)

Como se puede observar, las disoluciones de metanol en agua presentan valores de viscosidad absoluta superiores a los de ambos reactivos por separado, y la viscosidad aumenta al disminuir la concentración de metanol. Como consecuencia, y de acuerdo con la ecuación de Stokes, la velocidad de sedimentación será inferior en el caso de disoluciones acuosas de metanol que en agua desionizada. Aunque el numerador de la ecuación de Stokes aumente ligeramente, como consecuencia de la menor densidad de las disoluciones de metanol en comparación con la del agua, este incremento no es suficiente para contrarrestar el fuerte aumento del denominador de la ecuación de Stokes como consecuencia del aumento de la viscosidad, lo que da lugar a una disminución de la velocidad de sedimentación, especialmente en el caso de las partículas de menor diámetro, cuya velocidad de sedimentación es de por sí inferior.

El comportamiento experimental observado es consistente con esta explicación, con las suspensiones de lodo rojo en disoluciones de baja concentración de metanol que permanecen en suspensión durante períodos prolongados.

Por otra parte, la velocidad de sedimentación es directamente proporcional al diámetro de partícula. Considerando la teoría de Gouy-Chapman, que establece una

relación inversamente proporcional entre el espesor de la doble capa eléctrica alrededor de una partícula cargada y la constante dieléctrica del medio líquido, la baja constante dieléctrica de las disoluciones de metanol presumiblemente produce una contracción de la doble capa difusa que rodea a las partículas de lodo rojo, lo que se traduce en la floculación de las mismas, de tal forma que las partículas más pequeñas forman agregados que se comportan como partículas de mayor diámetro (Bowders, 1985). Este efecto, que se contrapone al efecto de la viscosidad sobre la velocidad de sedimentación, es mayor cuanto menor es la constante dieléctrica del líquido, de tal forma que para las disoluciones de metanol de elevada concentración éste induce un estado floculado en el lodo rojo, predominando el aumento de diámetro en la ecuación de Stokes y por lo tanto la sedimentación sucede a mayor velocidad que en el caso del agua, a pesar de las diferencias en la viscosidad. En el caso de metanol puro, ambos efectos (menor viscosidad y agregación de partículas) contribuyen a la sedimentación más rápida del lodo rojo. Para las disoluciones de concentración de metanol más baja, la sedimentación inicial observada sería consecuencia del predominio del efecto de la constante dieléctrica para las partículas de mayor tamaño, mientras el comportamiento de las partículas de menor tamaño vendrá gobernada predominantemente por las diferencias en la viscosidad del líquido, retardando su sedimentación.

Un comportamiento similar fue observado por Bowders y Daniel (1987) para ilita – clorita, aunque estos autores restringieron sus observaciones a un período de 120 minutos y no tuvieron en cuenta las diferencias de viscosidad y densidad de los fluidos de sedimentación para explicar el comportamiento observado.

Los resultados obtenidos sugieren que el metanol no afecta de manera perjudicial en gran medida al lodo rojo cuando su concentración en agua es inferior al 40%, y restringen el intervalo de concentraciones de bajo efecto extraído de los ensayos de límites de Atterberg (concentración de metanol <80% v/v).

(ii) Ensayos con ácido acético.

Los resultados obtenidos con ácido acético se muestran en la figura 3.1.1c. En este caso se pueden diferenciar dos tipos de comportamiento, dependiendo de la concentración de ácido acético. Para concentraciones de ácido acético del 20 y 40% las suspensiones se caracterizaron por un claro comportamiento dispersivo, con una velocidad de sedimentación más lenta que la de la suspensión en agua desionizada. En el caso de la suspensión de lodo rojo en 40% acético, las partículas de lodo rojo

permanecieron en suspensión durante un tiempo mucho mayor que el tiempo final del experimento. Para concentraciones de ácido acético superiores al 40%, la velocidad de sedimentación aumentó con la concentración de acético y el comportamiento observado fue similar al observado para disoluciones de metanol con la misma concentración.

No ha sido posible encontrar una explicación definitiva a la estabilidad de las suspensiones de lodo rojo en 20 – 40% acético. Las razones pueden ser varias y complejas ya que, en primer lugar, es importante considerar la existencia de procesos de disolución de componentes del lodo rojo, como carbonatos, aluminosilicatos y óxidos amorfos o poco cristalizados, procesos que serán estudiados en detalle más adelante.

Como se puede observar en la tabla 3.1.6, el pH de la suspensión acética al 20% experimenta una disminución de aproximadamente 8 unidades con respecto al pH en agua, disminuyendo progresivamente con el aumento en la concentración de ácido hasta un pH final inferior a 1 en el caso de acético puro. Este cambio marcado en el pH de las suspensiones alterará significativamente la carga eléctrica superficial de las partículas de lodo rojo, que, como se ha visto anteriormente presenta predominantemente superficies de carga variable, por lo que éstas experimentarán un cambio de condiciones de carga, predominantemente negativa en el caso de la suspensión en agua pura a condiciones de carga predominantemente positiva en el caso de las disoluciones acéticas. Además, un pH muy bajo favorece la floculación de las partículas de arcilla como consecuencia de la interacción entre sus superficies cargadas negativamente y las cargas positivas de los óxidos anfóteros desarrolladas a pH ácido (Mitchell, 1993).

Tabla 3.1.6 – pH y conductividad eléctrica de las suspensiones lodo rojo – ácido acético estudiadas en los ensayos de sedimentación.

[AcH] (% v/v)	pH	C.E. (mS/cm)
0	10,7	0,47
20	3,0	5,45
40	2,7	3,90
60	2,3	2,16
80	1,7	2,05
100	<1	

Además de estos dos factores es importante considerar la densidad, viscosidad y constante dieléctrica de las disoluciones de ácido acético. La densidad y viscosidad de las disoluciones de ácido acético aumentan de 0,998 a 1,05 y de 1,02 a 1,28, respectivamente, a medida que la concentración de ácido acético aumenta de 0 a 100%.

En el caso de la disolución de menor concentración de ácido acético (20%) las diferencias en la viscosidad y densidad fueron de ~0,02 cp y casi nulas, respectivamente, con los valores del agua desionizada, lo que sugiere que el comportamiento de dispersión observado para esta disolución se debe a fenómenos asociados a los efectos combinados de fuerza iónica y pH de la suspensión. En el caso de las disoluciones más concentradas de ácido acético (≥60%), el aumento en la concentración de ácido conlleva una disminución de la constante dieléctrica de 80,1 a 6,2 al aumentar la concentración de ácido acético del 0 al 100%, lo que induce la floculación y sedimentación de las partículas por contracción de la doble capa difusa, al igual que en el caso del metanol.

Los resultados obtenidos sugieren un elevado grado de afectación, por floculación y disolución, de las propiedades geotécnicas del lodo rojo para concentraciones de ácido acético por encima del 40%. En la práctica, la presencia de concentraciones tan elevadas de ácido acético no es frecuente. Para concentraciones ≤40% el comportamiento observado fue de dispersión, lo que sugiere que no se producirán procesos de agrietamiento por contracción de la barrera de lodo rojo al interaccionar con disoluciones de ácido acético de baja concentración, aunque la posibilidad de disolución parcial del material exige el estudio del comportamiento de permeabilidad del lodo rojo frente a disoluciones de ácido acético.

(iii) Ensayos con n-heptano y tricloroetileno (TCE).

En las figuras 3.1.1 d y e se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de sedimentación de lodo rojo en n-heptano y tricloroetileno en forma pura y a sus respectivos límites de solubilidad en agua (53 mg/l y 1100 mg/l, respectivamente). Ambos productos no produjeron floculación de las partículas de lodo rojo cuando fueron ensayados a sus respectivos límites de solubilidad; únicamente para la disolución acuosa de TCE se observó un ligero aumento de la velocidad de sedimentación para el período <120 min. Por el contrario, ambos reactivos en forma pura indujeron una sedimentación casi inmediata de las partículas de lodo rojo, como consecuencia de su baja constante dieléctrica.

Estos resultados sugieren que las propiedades geotécnicas del lodo rojo no se verán afectadas cuando el material interacciona con disoluciones diluidas de compuestos orgánicos de baja constante dieléctrica, mientras que la exposición directa del material a estos compuestos orgánicos en forma pura provocará efectos drásticos sobre las

propiedades del material, con pérdida de sus propiedades plásticas y floculación de las partículas, lo que se traducirá en la formación de grietas y presumible aumento de la conductividad hidráulica.

(iv) Ensayos con $CaCl_2$.

Los resultados de sedimentación obtenidos con $CaCl_2$ 5% (p/v) se muestran en la figura 3.1.1 f. El $CaCl_2$ produjo un aumento moderado de la sedimentación de las partículas de lodo rojo a t >30 minutos. Las mayores diferencias con respecto al agua fueron observadas para t> 4 horas, lo que sugiere un mayor grado de afectación de la fracción arcilla del lodo rojo que las fracciones de mayor tamaño. De todas formas, el efecto del $CaCl_2$ fue inferior al producido por las disoluciones concentradas de fluidos orgánicos. En la disolución de $CaCl_2$, la presencia de iones Ca^{2+} en el líquido hace que, mediante intercambio iónico, el Ca^{2+} reemplace iones Na^{+} de los sitios de intercambio del lodo rojo, induciéndose la floculación de las partículas. La disminución del espesor de la doble capa eléctrica causada por el aumento en la concentración de electrolito también contribuye a este efecto (Hettiaratchi *et al*., 1998).

Los resultados cualitativos obtenidos se resumen en la tabla 3.1.7. La influencia de la constante dieléctrica es evidente: las disoluciones con constante dieléctrica superior a 60 – 70 no producen la floculación de las partículas del lodo rojo, mientras que las disoluciones con constante dieléctrica aproximada ≤60 inducen floculación de las partículas, y por tanto son susceptibles de alterar significativamente las propiedades del material, con la excepción de la suspensión en ácido acético al 40%, la cual exhibe un comportamiento dispersivo particular, a pesar de que su constante dieléctrica es de 51. Bowders y Daniel (1987) observaron un comportamiento similar para suspensiones de arcillas en los mismos reactivos, a pesar de las diferencias en la composición, mineralogía y granulometría existentes entre los materiales estudiados, lo que sugiere que la constante dieléctrica del medio líquido es un factor principal en el comportamiento de un material arcilloso expuesto a compuestos químicos orgánicos. Estos autores plantearon la hipótesis de que si un líquido orgánico no produce la floculación de las partículas en suspensión, éste no producirá una alteración en la fábrica del material compactado o un aumento en la conductividad hidráulica. En el caso de compuestos no neutros la solubilidad del material y las propiedades de carga superficial deben ser consideradas, además de la variación en la constante dieléctrica.

Tabla 3.1.7 – Resumen de los resultados de los ensayos de sedimentación para compuestos orgánicos.

Compuesto	Concentración en agua	Constante dieléctrica aproximada[a]	¿Las partículas de lodo rojo tienden a flocular?
Agua	-	80	No
Heptano	53 mg/l	80	No
TCE	1100 mg/l	80	No
Metanol	20%	71	No
AcH	20%	65	No
Metanol	40%	62	Si
Metanol	60%	52	Si
AcH	40%	51	No
Metanol	80%	43	Si
AcH	60%	36	Si
Metanol	100%	34	Si
AcH	80%	21	Si
AcH	100%	6	Si
TCE	100%	3	Si
Heptano	100%	2	Si

[a]Bowders y Daniel (1987)

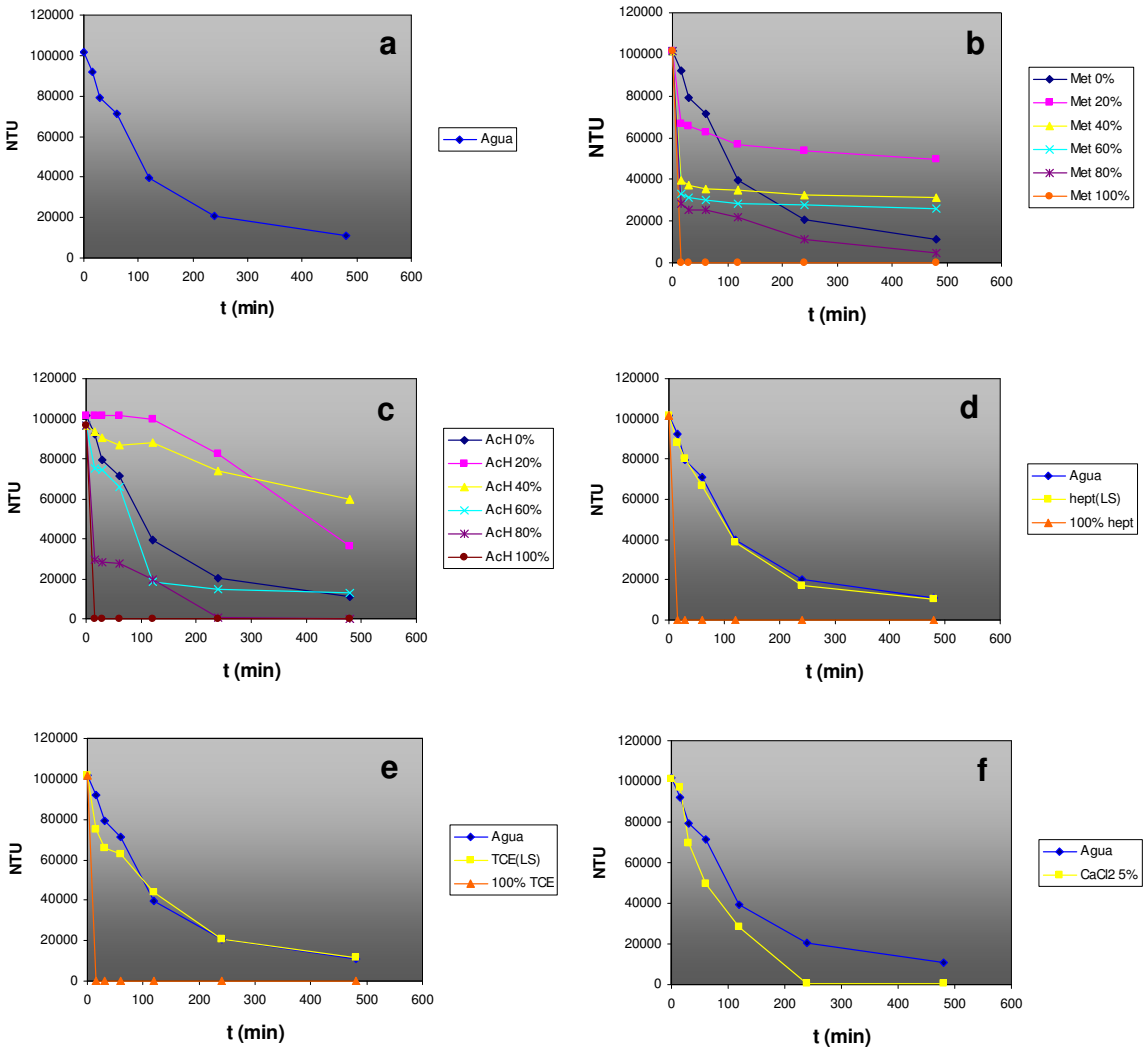


Figura 3.1.1 – Ensayos de sedimentación de lodo rojo en diferentes líquidos.

3.2. Ensayos de permeabilidad.

El coeficiente de permeabilidad es probablemente el parámetro de laboratorio más importante para predecir el movimiento de contaminantes a través de barreras arcillosas (Green *et al*., 1981). Es el parámetro definitivo a la hora de establecer si un material utilizado como barrera y un líquido determinado son compatibles. Se asume generalmente que si un líquido no ejerce efectos adversos sobre la permeabilidad (conductividad hidráulica) de la barrera de arcilla compactada, entonces ésta y el líquido son compatibles (Bowders *et al*., 1986).

Durante varios años ha sido puesto de manifiesto que la permeabilidad de los materiales arcillosos se puede ver alterada drásticamente por los compuestos químicos presentes en el líquido permeante. Los efectos potenciales de algunos fluidos orgánicos sobre la permeabilidad de las arcillas fueron identificados a principios de los años 40, cuando los experimentos de Macey mostraron que las velocidades de flujo en arcillas para algunos líquidos orgánicos eran varios órdenes de magnitud superiores a las velocidades de flujo para el agua (Macey, 1942). Desde entonces, numerosos investigadores han investigado los efectos de los fluidos orgánicos e inorgánicos sobre las arcillas con el objetivo de elucidar las causas de los cambios en la permeabilidad observados. Así, Green *et al*. (1981), Anderson (1982), Brown *et al*. (1983, 1984), Fernandez y Quigley (1985), Foreman y Daniel (1986), entre otros, han mostrado que los compuestos orgánicos concentrados pueden atacar a la arcilla compactada, destruyendo las características de barrera del material aislante. Muchos compuestos orgánicos tienden a contraer la doble capa difusa que rodea a las partículas de arcilla, provocando la floculación de las mismas y la contracción del suelo, lo cual conlleva la formación de grietas, denominadas grietas de sinéresis. Los compuestos orgánicos también pueden deshidratar los espacios interlaminares de las arcillas expansibles. La combinación de la floculación de las partículas, agrietamiento, disminución del espesor de la doble capa y la desecación conduce a aumentos drásticos en la conductividad hidráulica.

La permeación con líquidos inorgánicos también puede producir grandes aumentos en la conductividad hidráulica. Este aumento se debe en parte a los cambios en la valencia del catión y en la concentración electrolítica (Fireman, 1944; McNeal y Coleman, 1966; Mesri y Olson, 1971; Dunn y Mitchell, 1984). Evidentemente, los ácidos y las bases pueden atacar a los materiales arcillosos, provocando su disolución (Nasiatka *et al*., 1981).

Igualmente, los lixiviados de vertederos de residuos sólidos urbanos (RSU), que contienen elevadas cantidades de sólidos disueltos, pueden interaccionar con los minerales de la arcilla y provocar contracción en la barrera de arcilla compactada. La importancia de esta contracción, como mecanismo formador de grietas, depende de la magnitud de la misma, lo cual es una función de diversas variables del sistema, incluyendo el tipo y la cantidad de minerales de la arcilla y los cationes presentes en el sistema arcilla-lixiviado. Hettiaratchi *et al*. (1988) identificaron al Ca^{2+} como el componente de los lixiviados de RSU responsable en mayor medida de la contracción experimentada por barreras de arcillas compactadas.

Cuando se comparan los resultados de los ensayos de compatibilidad química, es importante entender los parámetros que están siendo medidos y calculados. El parámetro medido generalmente en los ensayos de compatibilidad es la permeabilidad, *K*, la cual viene definida por la ley de Darcy:

$$K = \frac{Q}{A\,i} \qquad [3.2.1]$$

Donde Q = velocidad de flujo (L^3/t); A = área de la sección de flujo (L^2) e i = gradiente hidráulico (sin dimensiones). K presenta por tanto unidades de longitud por unidad de tiempo. La densidad y la viscosidad del líquido permeante, así como la distribución de tamaños de poro influirá sobre el valor de K. Como se dijo anteriormente, el término conductividad hidráulica se refiere al valor de K cuando el líquido permeante es el agua.

Con el objeto de separar los efectos de las propiedades del líquido (viscosidad y densidad) de los efectos del medio (distribución de tamaños de poro), se debe utilizar un parámetro diferente, la *permeabilidad intrínseca*, *k*. La permeabilidad intrínseca es una propiedad del medio que depende de la forma, tamaño y continuidad de los espacios porosos y se define por la expresión:

$$k = K\frac{\mu}{\rho\, g} \qquad [3.2.2]$$

Donde ρ = densidad del fluido (M/L^3), μ = viscosidad cinemática del fluido (M/Lt) y g = aceleración de la gravedad (L/t^2).

La permeabilidad intrínseca es "una medida de la facilidad relativa con la cual un medio poroso puede trasmitir un líquido bajo un gradiente de potencial. Es una propiedad solamente del medio y es independiente de la naturaleza del líquido y del campo de fuerza que provoca el movimiento (Lohman, 1972).

En este apartado se presentan los resultados de permeabilidad realizados con especímenes de lodo rojo compactado que fueron sometidos a permeación con diferentes líquidos representativos de los diferentes compuestos (orgánicos e inorgánicos) que se pueden encontrar en la mayor parte de los vertederos de residuos industriales y urbanos. Además, se ha puesto especial énfasis en el análisis de los efluentes resultantes de la permeación, con la finalidad de evaluar la cesión de metales del lodo rojo al medio acuoso, especialmente en medio ácido. La combinación de ambos datos aporta información sobre los mecanismos responsables de las variaciones en la permeabilidad (en el caso de que éstas ocurran), permitiendo la toma de una decisión definitiva sobre la compatibilidad del lodo rojo con los diferentes líquidos. Los fluidos ensayados fueron, además de agua, metanol, ácido acético, n-heptano y tricloroetileno como líquidos orgánicos, y cloruro de calcio y agua de mar como fluidos inorgánicos. Los ensayos de conductividad hidráulica duraron entre 1 y 6 meses. La conductividad hidráulica fue medida en función de los volúmenes de poro. Un "volumen de poro" se define como el volumen de espacio poroso en un espécimen sometido a ensayo (Bowders y Daniel, 1987). En los efluentes se analizaron diversos parámetros (incluyendo pH, conductividad eléctrica y metales). En todos los casos los especímenes de lodo rojo fueron permeados en primer lugar con agua destilada, durante un período suficiente para establecer un valor basal de conductividad hidráulica, tras el cual el influente fue sustituido por el líquido correspondiente. Los ensayos fueron realizados a bajo valor de gradiente hidráulico (~12), sin presurizar el líquido influente, ya que algunos estudios han sugerido que la utilización de altos valores de gradiente hidráulico pueden alterar significativamente los resultados (Foreman y Daniel, 1986; USEPA, 1988).

3.2.1. Ensayos de permeabilidad con metanol.

Un espécimen de lodo rojo compactado (ρ_d = 1,61 Mg/m^3; w = 29%) fue permeado de manera secuencial con disoluciones de metanol en agua de concentración creciente de 0 a 80% (v/v) en metanol. La duración total del experimento fue de 3,5 meses, durante los cuales fueron permeados 12,5 volúmenes de poro de líquido

permeante. Los valores de conductividad hidráulica obtenidos para lodo rojo/metanol se resumen en la tabla 3.2.1., mientras que la figura 3.2.1 muestra la variación de la permeabilidad intrínseca con el tiempo.

Tabla 3.2.1 – Resultados de permeabilidad para lodo rojo permeado con varias concentraciones de metanol en agua.

Concentración de metanol (% v/v)	K_f (cm/s)	k_f (cm^2)	VP_f	*Tiempo* (días)	$(C/C_0)_f$	k_{met}/k_w
0	$2{,}0 \times 10^{-7}$	$2{,}0 \times 10^{-12}$	2,9	19		1,0
20	$1{,}4 \times 10^{-7}$	$2{,}5 \times 10^{-12}$	4,3	33	1,0	1,2
40	$1{,}5 \times 10^{-7}$	$2{,}7 \times 10^{-12}$	6,4	52	1,0	1,4
60	$1{,}1 \times 10^{-7}$	$2{,}0 \times 10^{-12}$	8,8	76	1,0	1,0
80	$1{,}4 \times 10^{-7}$	$2{,}2 \times 10^{-12}$	12,5	107	1,0	1,1

K_f = conductividad hidráulica final; k_f = permeabilidad intrínseca final; VP_f = número total de volúmenes de poro de flujo; $(C/C_0)_f$ = concentración de TOC normalizada del efluente; k_{met}/k_w = relación entre la permeabilidad intrínseca para metanol y agua.

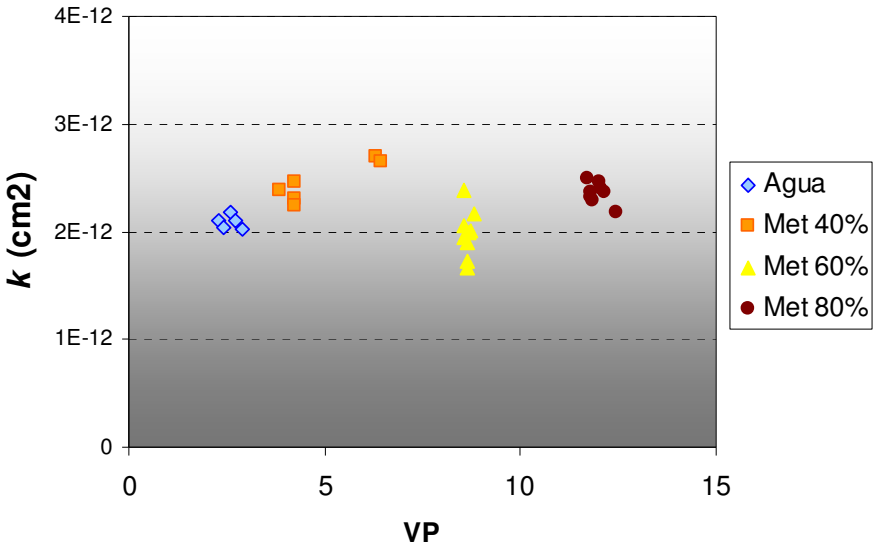


Figura 3.2.1 – Variación de la permeabilidad intrínseca *k* en función de los volúmenes de poro (VP) para lodo rojo compactado permeado con diferentes concentraciones de metanol.

Cuando se comparan los datos de conductividad hidráulica *K* al agua con los valores obtenidos para las disoluciones de agua/metanol se observa que la conductividad hidráulica al agua fue ligeramente superior a la conductividad hidráulica a las mezclas agua/metanol, una tendencia observada con anterioridad por Bowders y Daniel (1987) para especímenes de caolinita compactada y para el mismo intervalo de

concentración de metanol. Sin embargo, al comparar los valores de permeabilidad intrínseca *k* al agua y a diferentes concentraciones de metanol se observaron únicamente ligeras diferencias. Esto sugiere que la disminución observada en la conductividad hidráulica al aumentar la concentración de metanol se debe fundamentalmente a las diferencias en la densidad y viscosidad del influente, lo que subraya la importancia de utilizar la permeabilidad intrínseca para comparar la permeabilidad a diferentes líquidos.

Los resultados obtenidos sugieren una elevada resistencia del lodo rojo compactado frente al metanol. Incluso la permeación del lodo rojo con disoluciones de metanol con una concentración tan elevada como el 80% (v/v) metanol no se tradujo en un detrimento destacable de las propiedades hidráulicas del material. Un comportamiento similar fue observado por Bowders y Daniel (1987) para especímenes compactados de ilita-clorita permeados con disoluciones de metanol con concentraciones comprendidas entre el 20 y el 100% (v/v), utilizando dos tipos de permeámetros: pared flexible y molde rígido. Estos autores observaron aumentos significativos de la conductividad hidráulica únicamente para metanol puro, y en el caso de la utilización del permeámetro de pared flexible el aumento fue solo de 1,2 veces el valor determinado con agua, lo cual se explica por la contracción provocada por el metanol puro en la arcilla, que induce la formación de grietas y sobre todo la infiltración lateral por las paredes del molde del permeámetro de pared rígida (las células de pared rígida son representativas de un escenario desfavorable para una barrera arcillosa).

Bowders y Daniel (1987) concluyeron que la baja constante dieléctrica del metanol puro induce una contracción de la doble capa difusa y la floculación de las partículas, formando agregados, lo cual produce grietas y grandes poros en el material, lo que se traduce en grandes aumentos en la permeabilidad. Las disoluciones diluidas de metanol presentan una constante dieléctrica lo suficientemente alta como para no producir una contracción significativa de la doble capa difusa. El mismo comportamiento frente al metanol fue observado por Fernández y Quigley (1985) para suelos arcillosos naturales y por Foreman y Daniel (1986) para caolinita y arcillas naturales compactadas (ilitícas y esmectíticas).

La comparación del comportamiento observado para el lodo rojo permeado con disoluciones de metanol con los resultados obtenidos en los ensayos de propiedades índice (límites de Atterberg y ensayos de sedimentación) aporta información importante sobre el comportamiento del material. En el caso de los límites de Atterberg, se ha visto

que el metanol ejerce poca influencia para concentraciones inferiores al 80%, mientras que una concentración del 80% reduce significativamente el índice de plasticidad y el metanol puro destruye totalmente la plasticidad del lodo rojo. Los resultados obtenidos en los ensayos de permeabilidad están de acuerdo con dichas observaciones, excepto en que el metanol al 80% no produjo una alteración significativa de la permeabilidad.

En el caso de los ensayos de sedimentación, las divergencias con el comportamiento de permeabilidad fueron mayores, observándose un aumento en la velocidad de sedimentación de las partículas de lodo rojo para concentraciones de metanol por encima del 40%. Aunque la conductividad hidráulica no se vió afectada de manera adversa incluso para una concentración de metanol del 80%, el aumento en la velocidad de sedimentación observado para concentraciones inferiores indican que el metanol posee el potencial de afectar a la estructura del lodo rojo.

Este comportamiento diferente puede explicarse considerando las observaciones de Foreman y Daniel (1986) y Broderick y Daniel (1990), quienes demostraron que la resistencia a la alteración de la fábrica de un suelo como consecuencia de la exposición a compuestos orgánicos puede ser incrementada mecánicamente, por aumento de la energía de compactación o por la aplicación de una presión de confinamiento sobre el espécimen de suelo. La densificación de la masa de suelo produce una reorientación de las partículas y dificulta la formación de grietas de sinéresis. Las partículas del suelo son más resistentes a la alteración química cuando la masa de suelo se encuentra en una configuración más densa (Broderick y Daniel, 1990). Esto sugiere que la compactación del lodo rojo aumenta la resistencia del material frente al ataque químico por compuestos orgánicos de baja constante dieléctrica, impidiendo la reorientación y floculación de las partículas que preceden a la formación de grandes poros y grietas. Por ello, el lodo rojo compactado puede mantener su baja conductividad hidráulica y su baja permeabilidad intrínseca. Además, es de esperar que la resistencia del lodo rojo aumente al experimentar la acción de presiones verticales debidas a la carga de residuos sobre la barrera. Así, Broderick y Daniel (1990) observaron que una presión de compresión de 5 – 10 psi (34 – 69 kPa), que es equivalente a 2 – 4 m de una sobrecarga típica, produce la densificación de la masa de suelo y confiere a las arcillas una mayor resistencia al ataque por compuestos orgánicos. Es importante señalar que la situación estudiada en este trabajo (permeámetro de pared rígida) se corresponde con una presión vertical nula, lo que supone un escenario claramente desfavorable. Los resultados obtenidos son conservadores en el caso de utilizar la barrera de lodo rojo compactado en sistemas de

confinamiento de residuos sólidos, ya que en la práctica la barrera generalmente está sometida a alguna presión vertical debido al peso de los residuos sólidos y la cubierta de suelo.

3.2.2. Ensayos de permeabilidad con ácido acético.

Los ensayos de permeabilidad realizados con ácido acético comprendieron la permeación secuencial de dos especímenes de lodo rojo compactado, uno de ellos con agua y después con disoluciones acuosas de ácido acético en agua de concentración creciente e iguales a las utilizadas en los ensayos de propiedades índice (20%, 40%,...), y el otro permeado inicialmente con agua y después con una disolución acuosa de ácido acético a pH 4 y con una disolución acuosa de ácido acético en agua a pH 2. Las características de los especimenes permeados se muestran en la tabla 3.2.2.

Tabla 3.2.2 – Características de los especimenes de lodo rojo permeados con ácido acético.

Espécimen	ρ_d (Mg/m^3)	w	e	Líquido
A	1,68	28,9	1,1	AcH 20, 40 %
B	1,60	30,0	1,2	AcH pH 4; pH 2

ρ_d = densidad seca; w = humedad; e = índice de poros.

En el caso del espécimen A, la duración del experimento de permeación fue de aproximadamente un mes, mientras que en el caso del espécimen B la duración del experimento fue de 5,5 meses, durante los cuales fueron permeados aproximadamente 10 volúmenes de poro.

3.2.2.1. Ensayos de permeabilidad con disoluciones acuosas de ácido acético al 20 y 40% (v/v).

Los resultados de permeabilidad obtenidos para el espécimen A se resumen en la tabla 3.2.3. La permeación del lodo rojo con ácido acético al 20% (v/v) produjo una ligera disminución de la permeabilidad. El efluente obtenido presentaba un aspecto turbio de color rojizo, con presencia de sólidos en suspensión. Cuando la concentración de ácido acético del influente fue incrementada hasta el 40% (v/v) el flujo se hizo errático, llegando a ser prácticamente nulo en muy poco tiempo, con presencia de gas en el tubo del efluente. Tras dos meses de exposición del espécimen a la disolución de acético, el flujo no aumentó, a pesar de multiplicarse por tres el gradiente hidráulico (hasta ~30). De manera similar, Broderick y Daniel (1990) observaron una disminución

brusca de la permeabilidad al permear suelos arcillosos con ácido acético. Estos autores atribuyeron la disminución de la conductividad hidráulica observada a la producción de gas CO_2 y precipitación de materia sólida a medida que al ácido permeado es tamponado por la disolución del suelo. Sin embargo, estos autores también subrayan que dado tiempo y flujo suficiente, es de esperar un aumento en la conductividad hidráulica. En el caso del lodo rojo, la presencia de cantidades notables de carbonatos en su composición hacen factible un fenómeno similar al descrito por Broderick y Daniel (1990), reforzado por la presencia de gas observada en el efluente. Los carbonatos del lodo rojo al reaccionar con el ácido acético generan CO_2, reduciendo la permeabilidad del sistema. Por otra parte, la presencia de turbidez en el líquido efluente y el comportamiento dispersivo observado en los ensayos de sedimentación para concentraciones de ácido acético del 20 y 40% sugieren que este comportamiento dispersivo puede haber contribuido a la disminución de la permeabilidad.

Tabla 3.2.3 – Resultados de permeabilidad para lodo rojo permeado con varias concentraciones de ácido acético (AcH) en agua.

Concentración de AcH (% v/v)	K_f (cm/s)	k_f (cm^2)	VP_f	*Tiempo* (días)	$(C/C_0)_f$	k_{AcH}/k_w
0	$9{,}5 \times 10^{-8}$	$9{,}7 \times 10^{-13}$	1,3	18		1,0
20	$8{,}0 \times 10^{-8}$	$8{,}0 \times 10^{-13}$	2,1	35	0,9	0,8
40	~0	~0	~0			

K_f = conductividad hidráulica final; k_f = permeabilidad intrínseca final; VP_f = número total de volúmenes de poro de flujo; $(C/C_0)_f$ = concentración de TOC normalizada del efluente; k_{AcH}/k_w = relación entre la permeabilidad intrínseca para ácido acético y agua.

Con la finalidad de evaluar si la exposición del espécimen de lodo rojo al ácido acético produjo daños irreversibles sobre las propiedades hidráulicas del material, el espécimen fue desmontado e inspeccionado visualmente. La superficie del espécimen presentaba un aspecto ligeramente granular, con presencia de grietas de pequeño tamaño, especialmente en los bordes. El espécimen fue secado durante un mes; tras este período la presencia de grietas y cristales en la superficie se hizo evidente. El espécimen fue montado de nuevo en el permeámetro de pared rígida y permeado con agua destilada. Este experimento supone una combinación de efectos extremos a los que se puede ver sometida la barrera de lodo rojo. Tras un período de saturación de aproximadamente una semana se determinó la conductividad hidráulica del espécimen. La conductividad hidráulica del lodo rojo experimentó un aumento hasta un valor de

$6{,}2\times10^{-6}$ cm/s, lo que supone un aumento de más de un orden de magnitud en la conductividad hidráulica. Tras este segundo ciclo de permeación, el espécimen de lodo rojo fue secado e inspeccionado. La estructura del espécimen era granular y frágil, colapsando tras el secado y disgregándose completamente.

Por otra parte, el análisis de los efluentes del espécimen de lodo rojo parece confirmar la existencia de procesos de dispersión y pérdida de estructura consecuencia de la exposición al ácido acético al 40%, puesto que las concentraciones de metales se correlacionan estrechamente con un aumento en la cantidad de sólidos en suspensión en el efluente que se produce al percolar agua inmediatamente después del período de exposición al ácido acético al 40% y tras el período de secado (Tabla 3.2.4). El pH del efluente experimentó una disminución progresiva, para finalmente aumentar tras recircular agua por el espécimen de lodo rojo. Esta disminución del pH se vio acompañada por un aumento de las concentraciones de Si y Al en el efluente, y en menor medida de Fe, lo que sugiere la disolución de aluminosilicatos del DSP del lodo rojo, qué son solubles en medio ácido. El comportamiento observado tras la exposición del lodo rojo al ácido acético al 40%, y los resultados obtenidos en los ensayos de sedimentación, sugieren que las disoluciones de ácido acético con concentraciones ≥40% presentan capacidad potencial para afectar de manera perjudicial a la barrera de lodo rojo compactado.

Tabla 3.2.4 – Características del efluente del espécimen de lodo rojo compactado permeado con ácido acético al 40% (v/v).

t (días)	Líquido	pH	C.E. (mS/cm)	S.S. (mg/l)	Si (mg/l)	Al (mg/l)	Fe (µg/l)	Cr (µg/l)
5	Agua	9,9	9,9	29,8	1,8	5,6	110	3970
12	Agua	9,9	6,0	8,0	1,2	6,9	100	20
65	AcH 20%	8,5		3,2	4,4	<1,1	130	20
69	AcH 40%	8,3		3,1	5,5	<1,1	290	130
112	Agua[a]	7,6	10,7	26,8	24,0	64,4	280	150
113	Agua	8,4	1,9	2,6	1,6	<1,1	90	ND
114	Agua	8,7	0,6	2,6	1,3	<1,1	80	ND

[a]Permeación con agua destilada tras el período de secado. ND (Cr) = <18 µg/l.

3.2.2.2. Ensayos con disoluciones acuosas de ácido acético a pH 4 y pH 2.

Considerando las dificultades experimentales encontradas para realizar una evaluación adecuada de la permeabilidad cuando se emplean concentraciones elevadas de ácido acético, fueron llevados a cabo ensayos de permeabilidad secuencial con

disoluciones diluidas de ácido acético (con concentraciones del orden de las encontradas en los efluentes de vertederos) de concentración creciente, percolando inicialmente una disolución acuosa de ácido acético a pH 4 seguida de la permeación con una disolución acuosa de ácido acético a pH 2. Con este protocolo se evitaron los problemas derivados de la formación de gas y se obtuvo un flujo estable para las disoluciones ensayadas, lo que permitió una adecuada determinación de la conductividad hidráulica. Los resultados obtenidos para la permeación secuencial de lodo rojo compactado con disoluciones de ácido acético a pH 4 y pH 2 se resumen en la tabla 3.2.5., mientras que la figura 3.2.2 muestra la evolución de la permeabilidad intrínseca en función de los volúmenes de poro de líquido permeado.

Tabla 3.2.5 – Resultados de permeabilidad para lodo rojo permeado con disoluciones acuosas de ácido acético a pH 4 y pH 2.

Líquido permeado	K_f (cm/s)	k_f (cm^2)	VP_f	*Tiempo* (días)	$(C/C_0)_f$	k_{AcH}/k_w
H_2O	$1{,}4 \times 10^{-7}$	$1{,}4 \times 10^{-12}$	2,1	23		1,0
AcH pH 4	$1{,}4 \times 10^{-7}$	$1{,}3 \times 10^{-12}$	3,1	30	1,0	0,9
AcH pH 2	$8{,}4 \times 10^{-8}$	$7{,}9 \times 10^{-13}$	8,2	103	1,0	0,5
H_2O	$1{,}1 \times 10^{-7}$	$1{,}1 \times 10^{-12}$	9,4	162		0,8

K_f = conductividad hidráulica final; k_f = permeabilidad intrínseca final; VP_f = número total de volúmenes de poro de flujo; $(C/C_0)_f$ = concentración de TOC normalizada del efluente; k_{AcH}/k_w = relación entre la permeabilidad intrínseca para ácido acético y agua.

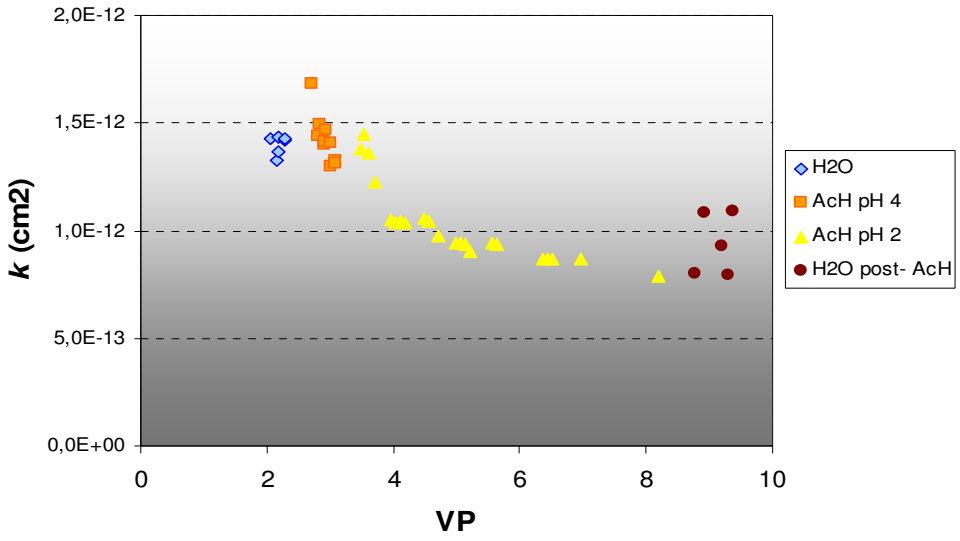


Figura 3.2.2 – Permeabilidad intrínseca *k* en función de los volúmenes de poro (VP) para lodo rojo compactado permeado con disoluciones acuosas de AcH

Como se puede observar, la permeación de la disolución de ácido acético a pH 4 solo produjo ligeras variaciones en la permeabilidad del lodo rojo tras el paso de ~3 volúmenes de poro de líquido. La introducción de la disolución de ácido acético a pH 2 provocó la disminución progresiva de la permeabilidad intrínseca del lodo rojo hasta alcanzar un valor final de ~8 × 10^{-13} cm^2 tras el paso de ~8 volúmenes de poro de líquido, lo que supone una reducción de aproximadamente el 50% respecto al valor inicial de permeabilidad al agua del lodo rojo compactado. Tras la percolación de la disolución acética a pH 2, el espécimen de lodo rojo fue permeado de nuevo con agua destilada, observándose un aumento de la conductividad hidráulica, aunque no se alcanzaron los valores iniciales.

Un comportamiento similar al del lodo rojo fue observado por Bowders y Daniel (1987) al permear disoluciones de ácido acético a través de especímenes de caolinita e ilita-clorita compactadas. Estos autores atribuyeron la disminución observada en la permeabilidad a la disolución de alguno de los constituyentes del suelo seguido de la reprecipitación de esos constituyentes a lo largo del espécimen, lo que provoca la obstrucción de los espacios porosos del suelo, resultado en una disminución de la permeabilidad. Igualmente, Peterson y Gee (1985), en un estudio exhaustivo a largo plazo, propusieron un mecanismo similar para explicar la reducción observada en la permeabilidad de arcillas a disoluciones ácidas generadas en la extracción de uranio, durante largos períodos de permeación (~3 años), durante los cuales fueron permeados más de 30 volúmenes de poro de disolución ácida de pH~2. Estos autores concluyeron que la disminución de la permeabilidad de una barrera de arcilla compactada al ser expuesta a disoluciones ácidas se debe a diversas reacciones, como la precipitación química, la dispersión de partículas y la subsiguiente obstrucción de los poros. Estos procesos se traducen en un aumento en la estabilidad general de los materiales de la barrera. Teniendo presentes las diferencias de composición y mineralogía existentes entre el lodo rojo y las arcillas ensayadas en esos estudios, es posible que los mecanismos responsables de la disminución observada en la permeabilidad sean similares. El análisis de los efluentes del espécimen permeado aporta información al respecto.

Análisis de los efluentes

En primer lugar, es importante señalar que los datos presentados en este apartado deben ser considerados también desde la perspectiva de la potencial movilización de

compuestos metálicos presentes en el lodo rojo (y no sólo desde el punto de vista del comportamiento hidráulico del sistema), los cuales pueden ver incrementada su movilidad en medio ácido. Este aspecto presenta especial importancia y puede llegar a ser, en algunos casos, causa excluyente de la reutilización de un residuo. Frecuentemente, esta evaluación se basa enteramente en el ensayo de lixiviación TCLP u otro método extractivo similar. A este respecto, los datos obtenidos en los experimentos de permeación aportan información importante sobre la seguridad de reutilización del residuo.

Los resultados de los análisis de los efluentes obtenidos se muestran en la tabla 3.2.6 en función de los volúmenes de poro percolados. El efluente presentó inicialmente un color turbio rojizo, debido a la presencia de partículas de lodo rojo, pero rápidamente (tras el paso de de ~1 volumen de poro) se fue clarificando con el paso de líquido, lo que sugiere que el lodo rojo compactado no presenta problemas de estabilidad física en agua. Evidentemente, la presencia de partículas en suspensión en el lixiviado no es deseable, si bien la instalación de un sistema de filtrado en la unidad, por ejemplo de filtros de arena, debería eliminar fácilmente la presencia estos sólidos arrastrados inicialmente.

Tras la introducción de la disolución de ácido acético a pH 4, la concentración de sólidos en suspensión aumentó, lo que sugiere la existencia de procesos de dispersión, para luego disminuir progresivamente al percolar la disolución de acético a pH 2. Este comportamiento concuerda con el comportamiento de dispersión observado en los ensayos de sedimentación de suspensiones de lodo rojo en disoluciones diluidas de ácido acético. La percolación final de agua no se tradujo en un aumento de la concentración de sólidos en suspensión, lo que sugiere que la estructura del espécimen de lodo rojo permaneció estable tras el paso de las disoluciones ácidas. La conductividad eléctrica también experimentó una disminución considerable desde los elevados valores determinados inicialmente, como consecuencia del lavado del material, que en su estado inicial se caracteriza por la elevada presencia de sales solubles en su composición. Tras esta reducción inicial, la conductividad eléctrica experimentó un aumento progresivo al percolar las disoluciones de ácido acético, sobre todo al introducir la disolución acética a pH 2, para finalmente disminuir de nuevo al percolar agua a través del lodo rojo. Este comportamiento puede explicarse considerando la reacción del ácido con el lodo rojo, que es neutralizado por éste a consecuencia de la disolución parcial de sus componentes, principalmente álcalis residuales. Esta

disolución aumenta el contenido salino de los efluentes, y por tanto de la conductividad eléctrica.

El perfil observado para el pH también sugiere la existencia de estos procesos. Como se puede observar en la tabla 3.2.6, el pH del efluente experimentó una disminución progresiva al percolar ácido acético a pH 2 través del lodo rojo, mientras que los efluentes obtenidos al percolar acético a pH 4 no experimentaron disminución en su pH, lo que sugiere una rápida neutralización del ácido por el álcali residual del lodo rojo. En cualquier caso, el pH del efluente no bajó de 7,9 tras el paso de ~5 volúmenes de poro de disolución acética a pH 2. Estos resultados manifiestan una elevada capacidad de neutralización de ácidos por el lodo rojo.

En cuanto a la liberación de metales, en primer lugar, consideremos los niveles observados para los componentes mayoritarios aluminio, silicio y hierro. En los efluentes obtenidos tras la percolación de agua y ácido acético a pH 4, las concentraciones de Al y Si se correlacionan estrechamente con las concentraciones de sólidos en suspensión (R^2 = 0,891 y R^2 = 0,913, respectivamente). Esto sugiere que los aumentos observados en la concentración de estos elementos en el efluente no se deben a procesos de disolución, sino a la presencia de partículas finas de lodo rojo en suspensión. Para el Fe, las concentraciones encontradas fueron muy bajas durante todo el proceso, aunque se observa una disminución inicial en su concentración tras el paso de ~2 VP de agua destilada.

Sin embargo, para los efluentes obtenidos al percolar acético a pH 2, se observó un aumento progresivo en las concentraciones de Al, Si, y en menor medida de Fe, con el paso de la disolución ácida. Este aumento progresivo sigue la tendencia inversa a la observada para los sólidos en suspensión, cuya concentración se redujo progresivamente al percolar acético a pH 2; mientras que se observó una correlación directa entre las concentraciones de Al, Si y Fe y la concentración de H^+ en el efluente (R^2 = 0,895, R^2 = 0,743 y R^2 = 0,782, respectivamente). Cuando la percolación de acético a pH 2 fue interrumpida e introducida agua destilada de nuevo, las concentraciones de Al y Si, y también de Fe, experimentaron una disminución. En conjunto, esto sugiere la existencia de procesos de disolución de las fracciones más solubles del lodo rojo al reaccionar con la disolución a pH 2, en concreto, aluminosilicatos integrantes del producto de desilicación y óxidos amorfos.

Desde el punto de vista de la cesión de compuestos metálicos, las concentraciones detectadas superan para Al la concentración máxima admisible para

aguas de consumo público de 200 µg/l. Si bien, la ingesta de este elemento se ha asociado a la enfermedad de Alzheimer y otras enfermedades neurodegenerativas (Jansson, 2001; Suay y Ballester, 2002), los estudios realizados hasta la fecha sobre este tema no son concluyentes; así, este elemento únicamente es considerado un parámetro indicador en la legislación española relativa a la calidad de aguas de consumo público (R.D. 140/2003, B.O.E. 21/02/03). Las concentraciones de Si y Fe, ambos también parámetros indicadores, no superaron en ningún caso la concentración máxima admisible establecida por dicha normativa.

En cuanto a la cesión de metales traza, es especialmente importante el estudio de la liberación de Cr, por su toxicidad y por encontrarse éste en concentraciones más altas en el lodo rojo. Como se muestra en la tabla 3.2.6., inicialmente la concentración de Cr fue muy superior a la concentración máxima admisible de 50 µg/l para aguas de consumo, si bien disminuyó rápidamente por debajo del límite de detección. Esta disminución rápida sugiere que el Cr analizado como soluble se debe a la presencia de partículas de lodo rojo en suspensión. Efectivamente, la filtración del efluente (filtros con diámetro de poro <0,22 µm) conllevó la disminución en la concentración de Cr a niveles por debajo del límite de detección. No se detectó Cr en los efluentes obtenidos tras percolar la disolución de acético a pH 2. Otros metales analizados fueron Mn, Ni y Cd, para los cuales la concentración siempre se encontró por debajo del límite de detección. Estos resultados sugieren que los metales tóxicos del lodo rojo se encuentran en forma inerte y no son fácilmente movilizables, lo que concuerda con los resultados obtenidos en el ensayo de lixiviación TCLP.

Es importante señalar que si bien no fueron detectadas concentraciones destacables de metales en los efluentes, la capacidad de neutralización de ácido del lodo rojo estuvo lejos de agotarse en el período estudiado, por lo que es posible que una vez agotada ésta, se produzca un aumento en la liberación de estos metales. Por esta razón, es aconsejable conocer el comportamiento de liberación de los constituyentes del lodo rojo en función del pH final, una vez agotada la capacidad tampón del material, para emitir una conclusión definitiva sobre la ausencia de cesión de componentes tóxicos, especialmente Cr. Dada la baja permeabilidad del lodo rojo compactado, el período de permeación de disolución ácida requerido para que esto ocurriera sería prohibitivamente largo (de varios años), por lo que la evaluación de este comportamiento fue estudiado en experimentos en laboratorio empleando métodos extractivos y se discute de manera específica más adelante.

Mecanismos

Dos mecanismos interrelacionados pueden haber intervenido en el comportamiento de disminución progresiva de la permeabilidad observado al permear disoluciones ácidas a través de lodo rojo compactado. En primer lugar, la precipitación de los elementos disueltos inicialmente al contactar la disolución ácida con el lodo rojo, los cuales reprecipitan a lo largo del espécimen debido al aumento en el pH como consecuencia de la capacidad tampón del lodo rojo, lo que resulta en la obstrucción de los poros, disminuyendo así la permeabilidad. En segundo lugar, los procesos de dispersión y defloculación de las partículas de arcilla pueden causar una reducción en la permeabilidad. Pupisky y Shainberg (1979) han mostrado que la dispersión y el movimiento interno de las partículas de arcilla pueden bloquear los poros de conducción del flujo y reducir así la permeabilidad de un suelo. La arcilla dispersada es transportada a través del perfil del suelo hasta que finalmente flocula, formando pequeñas costras en los poros más estrechos, lo que disminuye la permeabilidad (Frenkel *et al*., 1992). Los resultados de los ensayos de sedimentación y los análisis de los efluentes sugieren que el lodo rojo experimenta procesos de dispersión de la fracción arcilla en disoluciones diluidas de ácido acético.

Por otra parte, el lodo rojo exhibió una gran capacidad tampón. El pH del efluente fue mucho más elevado que el pH del influente, incluso al final del ensayo. El pH no descendió de 7,9 tras el paso de ~5 VP de disolución acética a pH 2, tras lo cual aumentó de nuevo al percolar agua, lo que indica que la capacidad de neutralización estuvo muy lejos de agotarse durante el experimento. Las propiedades de neutralización de ácidos del lodo rojo se discuten de manera específica más adelante, aunque los procesos que tienen lugar se encuentran relacionados con los mecanismos que explican la disminución observada en la permeabilidad. Así, si bien la neutralización de los H^+ presumiblemente se debe mayoritariamente a la reacción de éstos con álcali residual, aluminato de calcio y carbonatos del lodo rojo (Thornber y Hughes, 1992), el análisis de los efluentes sugiere que la disolución parcial de algunos componentes estructurales del lodo rojo contribuyen también a la neutralización de la disolución ácida tras su contacto con el lodo rojo. Ambos procesos probablemente ocurren de forma simultánea.

Considerando la baja permeabilidad del lodo rojo, es posible que el pH "local" en el extremo de entrada del influyente disminuyera considerablemente, produciendo la disolución de la fracción más lábil, como óxidos de Al y Si amorfos, y aluminosilicatos del DSP. Los resultados obtenidos en el análisis de los efluentes sugiere la existencia de

estos procesos. Estos componentes son insolubles a pHs elevados, por tanto, a medida que fluyen por los poros del lodo rojo, y el ácido es neutralizado, se puede producir su reprecipitación al aumentar el pH. Los precipitados obstruyen los poros y reducen la permeabilidad del lodo rojo. La ausencia de recuperación de los valores de conductividad hidráulica iniciales al recircular agua a través del lodo rojo sugiere también la intervención de este mecanismo de reprecipitación en el comportamiento de permeabilidad observado para las disoluciones diluidas de ácido acético.

Es importante subrayar que si la disminución en la permeabilidad observada fuera causada principalmente por la reprecipitación de los óxidos disueltos, es de esperar que una vez que pase suficiente disolución ácida como para agotar la capacidad de neutralización del lodo rojo, los precipitados de estos óxidos se disolverán, y la permeabilidad del sistema aumentará, como observaron Crim *et al*. (1979) y Bowders y Daniel (1987) para arcillas sometidas a permeación prolongada con disoluciones ácidas. En el caso del espécimen de lodo rojo estudiado, y calculando su capacidad tampón atendiendo a su contenido en carbonatos más su capacidad de cambio (Peterson y Gee, 1985), se necesitaría el paso de ~116 VP para que el pH del efluente se igualara con el pH del efluente (pH 2), lo que supone un período de permeación de ~7 años considerando una $K = 10^{-7}$ cm/s. Esto quiere decir que para una barrera de lodo rojo compactado de 1 m de espesor, con una permeabilidad de 10^{-7} cm/s, y asumiendo un gradiente hidráulico de ~10, se estima que el líquido tardaría en atravesar la barrera ~30 años, y se requerirían más de 3000 años para que el pH del efluente de la barrera alcanzara un valor de 2.

Tabla 3.2.6 – Características de los efluentes del espécimen de lodo rojo compactado permeado con disoluciones acuosas de ácido acético a pH 4 y pH 2, en función de los volúmenes de poro (VP) de líquido permeado.

Líquido	VP	S.S. (mg/l)	Turbidez (NTU)	pH	C.E. 25 ºC (mS/cm)	Si (mg/l)	Al (mg/l)	Fe (µg/l)	Cr (µg/l)
H_2O	1,1	14,4	14,1	10,3	8,1	2,1	26,1	100	1880
H_2O	2,1	2,8	6,5	9,9	2,7	<1	12,4	80	30
AcH pH 4	2,3	1,4	3,0	9,9	2,7		9,5	80	20
AcH pH 4	2,7	1,9	8,3	9,9	2,1	1,2	12,5	80	ND
AcH pH 4	2,8	16	8,3	10,0	2,3		23,9	70	ND
AcH pH 4	2,9	2,7	10,8	10,0	2,4		6,4	80	ND
AcH pH 4	3,1	2,5	13,1	9,9	2,7		6,5	80	ND
AcH pH 2	3,2	3,4	14,4	9,8		1,8	6,5	70	ND
AcH pH 2	3,5	2,6	12,5	9,8		1,1	5,0	80	ND
AcH pH 2	3,8	0,8	11,6	9,1	5,6	1,4	<1,1	90	ND
AcH pH 2	4,1	0,5	4,2	8,9	8,5	1,3	0,6	80	ND
AcH pH 2	4,3	0,3	1,7	8,8	9,5	1,4	1,6	90	ND
AcH pH 2	4,8	0,3	1,5	8,7	9,5	1,7	<1,1	90	ND
AcH pH 2	5,3	0,3	0,9	8,6	9,9	1,4	<1,1	80	ND
AcH pH 2	5,7	0,1	0,6	8,3	8,0		1,5	90	ND
AcH pH 2	6,5	0,2	0,6	8,1	8,0	1,5	2,3	100	ND
AcH pH 2	7,0	0,1	0,5	8,0	8,0	2,0	4,1	100	ND
AcH pH 2	7,4	0,2	0,5	8,0	10,8	2,0	1,9	110	ND
H_2O	8,2	0,2	0,5	7,9		2,3	5,2	120	ND
H_2O	9,0	0,2	3,7	8,7	0,6	<1	4,6	70	ND
H_2O	9,4	0,2	0,7	8,7	0,4	<1	<1,1	70	ND

ND = no detectable (límite de detección para Cr = 18 µg/l)
VP = volúmenes de poro
SS = sólidos en suspensión (<0,45 µm)

3.2.3. Ensayos de permeabilidad con n-heptano.

La permeabilidad del lodo rojo al n-heptano (compuesto apolar neutro, representante de aceites residuales, disolventes industriales y residuos de la industria del petróleo) fue estudiada para dos concentraciones de n-heptano: una disolución acuosa de heptano a su límite de solubilidad en agua (53 mg/l) y heptano puro (98%). Para ello se prepararon dos especimenes de lodo rojo compactado (Proctor estándar) que fueron permeados inicialmente con agua destilada para obtener un valor basal de referencia y luego con las disoluciones de heptano. El gradiente hidráulico fue el mismo que en los ensayos anteriores. Las características de los especimenes ensayados se muestran en la tabla 3.2.7.

Tabla 3.2.7 – Características de los especimenes de lodo rojo permeados con n-heptano

Espécimen	ρ_d (Mg/m^3)	w (%)	e	Líquido
A	1,62	28,9	1,1	Heptano 53 mg/l
B	1,55	29,3	1,2	Heptano puro

ρ_d = densidad seca; w = humedad; e = índice de poros.

Los valores de permeabilidad para ambos especimenes, permeados con heptano puro o con heptano a su límite de solubilidad se muestran en la tabla 3.2.8.

Tabla 4.2.8 – Resultados de permeabilidad para lodo rojo permeado con heptano puro y heptano 53 mg/l en agua

Líquido permeado	K_f (cm/s)	k_f (cm^2)	VP_f	*Tiempo* (días)	$(C/C_0)_f$	k_{hept}/k_w
H_2O	$3{,}1 \times 10^{-7}$[a]	$3{,}2 \times 10^{-12}$[a]	5,7[a]	23		1,0[a]
	$4{,}1 \times 10^{-7}$[b]	$4{,}1 \times 10^{-12}$[b]	3,7[b]	15		1,0[b]
Heptano 53 mg/l	$1{,}4 \times 10^{-7}$	$1{,}3 \times 10^{-12}$	8,2	34	0,7	1,0
Heptano puro	~0	~0	~0	30		

K_f = conductividad hidráulica final; k_f = permeabilidad intrínseca final; VP_f = número total de volúmenes de poro de flujo; $(C/C_0)_f$ = concentración de TOC normalizada del efluente; k_{hept}/k_w = relación entre la permeabilidad intrínseca para n-heptano y agua.
[a]Espécimen A, permeado con heptano 53 mg/l; [b]Espécimen B, permeado con heptano puro.

El heptano a su límite de solubilidad no produjo cambios en la permeabilidad del lodo rojo tras el paso de ~2,5 VP de disolución (Figura 3.2.3), lo que se muestra de acuerdo con los resultados obtenidos en los ensayos de límites de Atterberg y de sedimentación.

Sin embargo, los intentos de percolar el lodo rojo con heptano puro fueron infructuosos; tras el paso inicial de 3,7 VP de agua, y la introducción del heptano puro en el espécimen, el flujo ceso, y la permeabilidad cayó a cero. No se detectó flujo alguno durante dos semanas de exposición al líquido. En contraste con los resultados obtenidos para lodo rojo, diversos investigadores (Brown y Anderson, 1983; Bowders y Daniel, 1987; Broderick y Daniel, 1990) han observado aumentos de la permeabilidad de varios órdenes de magnitud al permear heptano a través de arcillas compactadas, como es de esperar considerando la baja constante dieléctrica del heptano puro (ε = 1,92). Los líquidos de baja constante dieléctrica son los más agresivos debido a que inducen una contracción de la doble capa adyacente a las partículas de arcilla, cuyo espesor es directamente proporcional a la constante dieléctrica del medio, produciendo la formación de grietas y por tanto el aumento de la conductividad hidráulica. Sin embargo, Fernández y Quigley (1985) no observaron aumento en la permeabilidad de suelos arcillosos permeados con compuestos aromáticos de baja constante dieléctrica (benceno, xileno y ciclohexano). Igualmente, Foreman y Daniel (1985) observaron un comportamiento similar al observado para lodo rojo al permear heptano puro a bajos gradientes hidráulicos a través de caolinita compactada saturada previamente con agua. Estos autores observaron un cese en el flujo tras la introducción de heptano puro, lo que atribuyeron a efectos de tensión superficial en la interfase heptano – agua. El fenómeno que tiene lugar es similar al flujo de aceite a través de materiales porosos. Lambe (1956) estableció que la presión de entrada de aceite para una arcilla saturada en agua es del orden de 100 – 150 psi (689 – 1034 kPa). La presión de entrada es una función del radio de poro (por analogía a un capilar), de tal forma que la presión de entrada del aceite disminuye a medida que el tamaño de los poros en el suelo es más grande. Puesto que la tensión superficial del heptano es similar a la de los aceites, la presión de entrada del heptano debe ser también similar a la presión de entrada de los mismos. El gradiente hidráulico utilizado para lodo rojo en el presente estudio fue de ~10, lo que supone un gradiente de presión de 1,6 psi o 324 kPa, un valor muy inferior al valor mínimo establecido por Lambe, por lo que el heptano no es capaz de desplazar el agua de los poros.

Foreman y Daniel (1986), permeando las mismas arcillas utilizando gradientes hidráulicos elevados (50, 100 y 300), demostraron que un aumento en la presión de entrada se traduce en el paso del heptano. Para estos gradientes, el comportamiento de permeabilidad observado fue el mismo que el descrito por Brown y Anderson (1983),

un aumento de ~1000 veces en la permeabilidad. En un estudio posterior, Bowders y Daniel (1987) observaron disminución en los valores de permeabilidad de arcillas compactadas, medidos utilizando permeámetros de pared flexible. En este tipo de permeámetro, las arcillas son sometidas a una presión de confinamiento, lo que produce consolidación del espécimen a medida que la presión de confinamiento aumenta. Esta consolidación ocasiona una reducción en el diámetro de los poros, y por lo tanto, la fuerza requerida para que el líquido inmiscible desplace el agua aumenta consecuencia de la tensión superficial. Este tipo de permeámetro es representativo de una situación en la que la barrera soporta carga, como en el caso de sistemas de almacenamiento de residuos sólidos. Como se ha visto en los ensayos de consolidación, el lodo rojo experimenta procesos de consolidación bajo carga; por tanto es posible que exhiba un comportamiento similar al observado por Bowders y Daniel (1987) y se vea menos afectado por los líquidos orgánicos.

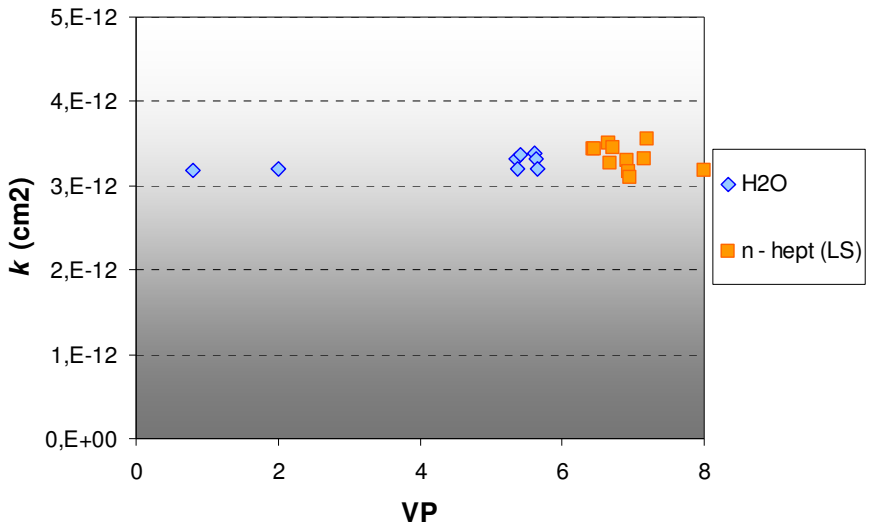


Figura 3.2.3 – Permeabilidad intrínseca *k* en función de los volúmenes de poro (VP) para lodo rojo compactado permeado con n-heptano. n-hept (LS) = disolución acuosa de n-heptano a su límite de solubilidad en agua (53 mg/l).

En cualquier caso, los resultados de permeabilidad obtenidos para lodo rojo compactado en este estudio no son concluyentes, puesto que no se puede descartar completamente la posibilidad de aumentos drásticos en la permeabilidad de la barrera de lodo rojo tras la permeación con heptano (u otro compuesto similar). Es más, los ensayos de propiedades índice, con destrucción de la plasticidad y floculación masiva y rápida de las partículas de lodo rojo, sugieren que esto puede ocurrir. Una evaluación

completa y definitiva de los efectos del heptano sobre la barrera requiere de ensayos de permeabilidad utilizando elevados gradientes, que permitan la penetración del líquido inmiscible, y también la utilización de permeámetros de pared flexible. Los resultados obtenidos en los ensayos índice sugieren un alto grado de afectación de las propiedades del lodo rojo y, de una manera conservadora, no es recomendable utilizar la barrera de lodo rojo para contener residuos líquidos orgánicos concentrados de baja constante dieléctrica en unidades de contención donde la presión de confinamiento sea baja y los gradientes hidráulicos sean elevados, ya que en estas condiciones la capacidad de penetración del líquido es máxima. Sin embargo, las bajas concentraciones de heptano que se pueden encontrar en disolución acuosa en la mayor parte de los casos no afectan a la integridad de la barrera de lodo rojo compactado.

El análisis de los efluentes obtenidos tras la percolación de 53 mg/l heptano (Tabla 3.2.8) está de acuerdo con la ausencia de efectos sobre la estructura del lodo rojo observada en los ensayos índice. Únicamente destacar que la presencia de sólidos en suspensión detectada inicialmente se redujo rápidamente tras el paso de agua, al igual que la conductividad eléctrica. El pH no experimentó disminución durante el período de estudio. En cuanto a los metales, la concentración de éstos disminuyó rápidamente al mismo tiempo que el efluente se clarificó. La percolación de la disolución de heptano no produjo aumento en la concentración de los mismos, como era de esperar para una disolución neutra.

3.2.4. Ensayos de permeabilidad con tricloroetileno (TCE).

Igual que para el heptano, el efecto del TCE sobre la permeabilidad del lodo rojo fue estudiada para dos concentraciones de TCE: TCE puro y una disolución acuosa de TCE a su límite de solubilidad (1100 mg/l), utilizando dos especimenes de lodo rojo compactado (Proctor estándar) permeados inicialmente con agua destilada. Las características de los especimenes utilizados se muestran en la tabla 3.2.9.

Tabla 3.2.9 – Características de los especimenes de lodo rojo permeados con TCE

Espécimen	ρ_d (Mg/m^3)	w (%)	e	Líquido
A	1,57	29,2	1,2	TCE 1100 mg/l
B	1,56	29,4	1,2	TCE puro

ρ_d = densidad seca; w = humedad; e = índice de poros.

Los resultados obtenidos para el lodo rojo permeado con TCE puro o TCE a su límite de solubilidad se resumen en la tabla 3.2.10.

Tabla 3.2.10 – Resultados de permeabilidad para lodo rojo permeado con TCE puro y TCE 1100 mg/l en agua

Líquido permeado	K_f (cm/s)	k_f (cm^2)	VP_f	*Tiempo* (días)	$(C/C_0)_f$	k_{TCE}/k_w
H_2O	$2{,}8 \times 10^{-7a}$	$2{,}8 \times 10^{-12a}$	$4{,}5^a$	21		$1{,}0^a$
	$2{,}7 \times 10^{-7b}$	$2{,}8 \times 10^{-12b}$	$4{,}3^b$	20		$1{,}0^b$
TCE 1100 mg/l	$3{,}2 \times 10^{-7}$	$3{,}2 \times 10^{-12}$	6,6	33	0,8	1,1
TCE puro	~0	~0	~0	32		

K_f = conductividad hidráulica final; k_f = permeabilidad intrínseca final; VP_f = número total de volúmenes de poro de flujo; $(C/C_0)_f$ = concentración de TOC normalizada del efluente; k_{TCE}/k_w = relación entre la permeabilidad intrínseca para TCE y agua.
[a]Espécimen A, permeado con TCE 1100 mg/l; [b]Espécimen B, permeado con TCE puro.

El comportamiento observado para el TCE fue similar al observado para heptano, como era de esperar a la vista de su valor de constante dieléctrica ($\varepsilon = 0{,}34$). No se observaron cambios destacbles en la permeabilidad del lodo rojo cuando el lodo rojo fue permeado con 1100 mg/l TCE (Figura 3.2.4), lo que se muestra de acuerdo con el comportamiento de sedimentación observado para la misma disolución.

Para el caso del TCE puro, igual que para el heptano, el líquido orgánico no fue capaz de atravesar el lodo rojo al gradiente hidráulico utilizado, de nuevo debido a efectos de tensión superficial (Foreman y Daniel, 1986; Bowders y Daniel, 1987). El heptano y el TCE son prácticamente insolubles en agua, por tanto, cuando estos líquidos se introducen en especímenes saturados con agua, se establece un menisco entre el agua y el líquido inmiscible. Previamente a la percolación a través del suelo, el líquido inmiscible debe desplazar el agua, para lo cual la presión del líquido inmiscible debe ser mayor que la tensión superficial establecida por el agua.

Los resultados obtenidos sugieren que el TCE a su límite de solubilidad no ejerce efectos importantes sobre la permeabilidad de la barrera de lodo rojo compactado. En cuanto al TCE puro, los resultados de este estudio no son concluyentes. Al igual que para el heptano, los resultados sugieren que para bajos gradientes hidráulicos o para elevadas presiones de confinamiento, el TCE no será capaz de penetrar en la barrera y ésta se verá poco afectada; sin embargo, los resultados de los límites de Atterberg y de sedimentación muestran que el TCE puro destruye completamente la plasticidad e induce un estado floculado en el lodo rojo, lo que

sugiere un elevado grado de afectación si el líquido orgánico es capaz de penetrar en la barrera, lo cual ocurrirá a gradientes hidráulicos elevados o para bajas presiones de confinamiento. Es importante señalar que si bien los líquidos orgánicos ejercen un gran impacto sobre las propiedades de las arcillas, raramente se encuentran en forma pura en vertederos convencionales de residuos sólidos urbanos (Meggyes y Holzlöhner, 1995).

Al igual que para el heptano, el análisis de los efluentes obtenidos tras el paso de la disolución de 1100 mg/l TCE no refleja aumento de las concentraciones de sólidos y metales; al contrario, la concentración de éstos disminuyó progresivamente con el paso de líquido (Tabla 3.2.11.).

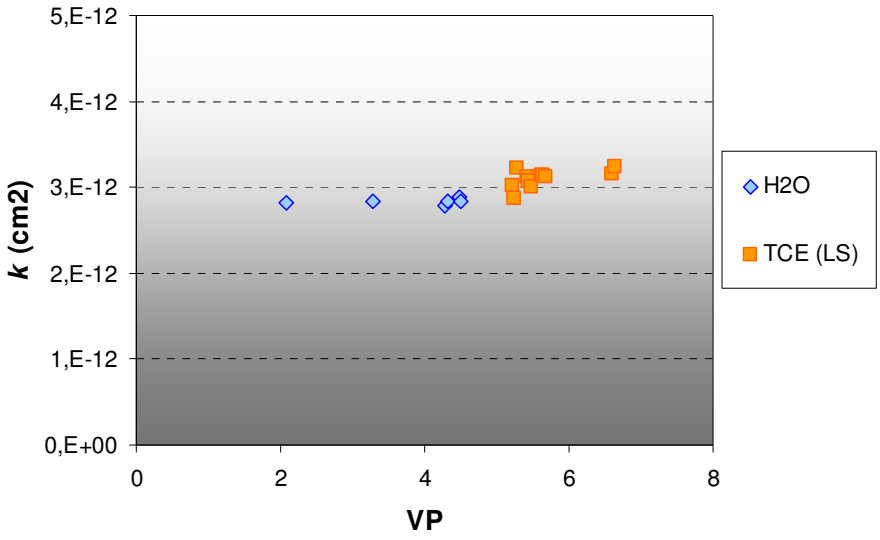


Figura 3.2.4 – Permeabilidad intrínseca *k* en función de los volúmenes de poro (VP) para lodo rojo compactado permeado con tricloroetileno (TCE). TCE (LS) = disolución acuosa de TCE a su límite de solubilidad en agua (1100 mg/l).

Tabla 3.2.8 – Características de los efluentes del espécimen de lodo rojo compactado permeado con heptano 53 mg/l en agua en función de los volúmenes de poro (VP) de líquido permeado.

Líquido	VP	S.S. (mg/l)	pH	C.E. (mS/cm)	Si (mg/l)	Al (mg/l)	Fe (µg/l)	Cr (µg/l)
H_2O	2,7	13,9	10,1	7,6	2,1	9,0	90	750
H_2O	5,3	3,2	9,6	2,8	ND	ND	ND	ND
H_2O	5,5	3,7	9,7	1,4	ND	ND	ND	ND
heptano	5,9	2,3	9,7	1,8	ND	ND	ND	ND
heptano	6,4	3,8	9,8	1,7	ND	ND	ND	ND
heptano	6,5	3,1	9,7	1,6	ND	ND	ND	ND
heptano	6,6	2,7	9,7	1,5	ND	ND	ND	ND
heptano	7,2	2,9	9,7	1,5	ND	ND	ND	ND
heptano	7,9	3,0	9,7	1,2	ND	ND	ND	ND
heptano	8,2	2,6	9,6	1,2	ND	ND	ND	ND

ND = no detectado (Al <1,1 mg/l; Si <2,1 mg/l; Fe < 0,01 mg/l).

Tabla 3.2.11 – Características de los efluentes del espécimen de lodo rojo compactado permeado con TCE 1100 mg/l en agua en función del los volúmenes de poro (VP) de líquido permeado.

Líquido	VP	S.S. (mg/l)	pH	C.E. (mS/cm)	Si (mg/l)	Al (mg/l)	Fe (µg/l)	Cr (µg/l)
H_2O	2,0	11,7	9,4	6,4	ND	8,1	30	1200
H_2O	4,1	1,6	9,9	2,3	ND	ND	ND	ND
H_2O	4,5	3,0	9,5	1,7	ND	ND	ND	ND
TCE	4,8	3,9	9,4	1,6	ND	ND	ND	ND
TCE	5,2	4,7	9,4	1,6	ND	ND	ND	ND
TCE	5,4	3,6	9,4	1,5	ND	ND	ND	ND
TCE	5,6	3,3	9,3	1,3	ND	ND	ND	ND
TCE	6,2	3,5	9,4	1,3	ND	ND	ND	ND
TCE	6,6	2,7	9,4	1,1	ND	ND	ND	ND

ND = no detectado (Al <1,1 mg/l; Si <1 mg/l; Fe < 0,01 mg/l).

3.2.5. Ensayos de permeabilidad con cloruro de calcio y agua de mar.

Además de los líquidos orgánicos, las disoluciones inorgánicas también pueden afectar de manera perjudicial a la permeabilidad de una barrera de arcilla compactada. Ciertos contaminantes inorgánicos, especialmente Ca, Mg, NH_4 y K, pueden degradar las arcillas produciendo la floculación de las mismas, lo que resulta en aumentos de la permeabilidad (Egloffstein, 1994). El calcio es un contaminante ubicuo y ha sido identificado como uno de los contaminantes más dañinos para las arcillas utilizadas en el sellado de vertederos (Kajita, 1997). Se ha descrito al menos un evento en el cual una barrera de arcilla fue degradada por contaminación por calcio (Dobras y Elzea, 1993). También, diversos estudios han mostrado que el agua de mar también ejerce efectos perjudiciales sobre las propiedades aislantes de las barreras de arcilla (Egloffstein, 1994; Kajita, 1997). Esta situación puede ocurrir si la instalación se encuentra cerca de un depósito salino o de la costa, en este caso la infiltración de agua de mar puede afectar a la barrera.

La influencia de los líquidos inorgánicos sobre la permeabilidad se basa en su efecto sobre la doble capa, produciendo floculación o dispersión, contracción o hinchamiento (Meggyes y Holzlöhner, 1995). Es un fenómeno bien conocido que la conductividad hidráulica de los suelos puede ser modificada por variación en el estado de floculación–dispersión de las partículas de arcilla (van Olphen, 1963). El mecanismo de actuación del Ca^{2+} sobre suelos sódicos se basa en la sustitución del Na^{+} por Ca^{2+}; esta sustitución aumenta la conductividad hidráulica, puesto que la adsorción de iones con valencia más alta provoca la compresión de la doble capa difusa y la floculación de las partículas (USEPA, 1990). Además, la adsorción preferencial de los cationes multivalentes, lo cual es un hecho experimental bien conocido, significa que la adición de cantidades relativamente pequeñas de cationes di- o tri-valentes a un sistema arcilla – agua – electrolito monovalente puede ejercer una influencia importante sobre las interacciones entre dobles capas y las propiedades físicas de una arcilla. El espesor de la doble capa es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de electrolito, por lo que un aumento en la concentración de éste supone una disminución en el espesor de la doble capa, facilitando la atracción entre partículas (Mitchell, 1993).

El efecto de las disoluciones de elevada concentración salina sobre la permeabilidad del lodo rojo fue estudiado utilizando dos especímenes de lodo rojo compactado, cuyas características se muestran en la tabla 3.2.12. Ambos especimenes fueron inicialmente permeados con agua destilada hasta obtener un valor estable de la

conductividad hidráulica, tras lo cual, uno fue permeado en primer lugar con una disolución de $CaCl_2$ 1% (p/p) (0,11 M) y finalmente con una disolución de $CaCl_2$ 5% (p/p) (0,55 M) en agua. El otro espécimen fue permeado con agua de mar, cuyos componentes mayoritarios se muestran en la tabla 3.2.13 (Stumm y Morgan, 1996).

Tabla 3.2.12 – Características de los especimenes de lodo rojo permeados con $CaCl_2$ o agua de mar.

Espécimen	ρ_d (Mg/m^3)	w	e	Líquido
A	1,65	29,8	1,1	$CaCl_2$
B	1,69	28,1	1,0	Agua de mar

ρ_d = densidad seca; w = humedad; e = índice de poros.

Tabla 3.2.13 – Composición del agua de mar (Stumm y Morgan, 1996).

	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	K^+	Sr^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Br^-	F^-	B
g/kg[a]	10,77	1,29	0,412	0,399	0,0079	19,354	2,71	0,1424	0,07	0,0013	0,0045

[a] Σ = 35 g/kg. Agua de mar a salinidad = 35‰ (El 97% del agua de mar del mundo presenta una salinidad entre 33‰ y 37‰. pH = 8,2.

Los resultados de permeabilidad obtenidos para el lodo rojo al percolar $CaCl_2$ o agua de mar se resumen en la tabla 3.2.14. En la figura 3.2.5 (a y b) se muestra la evolución de k en función de los volúmenes de poro percolados para ambas disoluciones.

Tabla 3.2.14 – Resultados de permeabilidad para lodo rojo permeado con $CaCl_2$ y agua de mar.

Líquido permeado	K_f (cm/s)	k_f (cm^2)	VP_f	*Tiempo* (días)	k_{SS}/k_w
H_2O	$1,2 \times 10^{-7a}$	$1,3 \times 10^{-12a}$	$1,7^a$	19	$1,0^a$
	$1,2 \times 10^{-7b}$	$1,2 \times 10^{-12b}$	$1,6^b$	19	$1,0^b$
$CaCl_2$ 1%	$1,1 \times 10^{-7}$	$9,8 \times 10^{-13}$	3,6	43	0,8
$CaCl_2$ 5%	$1,2 \times 10^{-7}$	$1,2 \times 10^{-12}$	5,1	63	0,9
Agua de mar	$1,0 \times 10^{-7}$	$9,6 \times 10^{-13}$	5,1	63	0,8

K_f = conductividad hidráulica final; k_f = permeabilidad intrínseca final; VP_f = número total de volúmenes de poro de flujo; k_{SS}/k_w = relación entre la permeabilidad intrínseca para la disolución salina y agua. [a]Espécimen A, permeado con $CaCl_2$; [b]Espécimen B, permeado con agua de mar.

Ninguna de las dos concentraciones de $CaCl_2$ ensayadas, ni el agua de mar, produjeron aumento de la permeabilidad del lodo rojo compactado. Las muestras de lodo rojo fueron capaces de mantener los valores de permeabilidad tan bajos o más que para el

agua destilada, lo que sugiere una elevada estabilidad del lodo rojo frente a las disoluciones contaminadas con elevadas concentraciones de calcio y sales.

La ausencia de efectos destacables del $CaCl_2$ sobre la conductividad hidráulica puede entenderse considerando las propiedades de intercambio catiónico del lodo rojo. Como se ha visto anteriormente, la secuencia de selectividad de intercambio de cationes para el lodo rojo, en base a los coeficientes de selectividad de Vanselow, es la siguiente: $Na^+ > K^+ > NH_4^+ > Mg^{2+} \geq Ca^{2+}$. Esta secuencia supone que el lodo rojo presenta una mayor afinidad de cambio para el ión Na^+ que para el ión Ca^{2+}. Los experimentos de extracción secuencial de Na^+ en lodo rojo realizados con Ca^{2+} mostraron que la cinética de extracción del Na^+ por intercambio con Ca^{2+} era un proceso lento, con un porcentaje de extracción máximo de ~50% del Na^+ total (~150 cmol/kg Na^+) tras 15 extracciones con $CaCl_2$ 0,5M. Considerando la densidad seca y porosidad del espécimen de lodo rojo permeado, el volumen de disolución de $CaCl_2$ percolada durante el experimento, y que 1 mol de ión Ca^{2+} se intercambia con 2 mol de iones Na^+, la cantidad máxima estimada de Na^+ intercambiado con Ca^{2+} durante el período de permeación con $CaCl_2$ fue de ~8 cmol Na^+, lo que representa un valor máximo de ~30% del Na^+ cambiable total presente en el espécimen de lodo rojo, asumiendo que se produce un intercambio total del Ca^{2+} percolado con el Na^+ del lodo rojo.

En el caso del agua de mar, la situación es más complicada debido a la presencia de otros cationes con capacidad para desplazar Na^+ (Mg^{2+} y K^+, además del Ca^{2+}). Los porcentajes máximos del Na^+ cambiable total desplazado por intercambio fueron estimados considerando las concentraciones de Ca^{2+}, Mg^{2+} y K^+ (~0,01M; 0,05M y 0,01M respectivamente), el volumen de líquido percolado y las propiedades de intercambio catiónico del lodo rojo para estos iones. Los cálculos realizados arrojaron porcentajes de desplazamiento máximo de Na^+ tras el período de permeación del 0,5%, 0,9%, y 4,8% del Na cambiable total para K^+, Ca^{2+}, y Mg^{2+}, respectivamente. No es sorprendente por tanto que las propiedades de conductividad hidráulica del lodo rojo no se vieran afectadas. El comportamiento observado se muestra de acuerdo con los resultados de Menzies *et al*. (2004), quienes observaron que la CIC y la conductividad hidráulica del residuo de bauxita no se ven alteradas significativamente por el agua de mar.

La interacción del residuo de bauxita (lodo rojo y arena roja) con agua de mar ha sido estudiada en profundidad por McConchie *et al*. (1999) y más recientemente por Menzies *et al*. (2004). Ambos estudios concluyeron que la reacción del lodo rojo con el

agua de mar produce la neutralización de la alcalinidad del residuo mediante la precipitación de hidróxidos de Al, Ca y Mg. El proceso básicamente consiste en la transformación de hidróxidos y carbonatos solubles en precipitados minerales de baja solubilidad. Además, el agua de mar reduce el contenido en Na^+ del lodo rojo por sustitución de éste por Ca^{2+}, Mg^{2+} y K^+ (Menzies *et al*., 2004).

Más específicamente, los iones hidroxilo en el lodo rojo son neutralizados por reacción con el Mg^{2+} del agua de mar para formar brucita [$Mg_3(OH)_6$] e hidrotalcita [$Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$], si bien algunos son consumidos también en la precipitación de boehmita [AlOOH] y gibbsita [$Al(OH)_3$] y algunos reaccionan con el Ca^{2+} del agua de mar para formar [$Ca_2Al(OH)_7 \cdot 3H_2O$] y p-aluminohidrocalcita [$CaAl_2(CO_3)_2(OH)_4 \cdot 3H_2O$]. La boehmita y la gibbsita ya se encuentran formando parte del lodo rojo antes de la reacción con el agua de mar, pero el crecimiento cristalino continua a medida que el pH de la mezcla disminuye y la solubilidad del Al se reduce. Simultáneamente, el Ca^{2+} del agua de mar disminuye la alcalinidad debida a carbonatos en el lodo rojo mediante la formación de calcita y/o aragonito [$CaCO_3$]; alguna fracción del carbonato también puede ser eliminada durante la formación de hidrotalcita y p-aluminohidrocalcita. Parte del Ca también puede ser consumido en la formación de otros minerales como whewelita y fluorita (cuando la concentración de fluoruro supere los 4 mg/l en la suspensión alcalina). Algún Mg puede ser consumido por sustitución isomorfica con el Ca en aragonito. (McConchie *et al*., 1999). Estos autores citan un pH final de 8,6 para el residuo de bauxita-neutralizado por agua de mar (patentado como Bauxsol™).

El pH de los efluentes obtenidos tras la percolación de agua de mar a través del espécimen de lodo rojo compactado sigue una tendencia descendente de acuerdo con las observaciones de McConchie *et al*. (1999) y Menzies *et al*. (2004) (Tabla 3.2.16). El perfil de pH observado para los efluentes de $CaCl_2$ fue similar, aunque los valores de pH observados tras el paso de aproximadamente los mismos VP de flujo fue de ~1 unidad inferior para este último (Tabla 3.2.15).

Por otra parte el análisis de los efluentes mostró un aumento de las concentraciones de Fe y Si al permear las disoluciones salinas. En estos efluentes fue observado un color blanquecino. También Menzies *et al*. (2004) observaron la presencia de un precipitado blanquecino en los efluentes de residuos de bauxita permeado con agua de mar, mostrando que este precipitado estaba constituido principalmente por Mg, Al, Ca y Fe. Estos autores identificaron en el precipitado hydrotalcita,

$Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}$ ·$4H_2O$, aragonita, $CaCO_3$, y piroaurita, $Mg_6Fe_2CO_3(OH)_{16}$·$4H_2O$ como formas mineralógicas.

El comportamiento de solubilidad observado para el lodo rojo permeado con $CaCl_2$ fue similar, con la importante salvedad de que la percolación de la disolución de $CaCl_2$ 5% produjo un aumento en la liberación de Cr. Además, las concentraciones de Fe eluidas también fueron más altas que para el agua de mar, probablemente por el menor valor de pH de la disolución de $CaCl_2$ (pH ~6).

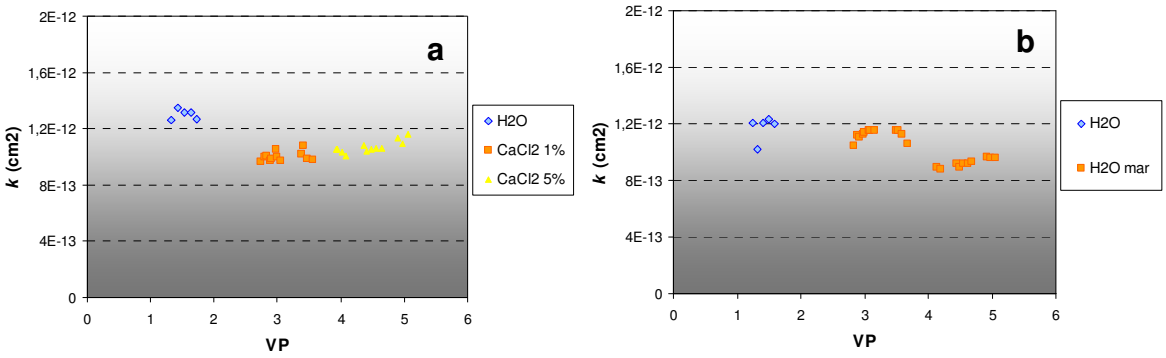


Figura 3.2.5 - Permeabilidad intrínseca k en función de los volúmenes de poro (VP) para lodo rojo compactado permeado $CaCl_2$ (a) y agua de mar (b).

Tabla 3.2.15 – Características de los efluentes del espécimen de lodo rojo compactado permeado con $CaCl_2$ (1% + 5%) en función de los volúmenes de poro (VP).

Líquido	VP	S.S. (mg/l)	pH	C.E. (mS/cm)	Si (mg/l)	Al (mg/l)	Fe (µg/l)	Cr (µg/l)
H_2O	0,4	36,0	9,7	9,8	1,8	5,5	110	7230
H_2O	1,1	5,3	9,9	5,2	1,7	8,0	90	60
$CaCl_2$ 1%	2,0	3,2	9,7	4,9	1,1	5,6	70	ND
$CaCl_2$ 1%	2,7	2,2	9,0	12,0	1,3	1,7	80	ND
$CaCl_2$ 1%	3,5	3,8	8,4	12.5	2,5	<1	90	ND
$CaCl_2$ 5%	3,8	1,7	8,0	16,7	1,5	<1	100	20
$CaCl_2$ 5%	4,5	1,6	6,9	52,2	3,4	<1	480	140
$CaCl_2$ 5%	5,1	1,7	7,1	53,0	3,3	<1	630	190

Tabla 3.2.17 – Características de los efluentes del espécimen de lodo rojo compactado permeado con agua de mar en función de los volúmenes de poro (VP).

Líquido	VP	S.S. (mg/l)	pH	C.E. (mS/cm)	Si (mg/l)	Al (mg/l)	Fe (µg/l)	Cr (µg/l)
H_2O	0,4	66,1	10,2	10,3	1,7	5,3	110	6,85
H_2O	1,0	35,3	10,3	5,9	2,0	7,8	90	ND
H_2O mar	1,8	16,1	9,9	7,9	1,1	4,8	70	ND
H_2O mar	2,7	3,0	9,0	38,4	1,7	1,1	130	ND
H_2O mar	3,6	0,4	8,8	38,9	2,2	<1	180	ND
H_2O mar	4,6	0,9	8,2	53,3	3,7	<1	210	ND
H_2O mar	5,0	1,2	8,2	54,1	3,5	<1	210	ND

ND = no detectado. Cr < 18 µg/l.

3.3. Efectos en la microestructura del lodo rojo.

Como hemos visto anteriormente, el comportamiento geotécnico y de permeabilidad del lodo rojo puede verse afectado, en mayor o menor medida, por los líquidos residuales orgánicos e inorgánicos. Estos cambios en el comportamiento hidráulico son consecuencia de alteraciones en la estructura del material. Es un hecho conocido que el contacto de las arcillas y los suelos arcillosos con líquidos residuales, especialmente líquidos apolares orgánicos, produce grandes cambios en la estructura del suelo y numerosos estudios han sido realizados sobre este aspecto (Madsen y Mitchell, 1988; Quigley y Fernandez, 1989; Haus y Czurda, 1995). Estos cambios han sido atribuidos a cambios en la microestructura o en la macroestructura. Las alteraciones en la microestructura, debido a la contracción de la doble capa difusa, frecuentemente producen un cambio de una estructura dispersa a un estado más floculado. Las trasformaciones de la macroestructura derivadas de cambios de volumen a menudo dan lugar a la formación de grietas de contracción. Este tipo de cambios frecuentemente acompañan a la permeación de la muestra de suelo con una disolución concentrada, lo que causa el desarrollo de fracturas o fisuras en el suelo que provocan un aumento en la permeabilidad del material (Hohmann-Porebska, 2002).

La mayor parte de los estudios se han centrado en los efectos de los compuestos químicos sobre la macroestructura, aunque se ha demostrado que los cambios en la microestructura son particularmente importantes para el proceso de transporte y diseminación de los fluidos orgánicos (Haus y Czurda, 1995). Pusch y Schomburg (1999) han postulado que la microestructura controla la mayoría de las propiedades físicas de las arcillas. Puesto que los electrolitos en el agua de poro afectan a la distribución de tamaños de poro, también influyen en la conductividad hidráulica de las arcillas (Dananaj *et al*., 2004). Los cambios en la microestructura, distribución de tamaños de poro y superficie específica pueden ser analizados de una manera cualitativa y cuantitativa mediante la combinación de métodos dinámicos de adsorción de nitrógeno, porosimetría y de microscopía electrónica SEM (Haus, 1993).

La estabilidad de la microestructura de un material arcilloso depende en gran medida del balance entre fuerzas atractivas y repulsivas entre las partículas de arcilla. Las fuerzas repulsivas se deben a la carga neta negativa de las partículas de arcilla, la cual es compensada por la acumulación de cationes en la proximidad de la superficie de los minerales de la arcilla. En el caso particular del lodo rojo, cuya carga superficial neta es predominantemente variable, es decir, depende en gran medida de las

condiciones de pH, al percolar líquidos alcalinos la carga superficial será predominatemente negativa y su comportamiento puede ser asimilado al de las arcillas. Cuando se percolan líquidos ácidos, el comportamiento de carga superficial dependerá de si la capacidad de neutralización de H^+ del lodo rojo se agote o no. En el segundo caso, el pH del sistema seguirá siendo alcalino y el lodo rojo presentará carga superficial negativa neta. En caso de agotarse, el pH será ácido y la carga superficial predominante será positiva.

En cualquier caso, la distribución de iones adyacentes a una superficie cargada rodeada por un electrolito puede ser descrita por la teoría de la doble capa. La doble capa se ve afectada por variaciones en la constante dieléctrica del medio, de tal forma que el espesor de la doble capa y por tanto la magnitud de las fuerzas repulsivas varía directamente con la raíz cuadrada de la constante dieléctrica (Madsen y Mitchell, 1988). Por el contrario, las fuerzas de atracción de van der Waals prácticamente no se ven afectadas por esas variaciones. Por consiguiente, cuanto menor sea la magnitud de las fuerzas repulsivas de largo alcance, más importante será la influencia de las fuerzas atractivas. En este caso, la interacción neta de las partículas será atractiva, las partículas de arcilla se aproximarán y se producirá la aglomeración de las mismas (Haus y Czurda, 1995).

En este apartado se evalúan los cambios en la microestructura del lodo rojo compactado que puedan tener lugar al interaccionar con líquidos diferentes al agua, para lo cual los especímenes de lodo rojo compactado permeados con disoluciones acuosas de metanol (20–80% v/v), ácido acético (pH 4–pH 2), n-heptano (53 mg/l), tricloroetileno (1100 mg/l), $CaCl_2$ (1–5% p/v), agua de mar y agua destilada (como referencia), fueron estudiados mediante métodos de adsorción de nitrógeno. Las distribuciones de tamaños de poro fueron obtenidas de los datos de adsorción de N_2 utilizando el método de Barret, Joyner y Halenda (BJH).

Algunas muestras de lodo rojo expuestas a dichos contaminantes fueron estudiadas mediante microscopía SEM. Adicionalmente, fueron realizadas observaciones SEM de muestras de lodo rojo tras interaccionar (agitación orbital durante una semana) con ácido acético, tricloroetileno y n-heptano puros, para evaluar el efecto de los fluidos orgánicos de baja constante dieléctrica sobre la fábrica del lodo rojo.

Las isotermas de adsorción de N_2 obtenidas para muestras de lodo rojo compactado tras la permeación con agua y otros fluidos orgánicos e inorgánicos se

muestran en la figura 3.3.1, mientras que la tabla 3.3.1 resume la información estructural del lodo rojo derivada de la adsorción dinámica de N_2.

La permeación del lodo rojo con disoluciones acuosas de metanol, ácido acético, TCE, heptano, $CaCl_2$ y agua de mar no produjeron cambios en el tipo de isoterma de adsorción de N_2 observada, en comparación con la obtenida para el lodo rojo compactado permeado con agua destilada. Sin embargo, para el lodo rojo permeado con $CaCl_2$ (1–5% p/v) las isotermas de adsorción y desorción se unieron a presiones relativas de N_2 de ~0,6, en comparación con los valores de ~0,45 – 0,5 observados para el resto de especímenes permeados. Esta ausencia de histéresis en el intervalo de medias presiones indica la pérdida de mesoporosidad del lodo rojo tras la interacción con la disolución de Ca^{2+}, lo que sugiere la existencia de procesos de agregación de partículas como consecuencia del aumento en la fuerza iónica del electrolito y del intercambio de los iones Na^+ del lodo rojo por los iones Ca^{2+}. Este intercambio produce una disminución de la carga superficial negativa, lo que supone una reducción en la magnitud de las fuerzas repulsivas inter-partícula. Además, este intercambio $Na^+ \leftrightarrow Ca^{2+}$ produce una disminución en el pH del lodo rojo (neutralización), lo que causa una disminución de la carga superficial negativa de la superficies anfóteras del lodo rojo, resultando en la disminución de las fuerzas repulsivas inter-partícula, favoreciéndose los procesos de agregación. La disminución observada (de ~33%) en el valor de superficie específica BET obtenido para el lodo rojo permeado con esta disolución salina en comparación con el lodo rojo permeado con agua destilada (Tabla 3.3.1.) parece confirmar la existencia de procesos de formación de microagregados. Además, el volumen total de poros del espécimen de lodo rojo experimentó una reducción de ~30% tras la interacción con el $CaCl_2$.

En cuanto al resto de líquidos estudiados y en relación a su efecto sobre la superficie específica, únicamente la permeación con la disolución de ácido acético a pH 2 se tradujo en una modificación destacable en la superficie específica del lodo rojo. Tras la permeación con ácido acético a pH 2, la superficie específica del lodo rojo aumentó de 24,3 ± 0,09 a 35,4 ± 0,20 m^2/g, lo que supone un incremento de ~46%. Este aumento sugiere la existencia de procesos de dispersión y se muestra de acuerdo con el comportamiento de permeabilidad mostrado por el lodo rojo frente a las disoluciones de ácido acético. La dispersión de partículas de lodo rojo supone la desagregación de microagregados y la disminución en el tamaño de partícula efectivo, lo que resulta en un aumento de la superficie específica. La interacción con las disoluciones acéticas

también produjo un aumento en la microporosidad del lodo rojo compactado, evaluada mediante el método t, hasta representar el 5,6% de la porosidad total del material. En conjunto, este aumento en la microporosidad y en el valor de la S_{BET} sugiere un aumento de la reactividad superficial del lodo rojo en medio moderadamente ácido, aunque la existencia de procesos de disolución a bajos valores de pH deben ser considerados. Es destacable la baja disminución observada en la S_{BET} tras la interacción del lodo rojo con disoluciones acuosas de metanol de concentración hasta el 80% (v/v), lo que concuerda con la ausencia de efectos de las disoluciones de este alcohol sobre la permeabilidad del lodo rojo compactado. Igualmente, la percolación de disoluciones acuosas diluidas de los compuestos orgánicos apolares TCE y heptano no provocó cambios importantes en los valores de S_{BET} del lodo rojo, en concordancia con la ausencia de efectos sobre la permeabilidad del material y la mínima variación en el valor de la constante dieléctrica de la disolución percolada. En cuanto al agua de mar, su paso a través del lodo rojo compactado produjo una disminución en el valor de la S_{BET} (~16%) inferior al provocado por las disoluciones de $CaCl_2$.

Tabla 3.3.1 – Superficie específica y parámetros de estructura de poro de lodo rojo compactado (Proctor estándar) permeado con diferentes fluidos orgánicos e inorgánicos.

Líquido	S_{BET} [a] (m^2/g)	C_{BET} [b]	V_{BET} [c] (cm^3/g)	S_m [d] (m^2/g)	V_m [e] (cm^3/g)	D_{BJH} [f] (Å)	S_{BJH} [g] (m^2/g)	V_{BJH} [h] (cm^3/g)
H_2O	24,3 ± 0,09	82,8	5,57	~ 0	~ 0	170	29,1	0,123
Metanol	21,6 ± 0,06	85,0	4,96	~ 0	~ 0	178	26,6	0,118
AcH	35,4 ± 0,20	160,3	8,14	5,6	0,0023	140	34,3	0,120
TCE	21,7 ± 0,12	66,2	4,98	~ 0	~ 0	154	26,9	0,103
Heptano	22,1 ± 0,11	71,1	5,08	~ 0	~ 0	153	27,4	0,105
$CaCl_2$	16,4 ± 0,06	78,5	3,77	~ 0	~ 0	166	20,5	0,085
H_2O mar	20,4 ± 0,06	89,7	4,68	0,2	~ 0	163	24,8	0,101

[a]Superficie específica calculada por el método BET; [b]Constante ecuación BET; [c]Volumen de N_2 correspondiente a la monocapa; [d]Superficie de microporos (método t); [e]Volumen de microporos; [f]Diámetro medio de poro determinado por el método BJH; [g]Superficie específica calculada por el método BJH; [h]Volumen de poros total determinado por el método BJH.

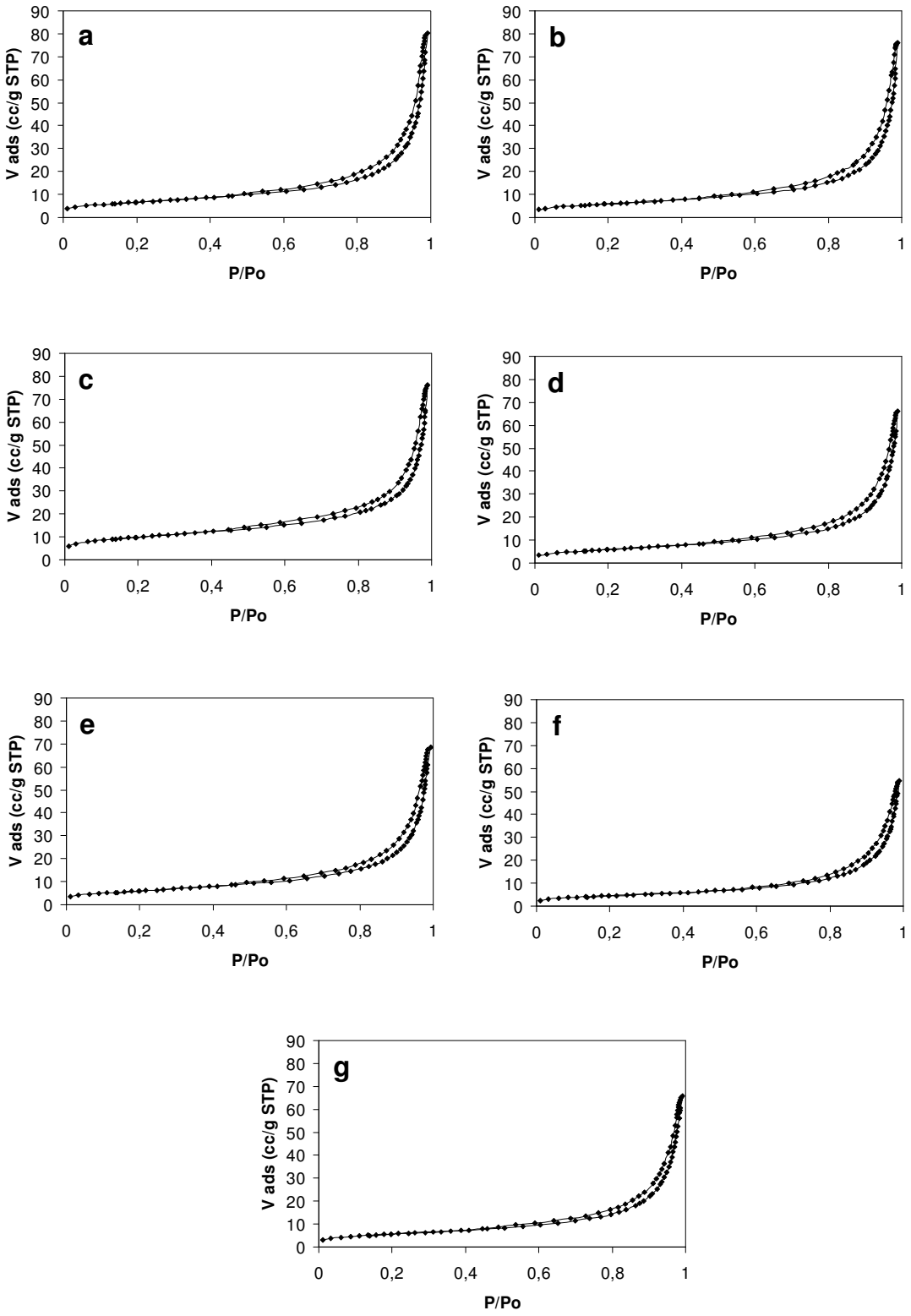


Figura 3.3.1 – Isotermas de adsorción de N_2 de lodo rojo tras la interacción con (a) agua destilada, (b) metanol, (c) ácido acético, (d) TCE, (e) n-heptano, (f) $CaCl_2$ y (g) agua de mar.

Los cambios en la superficie específica son el reflejo de modificaciones en la estructura y distribución de tamaños de poro del material. Este aspecto ha sido identificado como uno de los principales factores que gobiernan la permeabilidad de las arcillas (Haus y Czurda, 1995).

En el contexto de la porosimetría es conveniente clasificar los poros de acuerdo a su tamaño y posición en la microestructura. De acuerdo con la IUPAC (1985), el especio poroso se divide en micro- (<2 nm), meso- (2 – 50 nm) y macroporos (>50 nm). Los microporos son poros intracristalinos, es decir, poros existentes entre las capas elementales de un cristal de un mineral de arcilla. Los mesoporos son poros intercristalinos formados por cristales de minerales de arcilla. Los microporos y los mesoporos pueden ser detectados por métodos de adsorción de gas. Los macroporos son poros existentes dentro de (poros intraagregado) o entre (poros interagregados) agregados de partículas de arcilla.

La figura 3.3.2 muestra las distribuciones de tamaños de poro BJH obtenidas para muestras de lodo rojo compactado tras su permeación con las disoluciones referidas anteriormente, mientras que los parámetros de estructura de poro se muestran en la tabla 3.3.1.

De modo general, las distribuciones de tamaños de poro obtenidas concuerdan con los valores de superficie específica y el comportamiento de permeabilidad observado para el lodo rojo permeado con los diferentes fluidos ensayados. Es importante señalar que en todos los casos, la distribución de tamaños de poro no fue monodispersa, es decir, la distribución BJH fue amplia y el diámetro medio de poro no fue coincidente con el diámetro de poro correspondiente al máximo, lo que refleja la heterogeneidad de tamaños de poro del material y la existencia de porosidad de tipo textural o interpartícula (Goyne *et al*., 2002).

En primer lugar, la distribución BJH obtenida tras la percolación de metanol al 80% (v/v) (Figura 3.3.2.b) no experimentó variaciones significativas en comparación con la obtenida tras el paso de agua destilada (Figura 3.3.2.a), obteniéndose un valor de diámetro de poro medio similar, lo que se muestra de acuerdo con el comportamiento de permeabilidad al metanol.

La permeación de la disolución acuosa de ácido acético a pH 2 produjo una modificación significativa de la distribución de tamaños de poro BJH, caracterizada por un aumento de la mesoporosidad, evidenciada por el incremento en el pico correspondiente a diámetros de ~40 Å (4 nm) y una disminución en la porosidad

textural o inter-particula (figura 3.3.2.c). El diámetro medio de poro también experimentó una reducción de 30 Å. Estas observaciones se muestran de acuerdo con el comportamiento dispersivo sugerido por los experimentos de permeabilidad y el análisis de los efluentes.

Sin embargo, al comparar las microfotografías de barrido electrónico SEM de lodo rojo obtenidas tras la interacción del lodo rojo con agua (Figura 3.3.3. a) y con ácido acético puro (Figuras 3.3.3 b, respectivamente) se observa que la exposición del lodo rojo a este ácido en su forma concentrada induce procesos de agregación de las partículas, transformando la microestructura del material de un estado disperso a un estado agregado. Una microestructura más heterogénea se traduce en un suelo con menor resistencia y mayor permeabilidad (Hohmann-Porebska, 2002). Es evidente que esta formación de microagregados, con aumento del espacio inter-agregados, se traduce en la formación de microfisuras en el lodo rojo compactado y posible aumento de la permeabilidad. Estas observaciones concuerdan con el efecto de este ácido sobre las propiedades índice del lodo rojo (límites de Atterberg y ensayos de sedimentación) y subrayan la importancia de la concentración de ácido acético en su efecto potencial sobre la barrera de lodo rojo compactado: disoluciones diluidas inducen un estado dispersivo, con una microestructura homogénea, y una baja permeabilidad; mientras que disoluciones concentradas del ácido ejercen un efecto drástico sobre la microestructura y el comportamiento geotécnico – hidráulico del material.

Para el lodo rojo permeado con las disoluciones de $CaCl_2$ (Figura 3.3.2.f) se observó una distribución de tamaños de poro completamente diferente a la anterior. La distribución BJH obtenida refleja cambios significativos en la microestructura del material tras la interacción con Ca^{2+}, que muestran la existencia de procesos de agregación inter-particula debido al desarrollo de fuerzas atractivas, según se deduce de la disminución observada en el pico a ~35 Å, indicativa de una reducción en el espacio poroso intercristalino (mesoporos) y en general del espacio poroso del lodo rojo tras la interacción con el $CaCl_2$. Por el contrario, el diámetro medio de poro (Tabla 3.3.1) prácticamente no experimentó variación, probablemente debido a la distribución heterogénea de tamaños de poro exhibida por el material y la presencia de porosidad textural que contribuye significativamente a la porosidad total del lodo rojo. Las modificaciones inducidas por el $CaCl_2$ en las propiedades de estructura y distribución de poros del lodo rojo contrastan con la ausencia de efectos sobre la permeabilidad de la barrera de lodo rojo compactado. Esto parece indicar que el flujo de líquido en el lodo

rojo compactado se produce principalmente a través de los poros intra- e interagregados, y que la contribución de los mesoporos (intercristalinos) no es determinante.

La distribución BJH, y el diámetro medio de poro, obtenidos para lodo rojo permeado con agua de mar (Figura 3.3.2.g) fueron similares a las obtenidas con $CaCl_2$, aunque la mesoporosidad del lodo rojo solo experimentó una ligera reducción, lo que concuerda con el valor de superficie específica y con el comportamiento hidráulico observado anteriormente.

La permeación con las disoluciones acuosas diluidas de TCE (1100 mg/l) y n-heptano (53 mg/l) (Figuras 3.3.2.d y e, respectivamente) no produjo cambios en la mesoporosidad del lodo rojo. La distribución de tamaños de poro BJH y el diámetro medio de poro estimado fueron similares para el lodo rojo permeado con ambas disoluciones. Igualmente, las microfotografías SEM obtenidas no mostraron cambios importantes en la microestructura del material tras la interacción con la disoluciones diluidas de estos compuestos orgánicos (Figura 3.3.3.c). Sin embargo, las microfotografías obtenidas tras la exposición del lodo rojo a disoluciones concentradas de TCE (Figura 3.3.3.d) muestran que los compuestos orgánicos de baja constante dieléctrica en su forma pura afectan gravemente a la microestructura del lodo rojo, induciendo procesos de agregación de partículas, dando lugar a una microestructura agregada y heterogénea. Como en el caso del ácido acético puro, la separación entre microagregados se hizo evidente tras la exposición a los fluidos orgánicos, lo que crea grandes poros y formación de microfisuras de contracción que representan caminos de flujo preferente.

Estas observaciones están de acuerdo con la destrucción total de la plasticidad del lodo rojo al interaccionar con TCE o n-heptano puros y la floculación casi inmediata de las partículas de lodo rojo en suspensiones de estos compuestos, lo que sugiere un gran grado de afectación de las propiedades impermeabilizantes del lodo rojo compactado al interaccionar con este tipo de compuestos orgánicos. Por el contrario, la permeabilidad del lodo rojo compactado cayó a cero al permear ambos compuestos en su forma pura. Esto puede ser explicado considerando que el lodo rojo compactado estaba saturado con agua antes de la permeación con los fluidos orgánicos.

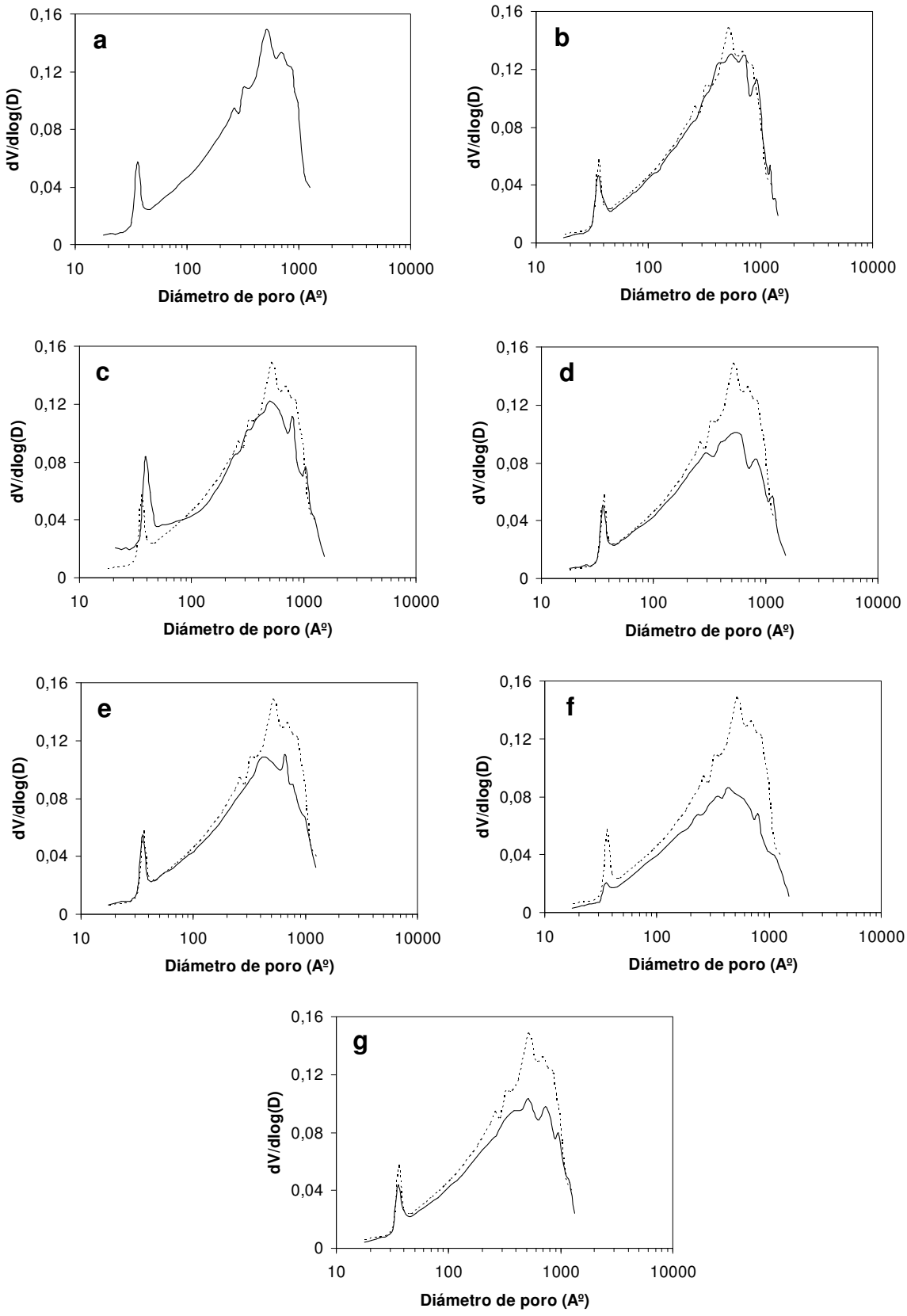


Figura 3.3.2 – Distribución de tamaños de poro BJH para lodo rojo tras su interacción con (a) agua destilada, (b) metanol, (c) ácido acético, (d) TCE, (e) n-heptano, (f) $CaCl_2$ y (g) agua de mar.

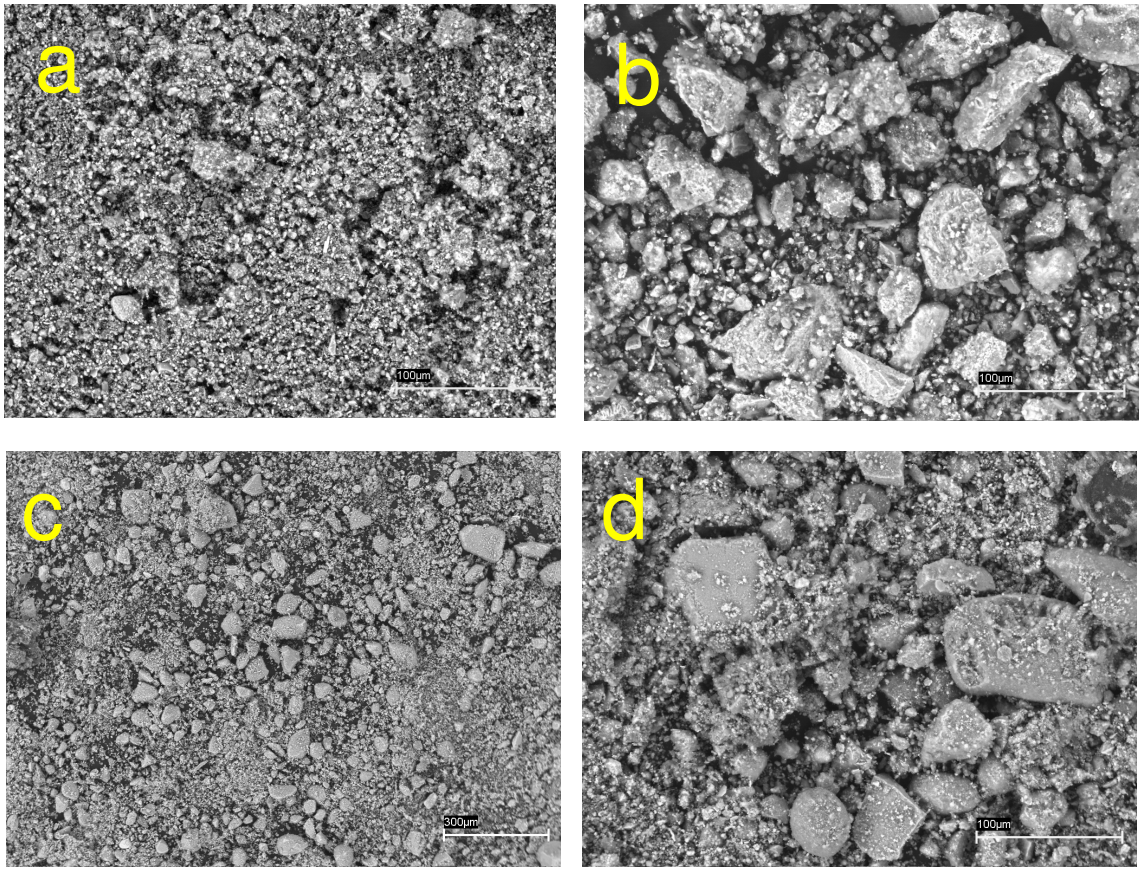


Figura 3.3.3 – Microfotografías SEM de lodo rojo tras su interacción con (a) agua destilada, (b) ácido acético concentrado, (c) TCE 1100 mg/l y (d) TCE concentrado

Al respecto, Haus y Czurda (1995) mostraron que cuanto más bajo sea el contenido inicial de agua de una arcilla, más intensos serán los cambios estructurales que experimentará al interaccionar con fluidos orgánicos de baja constante dieléctrica y que el principal flujo de estos fluidos se produce a través de los poros inter-agregados, mientras que en una muestra saturada los poros intra-agregados permanecen llenos con agua capilar. Como hemos visto, el lodo rojo en agua presenta una microestructura dispersa y bastante homogénea, lo que dificulta el desplazamiento del agua capilar por el fluido orgánico por efectos de tensión superficial de los mesoporos y de los poros intra-gregados. Ahora bien, como ha mostrado el estudio SEM, al exponer el lodo rojo seco a estos líquidos en su forma pura, el espacio inter-agregado aumenta drásticamente, por lo que el trasporte convectivo se facilitaría y posiblemente la estabilidad geotécnica de la barrera y su comportamiento de permeabilidad se verían gravemente afectadas.

3.4. Ensayos de solubilidad.

Como parte complementaria del estudio de compatibilidad química se realizaron ensayos de solubilidad del lodo rojo en diferentes disoluciones neutras, ácidas y básicas, con especial atención a los dos últimos casos.

3.4.1. Disolución en agua.

Evidentemente, entre los líquidos con los cuales la barrera de lodo rojo interaccionará con frecuencia se encuentra el agua. En este apartado se presentan los resultados de solubilidad obtenidos para los principales componentes del lodo rojo, lixiviados por extracciones sucesivas con agua destilada (relación sólido:líquido 1:200). Los resultados obtenidos de pH, conductividad eléctrica y elementos disueltos se muestran en la tabla 3.4.1.

Tabla 3.4.1 – Valores de pH, conductividad eléctrica a 25 ºC (µS/cm), cationes básicos, hierro y aluminio disueltos (mg/kg) en los sucesivos (1 a 6) extractos acuosos de lodo rojo. Los valores en paréntesis expresan los porcentajes disueltos del contenido total en el lodo rojo. Relación lodo rojo:agua 1:200. Tiempo de extracción : 60 min.

Extracto	pH	C.E.	Na	K	Ca	Mg	Fe	Al	Ti
1	9,6	106	3640 (10,6)	96 (21,2)	1040 (2,3)	60 (6,9)	160 (0,06)	340 (0,5)	ND
2	8,2	52	1180 (3,4)	20 (4,9)	960 (2,1)	40 (4,6)	180 (0,07)	100 (0,2)	ND
3	7,7	31	620 (1,8)	20 (4,9)	600 (1,3)	20 (2,3)	40 (0,02)	ND	ND
4	7,6	22	380 (1,1)	20 (4,9)	420 (0,9)	20 (2,3)	ND	ND	ND
5	7,7	11	180 (0,5)	-	200 (0,5)	4 (0,5)	ND	ND	ND
6	7,1	12	160 (0,5)	-	200 (0,5)	4 (0,5)	ND	ND	ND
TOTAL			6160 (17,9)	146 (36,0)	3420 (7,6)	148 (17,0)	380 (0,14)	440 (0,7)	ND

ND = cantidades disueltas por debajo del límite de detección.

El pH de los extractos disminuyó desde valores próximos a 9,6 en la primera extracción hasta valores próximos a la neutralidad en la sexta, con una disminución paralela de la conductividad eléctrica. Sodio y calcio fueron los elementos extraídos en mayor cantidad y responsables del elevado pH inicial de los extractos. La cinética de lavado en agua de ambos elementos fue diferente. La velocidad inicial de liberación fue

mayor para el ión Na^+ que para el ión Ca^{2+}. En el primer ciclo de extracción fue extraído ~60% del Na^+ total extraído tras los seis ciclos de extracción, mientras que para el Ca^{2+} la cantidad extraída en el primer ciclo representó ~30% de la cantidad total extraída. En cualquier caso, como se ha explicado anteriormente, la cinética de liberación de Na^+ del lodo rojo es un proceso lento, como se evidencia en que, tras cinco ciclos de lavado, aún fueron extraídos 160 mg/kg de Na^+ adicionales en el sexto lavado (representando ~0,5% del Na^+ total). La cantidad total de Na^+ extraído en agua tras los seis ciclos de extracción representó únicamente ~18% del contenido total en Na^+ del lodo rojo, mientras que la cantidad total de Ca^{2+} extraído fue todavía más baja (representando ~8% del contenido total en Ca^{2+} del lodo rojo).

En cuanto a K^+ y Mg^{2+}, las cantidades extraídas fueron netamente inferiores, como es normal considerando las bajas concentraciones de ambos elementos en el lodo rojo (405 y 869 mg/kg, respectivamente). Sin embargo, en el caso del K^+, la cantidad extraída representó el 36% del K^+ total presente en el lodo rojo. De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede establecer la siguiente secuencia de lixiviación en agua de los cationes básicos del lodo rojo, atendiendo al porcentaje de catión extraído en relación al contenido total en el lodo rojo:

$$K^+ > Na^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+}$$

Secuencia que concuerda con la secuencia de lixiviación obtenida mediante el método de determinación de cationes solubles de Rhoades (1982). Evidentemente, desde el punto de vista medioambiental es más importante el comportamiento de lixiviación del catión alcalino Na^+, que se encuentra presente en el lodo rojo en concentraciones muy elevadas. Los resultados obtenidos, al ser comparados con los resultados de cationes solubles obtenidos mediante el método de Rhoades (1982), que emplea una única etapa de extracción con una relación sólido:líquido 1:5, ponen de manifiesto las limitaciones de este último para evaluar el comportamiento de solubilidad en agua de los cationes básicos en suelos altamente salinos, pues las cantidades totales de cationes extraídas en este último fueron ~7, 100, 6 y 60 veces inferiores para los iones Na^+, Ca^{2+}, K^+ y Mg^{2+}, respectivamente.

Por otra parte, desde el punto de vista de la integridad estructural de la barrera de lodo rojo compactado, probablemente tenga más importancia el comportamiento de solubilidad de los componentes oxídicos mayoritarios: (hidr)óxidos de Fe, Al y Ti. Los

resultados obtenidos muestran la elevada estabilidad de estos componentes del lodo rojo, como se evidencia en las bajas cantidades disueltas de esos constituyentes (< 0,2 – 1% del Fe y Al total en el lodo rojo, respectivamente). La disolución de Ti fue despreciable.

Los resultados obtenidos muestran la estabilidad del material en medio acuoso. Desde el punto de la compatibilidad ambiental, la lixiviación de constituyentes alcalinos debe ser tenida en cuenta, aunque el pH y la concentración salina disminuyen con el lavado a valores tolerables para el medio.

3.4.2. Interacción del lodo rojo con ácidos: neutralización y disolución.

El estudio de la interacción del lodo rojo con ácidos presenta un triple interés. En primer lugar, y teniendo en cuenta que gran parte de los residuos generados en los procesos industriales son ácidos, es importante conocer el comportamiento de disolución del lodo rojo al interaccionar con disoluciones ácidas, con la finalidad de evaluar la estabilidad del material al ser expuesto a los residuos ácidos. La influencia de las disoluciones ácidas de ácido acético sobre el comportamiento geotécnico e hidráulico del lodo rojo compactado, y en parte también su comportamiento de solubilidad, han sido descritos en los apartados anteriores. Sin embargo, en esos experimentos la capacidad de neutralización del lodo rojo no fue agotada, y el pH del efluente no descendió por debajo de 8. En segundo lugar, desde el punto de vista ambiental es necesario considerar el comportamiento de solubilidad de los metales traza presentes en el lodo rojo en función del pH. Como es conocido, los metales pesados presentan una solubilidad mayor a pH ácido, por lo que es importante evaluar la movilidad de estos metales en disoluciones fuertemente ácidas. En tercer lugar, desde el punto de vista de la inactivación de residuos, una de las propiedades más interesantes del lodo rojo es su capacidad de neutralización de ácidos, debido a la presencia de compuestos de naturaleza alcalina en su composición. La neutralización de residuos ácidos conteniendo elevadas concentraciones de metales pesados reduce la movilidad de los mismos por precipitación. Esto supone la obtención de residuos más seguros, más manejables, y menos perjudiciales para el medioambiente.

En este apartado se presentan y discuten los resultados obtenidos para la interacción del lodo rojo con disoluciones de ácido clorhídrico, un ácido fuerte utilizado en la mayor parte de los estudios de interacción del lodo rojo con ácidos (Glenister y Thornber, 1985; Wong y Ho, 1988), y de ácido acético, un ácido débil, utilizado en el

procedimiento de lixiviación TCLP para evaluar la toxicidad de un residuo y empleado en los experimentos de permeabilidad y de ensayos índice realizados en el presente estudio. El comportamiento de solubilidad y la capacidad de neutralización del lodo rojo fueron estudiados para ambos compuestos.

3.4.2.1. Neutralización de ácidos.

Para estudiar la capacidad de neutralización de ácidos del lodo rojo se realizaron tres experimentos: (i) Un experimento de valoración rápida con adición progresiva de alícuotas de HCl 0,1M a una suspensión de lodo rojo en agua, hasta un pH final de ~2. El tiempo de equilibrio de la suspensión de lodo rojo entre cada adición de ácido fue de 5 minutos, por lo que la curva obtenida puede considerarse una curva de neutralización instantánea (Hughes *et al.*, sin fecha). (ii) Un experimento de valoración de equilibrio, en el cual una cantidad constante de lodo rojo fue mezclada con concentraciones crecientes de HCl durante un período de 24 horas. La curva de neutralización resultante puede ser considerada como la curva de valoración de equilibrio, y (iii) Un experimento de neutralización de tipo Jensen, dirigido a evaluar la dosis de lodo rojo requerida para llevar el pH de una disolución ácida de un pH dado a otro.

(i) Curva de neutralización instantánea.

La curva de pH de la suspensión de lodo rojo frente a la adición de ácido se muestra en la figura 3.4.1. La curva de neutralización obtenida presenta una forma similar a las curvas de neutralización instantánea obtenidas por Hughes *et al*. (sin fecha) y por Snars *et al*. (2004) para lodo rojo con diferentes orígenes y composición. La curva de neutralización se caracteriza por una disminución rápida del pH desde un valor inicial de 9,3 a pH ~5. Sin embargo, la adición de ácido por encima de 0,4 moles H^+/kg (pH ~5) solo produjo un ligero descenso en el valor de pH, lo que se refleja en la curva obtenida, en la cual se observa una meseta en el intervalo de pH 5–4 (equivalente a una adición de ácido de 2 moles H^+/kg de lodo rojo). La adición de ácido por encima de 2 moles H^+/kg produjo una nueva disminución lenta y progresiva en el pH de la suspensión hasta pH ~2 (que se corresponde con una adición de ácido de ~5,5 moles H^+/kg de lodo rojo). En la curva de neutralización obtenida se pueden observar tres puntos de inflexión a pH ~5, pH ~4 y pH ~3, correspondientes a los intervalos de pH 9,3 – 5, pH 5 – 4 y 3 – 2, respectivamente. Las capacidades tampón correspondientes a pH 6,5, pH 4,3 y pH 2,3, calculadas a partir de la curva de neutralización obtenida,

fueron 0,1, 1,7 y 4,8 moles H^+/kg de lodo rojo. Es importante señalar que estos valores se corresponden con una capacidad de neutralización inmediata, que puede considerarse representativa de cortos períodos de contacto entre el lodo rojo y el líquido residual ácido.

El pH del punto inicial de la curva de neutralización representa la cantidad de álcali libre en el seno de la disolución al comienzo de la adición de ácido. En el caso de las suspensiones de lodo rojo, este valor de pH (~9,3) se corresponde con la cantidad de álcali "residual" en el lodo rojo, procedente de la etapa de digestión alcalina de la bauxita, y que se libera (hasta el equilibrio) por la agitación de la suspensión (Chvedov *et al*., 2001). Puesto que los iones hidróxilo libres presentan una mayor movilidad en disolución, reaccionarán en primer lugar con el ácido añadido. A pH neutro, prácticamente la totalidad de los iones hidróxilo libres habrán sido consumidos por la adición de ácido. La curva de neutralización característica para una disolución de álcali puro experimentará en este punto un descenso brusco en el valor del pH, mientras que la existencia de una meseta en las curvas de neutralización es indicativa de capacidad amortiguadora o tampón.

La meseta en la curva de neutralización del lodo rojo en el intervalo de pH ~5 – 4 es consecuencia de la interacción de los H^+ con los componentes sólidos del lodo rojo. La neutralización de los H^+ añadidos por el lodo rojo puede ocurrir mediante reacciones de adsorción de los H^+ en las superficies del lodo rojo, que en disoluciones acuosas básicas presentan grupos superficiales hidroxilo ionizados ($S–O^-$), los cuales pueden consumir H^+ de acuerdo con la reacción: $S–O^- + H^+ = S–OH$. Los H^+ añadidos también pueden ser consumidos por la disolución de los componentes del lodo rojo, como se pone de manifiesto por el hecho de que el pH de la suspensión tiende a aumentar con el tiempo de contacto. Puesto que el lodo rojo es un material heterogéneo, es plausible pensar que la disolución –y consiguiente neutralización de H^+– de los diferentes componentes del material, ocurrirá a diferente pH. Por tanto, la neutralización de H^+ para un intervalo de pH dado puede deberse a la disolución de uno o varios componentes del material en ese intervalo de pH. A este respecto, la disolución de cationes del lodo rojo en función del pH puede aportar información sobre el comportamiento del lodo rojo durante la neutralización de ácidos, para lo cual fueron medidas las concentraciones de Na, Ca, Mg, Fe, Al y Si disueltas tras neutralización del lodo rojo hasta pH 6, pH 4 y pH 2. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.4.2.

Tabla 3.4.2 – Cantidades disueltas (mg/kg) de componentes del lodo rojo por neutralización con HCl 0,1M a pH final 6, 4 y 2. Los datos en paréntesis expresan el porcentaje de elemento disuelto en relación a su concentración en el lodo rojo

pH	Fe	Na	Ca	Mg	Al	Si
6	71	4003	4220	23	101	680
	(0,03)	(11,63)	(9,42)	(2,65)	(0,16)	(3,82)
4	223	15500	8910	19	9792	13840
	(0,08)	(45,05)	(19,91)	(2,19)	(15,54)	(77,77)
2	623	18540	17250	94	20980	20970
	(0,23)	(53,89)	(38,54)	(10,82)	(33,30)	(100)

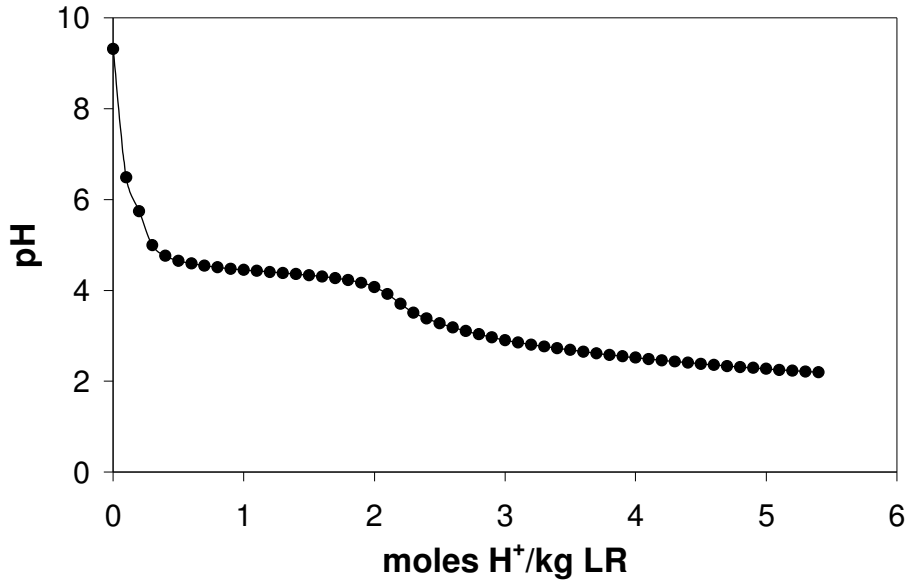


Figura 3.4.1 – Curva de neutralización instantánea de una suspensión de lodo rojo en agua desionizada (0,1 g LR : 25 ml). Tiempo de equilibrio entre adiciones de HCl 0,1M = 5 min.

Inicialmente, como se ha explicado anteriormente, la adición únicamente de agua produce la liberación de Na, que se encuentra como álcali residual adsorbido, y de pequeñas cantidades de Al y Si, debido a la desorción del Na cáustico y del aumento de la solubilidad del DSP como consecuencia de la dilución de la suspensión, respectivamente (Thornber y Hughes, 1992). La adición de ácido para reducir el pH de la suspensión de lodo rojo de 9,2 a 6,5 produce la disolución de Na y Ca de los sólidos del lodo rojo. El lodo rojo generado mediante el proceso Bayer retiene una cantidad considerable de álcali residual, el cual, en equilibrio con el CO_2 atmosférico, produce carbonato de sodio. Por lo tanto, la neutralización en la región inicial de la curva supone

principalmente la disolución de hidroxi-carbonatos de Na (Thornber *et al*., 1985). La tasa media de disolución para el Na en esta primera región de la curva de neutralización fue de 0,87 mol Na^+/mol H^+ añadido. A pH ~8,3 el Ca del lodo rojo comienza a disolverse. El carbonato de calcio contribuye a la neutralización de H^+ entre pH 8,3 y pH 7, como consecuencia de la descomposición ácida de la calcita (Wong y Ho, 1988). Aunque la tasa de disolución de Ca^{2+} en esta primera región de la curva fue de 0,11 mol Ca^{2+}/mol H^+ añadido, inferior a la de Na^+, la cantidad disuelta de ambos elementos a pH 6 fue similar (incluso ligeramente superior para el Ca^{2+}) (Tabla 3.4.2). La cantidad de Na y Ca disueltos en este primera región de la curva de neutralización representan únicamente el 12% y el 9% de su concentración total en el lodo rojo, lo que indica que las reacciones de disolución de ambos elementos son lentas y que la gran mayoría de los compuestos alcalinos del lodo rojo (~90%) permanecieron sin reaccionar tras la neutralización inmediata a pH 6.

La disminución del pH de la suspensión hasta pH 4 produjo un aumento en la concentración de Na en disolución hasta un valor máximo de 15,5 g/kg de lodo rojo, lo que supone una disolución adicional de 11,5 g Na^+/kg de lodo rojo en el intervalo de pH 6 – 4. La tasa media de disolución de Na en esta segunda región de la curva de neutralización fue de 0,26 mol Na^+/mol H^+, inferior a la tasa de disolución del catión en la primera región de la curva, lo que es indicativo de una menor disponibilidad del Na para la neutralización. Igualmente, la concentración de Ca disuelto también experimentó un incremento al reducir el pH de la suspensión a pH 4. La cantidad de Ca disuelto en el intervalo de pH 6–4 fue de 4,7 g Ca^{2+}/kg de lodo rojo, lo cual representa aproximadamente el 60% de la cantidad disuelta de Na en el mismo intervalo de pH. La tasa media de disolución de Ca para esta segunda región de la curva fue de 0,062 mol Ca^{2+}/mol H^+ añadido, lo que supone una reducción de aproximadamente a la mitad en el valor de la tasa de disolución observada en la primera parte de la curva de neutralización. Las cantidades de Na y Ca disueltos por neutralización rápida a pH 4 representan el 45% y el 20% de las cantidades totales respectivas presentes en el lodo rojo, lo que indica que gran parte de los compuestos alcalinos del lodo rojo solo se ceden a la disolución tras períodos prolongados y adición de grandes cantidades de ácido.

El aspecto más destacable de esta segunda parte de la curva de neutralización es la disolución de importantes cantidades de Al y Si. La tasa media de disolución de Al en esta segunda región de la curva de neutralización fue de 0,18 mol Al^{3+}/mol H^+ añadido

y para el Si fue de 0,23 mol Si^{4+}/mol H^+ añadido. Este comportamiento se muestra de acuerdo con las observaciones de Hughes *et al*. (sin fecha) y Wong y Ho (1988), quienes observaron un aumento brusco en la solubilidad del Al del lodo rojo con un descenso del pH de 6 a 4. La disolución de Al fue acompañada por la disolución de Si en cantidades aproximadamente equivalentes. De acuerdo con Thornber *et al*. (1985), un aumento en la concentración de SiO_2 en disolución, de manera paralela a la disolución de Al, a pH ≤ 5 sugiere la disolución de los aluminosilicatos zeolíticos del lodo rojo integrantes del producto de desilicación (DSP). Las cantidades de Al y Si disueltas a pH 4 representaron el 16 y el 78% del contenido total en el lodo rojo, respectivamente, lo que sugiere que las formas cristalinas de Al presentes en el lodo rojo permanecieron sin reaccionar a este pH.

En relación al Fe, la baja solubilidad de los óxidos cristalinos de Fe predominantes en el lodo rojo (principalmente hematites) se refleja en la baja concentración de Fe disuelto a pH 4. Aunque ésta experimentó un aumento de ~3 veces en relación a la cantidad disuelta a pH 6, la cantidad total disuelta representó únicamente el 0,08% del Fe total. La tasa media de disolución del Fe en el intervalo de pH 6–4 fue tan solo de 0,0014 mol Fe^{2+}/mol H^+ añadido, por lo que su contribución a la neutralización de H^+ en este intervalo de pH puede considerarse despreciable. Por tanto, se puede considerar que en el intervalo de pH 6–4, la disolución de aluminosilicatos del DSP contribuye en gran medida a la capacidad de neutralización de H^+ del lodo rojo.

Para una adición de ácido de 5,4 mol H^+/kg de lodo rojo el pH de la suspensión alcanzó un valor próximo a 2. En esta tercera parte de la curva de neutralización las concentraciones de Na y Ca disueltos continuaron aumentando. En el intervalo de pH 4–2 se disolvieron 8340 mg/kg adicionales de Ca, lo que representa ~1,8 veces la cantidad de Ca disuelta en el intervalo de pH 6–4. Este Ca adicional puede proceder de la calcita no disuelta a pH 8 y de la disolución de otros componentes alcalinos, trialuminato de Ca (TCA),$Ca_3Al_2(OH)_{12}$ –no neutralizados a pH 4 debido al bajo período de equilibrio entre adiciones consecutivas de ácido– y a la disolución de minerales de tipo zeolítico que contengan Ca. La tasa media de disolución de Ca en el intervalo de pH 4–2 fue de 0,21 mol Ca^{2+}/mol H^+ añadido. El aumento observado para el Na disuelto en este intervalo de pH fue inferior a la del Ca.

En el intervalo de pH 4–2 se disolvieron 3040 mg/kg de Na adicionales, una cantidad ~3,8 veces inferior a la disuelta en la región pH 6–4. La tasa media de disolución de Na^+ en esta parte de la curva fue de 0,039 mol Na^+/mol H^+ añadido, la

más baja observada. Esto indica que la mayoría del álcali sódico en forma libre ya reaccionó previamente, y que el Na se libera lentamente en esta parte de la curva de neutralización, probablemente a medida que el DSP se disuelve completamente. Por tanto, se puede concluir que la contribución del ión Na^+ a la neutralización de H^+ en este intervalo de pH es menor. Además de Ca y Na, en esta última parte de la curva de neutralización se observó un aumento en la concentración de Mg disuelto, aunque la contribución de este catión a la neutralización de H^+ se puede considerar despreciable considerando su baja concentración en el lodo rojo (0,14%).

En cuanto al Al y el Si, tras la neutralización del lodo rojo a pH 2, la cantidad disuelta de ambos elementos fue prácticamente equivalente, de acuerdo con la estequiometría de los principales minerales zeolíticos identificados en el lodo rojo: sodalita, $Na_4Al_3Si_3O_{12}Cl$ (Brunori *et al*., 2005), un mineral similar a nosean, $Na_6[AlSiO_4]_6Na_2X \cdot xH_2O$ (Cardile, 1989), y cancrinita, $Na_6Ca_{1,5}Al_6Si_6O_{24}(CO_3)_{1,6}$ (Santona *et al*., 2006). La tasa media de disolución de Al y Si en el intervalo de pH 4–2 fue de 0,12 y 0,08 mol Al^{3+}-Si^{4+}/mol H^+ añadido, respectivamente. Las cantidades de Al y Si disueltas por neutralización del lodo rojo a pH 2 representaron el 33 y el 100%, respectivamente, de su concentración total en el lodo rojo, lo que sugiere la completa disolución del DSP a este valor de pH.

En cuanto al Fe, la acidificación a pH 2 produjo un aumento en la concentración de Fe en disolución, probablemente debido a a la disolución de la pequeña cantidad de óxidos de Fe amorfos presentes en el lodo rojo (<0,1% del Fe total). En el intervalo de pH 4–2 se disolvieron 400 mg/kg de Fe adicionales (aproximadamente el doble que en el intervalo de pH 6–4), aunque la tasa media de disolución para este elemento fue tan solo de 0,0021 mol Fe^{2+}/mol H^+ añadido. A pesar del aumento observado, la cantidad de Fe disuelta tras neutralización a pH 2 representó únicamente el 0,23% del Fe total. Este comportamiento concuerda con los resultados de Wong y Ho (1988) y Hughes *et al*. (sin fecha), quienes observaron disolución de Fe solo a pH <2 y una tasa de disolución de 0,003 mol Fe^{2+}/mol H^+.

El grado de disolución del lodo rojo por neutralización con HCl fue estimado considerando la concentración total en el lodo rojo y las cantidades disueltas de Fe, Al, Si y Ti a pH 6, 4 y 2. Como se muestra en la tabla 3.4.3, la neutralización rápida del lodo rojo a pH 6 supone una disolución inferior al 0,1% del conjunto de los componentes estructurales del lodo rojo. La disminución del pH hasta 4 aumentó el porcentaje disuelto de estos elementos hasta el 2,4%, del cual la práctica totalidad es

atribuible a la disolución de aluminosilicatos. La neutralización hasta pH 2 aumentó el porcentaje disuelto hasta el ~4%, de nuevo atribuible a la disolución de aluminosilicatos.

Los óxidos de Fe cristalinos del lodo rojo permanecieron estables en todo el intervalo de pH 9,3–2, al igual que el TiO_2, el cual no fue detectado en ninguno de los extractos analizados. Estos resultados muestran la estabilidad del lodo rojo incluso a pH tan bajo como 2, y que, en el caso de interacción del lodo rojo con disoluciones residuales ácidas, la neutralización de éstas se realizaría a costa de la disolución de una pequeña fracción de los principales componentes estructurales del lodo rojo. Este aspecto es importante desde el punto de vista de la integridad de la barrera de lodo rojo compactado al interaccionar con residuos ácidos.

Tabla 3.4.2 – Porcentaje de lodo rojo disuelto estimado en relación a la concentración de elementos estructurales (Fe, Al y Si) disueltos en función del pH y su concentración total en el lodo rojo.

pH final	Fe (%)	Al (%)	Si (%)	Suma (%)
6	0,008	0,010	0,068	0,086
4	0,021	0,979	1,384	2,384
2	0,061	2,098	1,78	3,939

Lixiviación de metales pesados

La liberación de metales pesados potencialmente tóxicos también debe ser evaluada a la hora de considerar la compatibilidad medioambiental de un residuo susceptible de ser reutilizado. En la tabla 3.4.4 se muestran los resultados obtenidos para la liberación de As, Cd, Cu, Cr, Mn, Ni y Pb por neutralización rápida de la suspensión de lodo rojo a pH final 6, 4 y 2. De manera general, la concentración de metal disuelto aumentó con la disminución del pH de la suspensión de lodo rojo, o que se muestra de acuerdo con el comportamiento de solubilidad característico de los metales. Las cantidades de metal disuelto fueron comparadas con los valores umbral establecidos por la US EPA en el método de lixiviación estándar TCLP (Toxicity characteristic leaching procedure) (USEPA, 1996), para la consideración de un residuo como peligroso o inerte. La cantidad disuelta de los metales estudiados no superó en ningún caso dicho valor umbral. Únicamente en el caso del Cr, presente en cantidades elevadas en el lodo rojo, la cantidad disuelta a pH 2 se aproximó al valor umbral de 100 mg/kg establecido por la USEPA.

Tabla 3.4.4 – Cantidades de As, Cd, Cu, Cr, Mn, Ni y Pb disueltos (mg/kg) por neutralización rápida de lodo rojo con HCl a pH final 6, 4 y 2, respectivamente. Los datos en paréntesis expresan la concentración de cada metal (µg/l) en la disolución tras la acidificación. Con fines comparativos se incluyen los valores umbral (mg/kg, en paréntesis µg/l) para la lixiviación TCLP (USEPA, 1996)

pH final	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb
6	-	-	14	2	-	0,5	2
			(55)	(6)		(2)	(8)
4	-	-	39	5	-	7	4
			(129)	(18)		(24)	(14)
2	0,6	-	86	16	0,1	17	8
	(4)		(315)	(52)	(0,3)	(56)	(25)
TCLP	100	20	100	-	-	140	100
(pH ~2,9)	(5000)	(1000)	(5000)			(7000)	(5000)

(ii) Curva de neutralización de equilibrio.

Diversos estudios (Glenister y Thornber, 1985; Wong y Ho, 1988; Thornber y Hughes, 1992) han mostrado que el pH de las suspensiones de lodo rojo en agua conteniendo diferentes concentraciones de ácido experimenta un aumento con el tiempo de reacción entre el lodo rojo y el ácido. La razón de esta variación ya ha sido apuntada anteriormente como la disolución lenta de algunos componentes del lodo rojo, lo cual hace que los H^+ sean consumidos al aumentar el tiempo de contacto y, como consecuencia, el pH aumenta. Esto se traduce generalmente en un desplazamiento de las curvas de neutralización hacia valores de pH más altos a medida que aumenta el tiempo de reacción. Este desplazamiento suele ser significativo al comparar curvas obtenidas para períodos de equilibrio en el intervalo de minutos con curvas con períodos de equilibrio de 24 horas o más. Sin embargo, las diferencias observadas al comparar curvas obtenidas para períodos de equilibrio por encima de 24 horas generalmente no son significativas. El tiempo de equilibrio establecido por diversas investigaciones para estudiar la neutralización de H^+ por lodo rojo varía entre las 18 horas (Chvedov *et al*. 2001) y las 2 semanas (Hughes *et al*.,sin fecha), aunque Glenister y Thornber (1985) concluyeron que un período de 24 horas de agitación es un período suficiente para estimar adecuadamente la capacidad de neutralización de ácido de una muestra de lodo rojo, siendo innecesario prolongar los experimentos más allá de este período, pues las diferencias entre las curvas de neutralización obtenidas no son significativas.

El aumento del tiempo de reacción entre el lodo rojo y el ácido no solo se traduce en un desplazamiento de la curva de neutralización, sino que además, en ocasiones es posible que la forma de la curva experimente una variación, haciéndose evidentes zonas tampón no presentes en la curva de neutralización instantánea. Esto se debe a que al aumentar el período de equilibrio puede ocurrir la disolución de ciertos componentes, con cinética de disolución lenta, los cuales permanecen sin disolverse para períodos de reacción cortos y una misma adición de H^+. Debido a estos efectos cinéticos, los mecanismos responsables de la neutralización para un intervalo de pH dado pueden ser diferentes, como consecuencia de la diferente contribución a la neutralización de H^+ de los diferentes componentes del lodo rojo. Estas diferencias hacen necesario el estudio de la interacción lodo rojo–ácido en el equilibrio. El estudio del comportamiento de disolución de cationes en estas condiciones permite obtener información detallada de los mecanismos responsables de la neutralización en función de la adición de ácido. La cantidad total de cationes disuelta en función del pH puede ser considerada como la cantidad máxima que puede ser liberada al medio por reacción con los H^+.

La curva de pH frente a la adición de ácido para un tiempo de equilibrio de 24 horas se muestra en la figura 3.4.2. Con fines comparativos también se muestra la curva de neutralización rápida obtenida para un tiempo de equilibrio de 5 minutos. Como se puede observar, la curva de neutralización de equilibrio (24 horas) obtenida es diferente de la curva de neutralización instantánea, lo que concuerda con las observaciones de Glenister y Thornber (1985), Wong y Ho (1988) y Thornber y Hughes (1992). El aumento del período de interacción lodo rojo – H^+ resultó en una curva de neutralización más compleja, con presencia de regiones tampón no evidentes en la curva de neutralización instantánea, lo que sugiere que los mecanismos responsables de la neutralización de ácido también experimentaron variación en relación a la neutralización rápida. En general, la capacidad de neutralización del lodo rojo aumentó al aumentar el tiempo de equilibrio, es decir, para alcanzar un mismo valor de pH la cantidad de ácido requerida es mayor. Las diferencias entre ambas curvas se hacen evidentes incluso a bajas adiciones de ácido, así, para una adición de ácido de tan solo 0,1 moles H^+/kg, el pH de la suspensión de lodo rojo tras un período de equilibrio de 5 minutos fue de 6,5, mientras que en el caso de un período de equilibrio de 24 horas, para alcanzar ese mismo valor de pH fue requerida la adición de 0,72 moles H^+/kg de lodo rojo. De acuerdo con Wong y Ho (1988), el descenso inicial de pH tras la adición

de ácido fuerte a la suspensión de lodo rojo se debe a la reacción inmediata de los componentes fácilmente solubles y cambiables del lodo rojo con el ácido añadido. Sin embargo, tras 24 horas de reacción, la liberación lenta de los componentes alcalinos del lodo rojo provocan un aumento en el pH, particularmente en la región tampón de la curva entre pH 7,6–4, lo que se traduce en un aumento significativo en el pH con el tiempo de reacción.

La curva de neutralización de equilibrio obtenida presenta una forma similar, con ligeras diferencias, a las curvas de neutralización obtenidas por Glenister y Thornber (1985), Wong y Ho (1988) y Hughes *et al*. (sin fecha), lo que sugiere un similar comportamiento de neutralización de ácidos del lodo rojo, independientemente de las diferencias de origen y composición. Evidentemente, dependiendo de la diferente composición y el proceso de extracción de la alúmina de la bauxita, la capacidad de neutralización de ácido puede ser diferente. Una diferencia destacable es el menor valor inicial de la suspensión de lodo rojo utilizado en este estudio (pH_0 ~9,3), frente a los valores de pH inicial en el intervalo 10–12 observados para lodo rojo producido en Australia (Glenister y Thornber, 1985; Wong y Ho, 1988), y que contrasta con el valor inicial de pH (H_2O 1:5) = 12,6 referenciado por Snars *et al*. (2004) para lodo rojo producido en la factoría de San Cibrao (España). La capacidad de neutralización a pH 7 fue de 0,48 mol H^+/kg lodo rojo, similar a los valores obtenidos por Snars *et al*. (2004), quienes obtuvieron valores de la capacidad de neutralización a pH 7 en el intervalo 0,45–1,6 mol H^+/kg lodo rojo. La capacidad de neutralización determinada a pH 4 fue de 2,0 mol H^+/kg, más baja que el valor obtenido por Zoumis *et al*. (2000) de 3,25 mol H^+/kg lodo rojo al mismo valor de pH. La variabilidad observada en la capacidad de neutralización se debe probablemente a variaciones en el contenido en álcali residual y a las variaciones de composición en la bauxita de origen y en el proceso de producción del lodo rojo.

En la curva de neutralización obtenida se pueden identificar tres zonas tampón significativas: pH ~7 – ~6, pH ~4 – ~3 y pH ~0,7 – ~0,5, y una tercera zona menos evidente (si se compara con la curva de neutralización inmediata) a pH ~9,3 – ~8. De manera similar, Wong y Ho (1988) identificaron también tres regiones tampón en la curva de neutralización a pH 7,8 – 6,2, pH 3,5 – 3,2 y pH 0,8 – 0,4, y una cuarta zona menos significativa a pH 10,0 – 8,3. Estos autores observaron que estas zonas tampón existen, más o menos para los mismos intervalos de pH, para las curvas de neutralización obtenidas para diferentes tiempos de reacción (entre 1 y 7 días), e

identificaron tres puntos de inflexión, observados a pK_1 = 8,6, pK_2 = 4,4 y pK_3 = 2,3. En el presente estudio fueron observados puntos de inflexión a pH ~7, pH ~5,6, pH ~3,8 y pH ~0,6. En la tabla 3.4.5 se muestran las capacidades de neutralización calculadas correspondientes a pH 8,6, pH 4,4 y pH 2,3 con la finalidad de comparar los resultados obtenidos con los resultados de Wong y Ho (1988).

Tabla 3.4.5 – Capacidad de neutralización del lodo rojo (mol H^+ / kg lodo rojo) a pH final 8,6, 4,4 y 2,3

pH	Kwinana (lodo filtros)[a]	Kwinana (último lavado)[b]	Point Comfort[c]	San Cibrao[d] (filtros)
8,6	0,22	0,37	1,45	0,06
4,4	1,88	1,12	4,16	2,02
2,3	4,00		8,80	4,3

[a]Wong y Ho (1988).
[b]Thornber *et al* (1985).
[c]Moore (1986)
[d]Presente estudio.

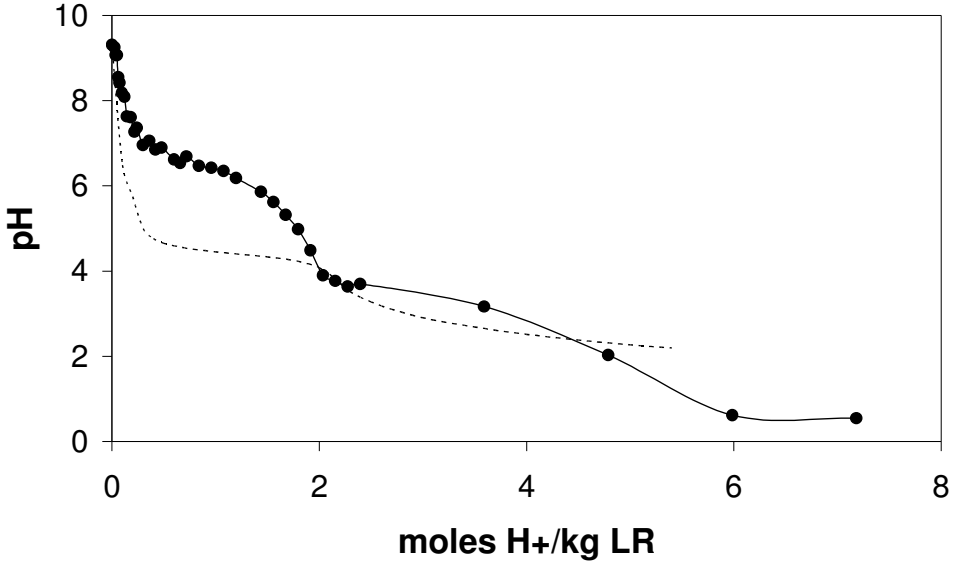


Figura 3.4.2 – Curva de neutralización de equilibrio (línea continua) para lodo rojo seco al aire y molido (<0,250 mm). Tiempo de reacción 24 horas. La línea discontinua muestra la curva de neutralización instantánea mostrada en la figura 3.4.1.

Los valores de capacidad de neutralización calculados para el lodo rojo estudiado fueron similares a los valores obtenidos por Wong y Ho (1988) al mismo valor de pH y para lodo rojo muestreado en la misma etapa de producción que el

utilizado en el presente estudio. Las diferencias observadas se deben a la heterogeneidad intrínseca del lodo rojo. La menor capacidad de neutralización observada a pH 8,6 para el lodo rojo estudiado sugiere la presencia de menor cantidad de alcalinidad libre, puesto que la capacidad de neutralización a pH 8,6 representa la alcalinidad debida a los iones hidroxilo del álcali residual lodo rojo, lo que concuerda con el menor pH inicial medido en el presente estudio.

Química de la interacción ácido / lodo rojo: disolución de cationes

Para adiciones de ácido pequeñas, las curvas de neutralización instantánea y de equilibrio se encuentran próximas. De acuerdo con Hughes *et al*. (sin fecha), la neutralización inicial del ácido con el lodo rojo se debe principalmente a la reacción con el licor alcalino. El licor alcalino del lodo rojo es básicamente un licor Bayer diluido que contiene tres componentes alcalinos: hidróxido, carbonato y aluminato. Es un aspecto bien conocido que el hidróxido reacciona con ácido a valores de pH elevados, de manera preferente a los otros componentes alcalinos del lodo rojo, los cuales reaccionan a valores de pH alcalinos, pero ligeramente inferiores (por encima de pH ~8) (Hughes *et al*., sin fecha). Por lo tanto, el componente alcalino mayoritario en la suspensión de lodo es hidróxido libre y el pH del residuo no tratado es controlado por la concentración de este componente en el licor.

La figura 3.4.3 muestra la disolución de cationes al final del período de reacción, en función de la cantidad de ácido añadida y del pH de equilibrio. Como se puede observar, en la primera parte de la curva de neutralización, correspondiente al intervalo de pH 9,3 – 8, se produce una disolución principalmente de Na, con una cantidad disuelta de 3529 mg Na/kg lodo rojo a pH 8 (lo que representa ~10% del Na total), a una tasa media de disolución de 2,02 mol Na^+/mol H^+ añadidos, mientras que la disolución de Ca en este mismo intervalo de pH fue muy inferior (131 mg Ca/kg lodo rojo, ~0,3% del Ca total) y más lenta, con una tasa de disolución media de 0,02 mol Ca^{2+}/mol H^+ añadido (Figura 3.4.4). La contribución por disolución del Mg^{2+} a la neutralización de H^+ en este intervalo de pH se puede considerar despreciable, considerando la baja concentración de este elemento en el lodo rojo, sobre todo en comparación con la contribución del Na^+, puesto que únicamente se disolvieron 0,73 mg Mg^{2+}/kg lodo rojo a pH 8 (representando únicamente el 0,08% del Mg total) con una tasa de disolución tan baja como 0,2 mmol Mg^{2+}/mol H^+ añadido. Las cantidades disueltas de Si y Al a pH 8 también fueron bajas, de 49 mg/kg y 33 mg/kg,

respectivamente, lo que representa tan solo ~0,3 y ~0,05% de sus respectivas concentraciones totales en el lodo rojo. La disolución de Al es consecuencia de la disolución parcial del DSP (que comienza a disolverse) y del aluminato tricálcico sintético (TCA) al añadir ácido (Hughes *et al*., sin fecha). La concentración de Si en disolución en este intervalo de pH experimentó una tendencia progresivamente ascendente, consecuencia de la disolución parcial del DSP, que comienza a pH 8,3 (Wong y Ho, 1988). La cantidad de Fe disuelto fue despreciable en este intervalo de pH, de acuerdo con el elevado grado de cristalinidad de los minerales de Fe presentes en el lodo rojo. Por lo tanto, los resultados obtenidos parecen confirmar que la capacidad de neutralización en la zona inicial de la curva de neutralización se debe principalmente a la disolución de hidroxi-carbonatos de Na.

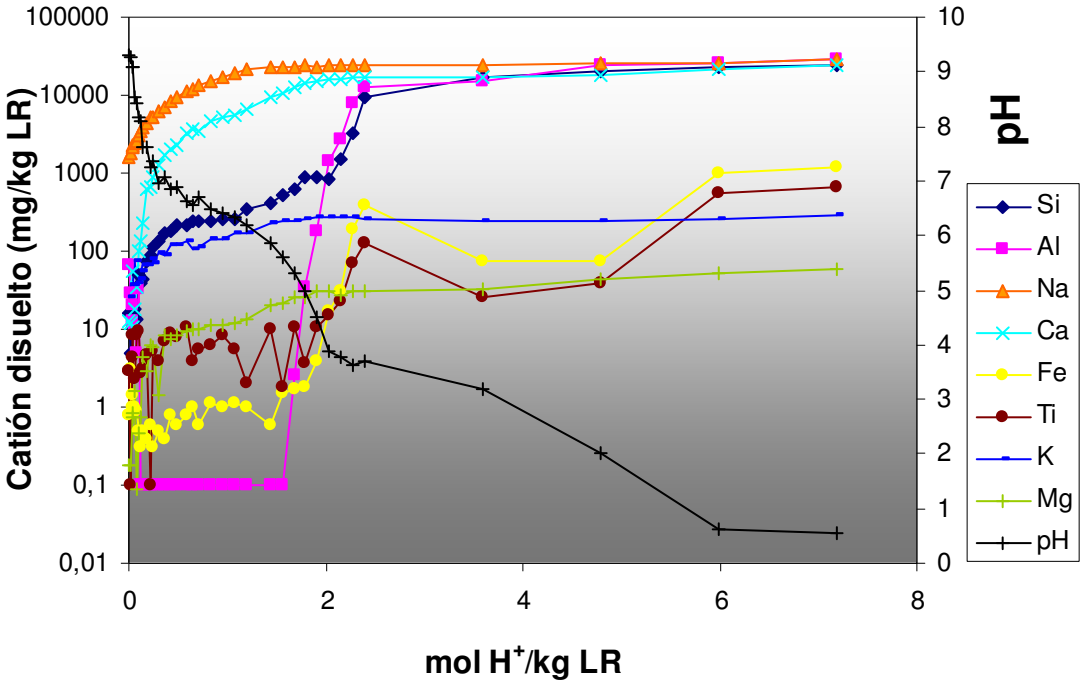


Figura 3.4.3 – Disolución de cationes del lodo rojo en función del pH y de la concentración de ácido añadida.

Para una adición de ácido por encima de ~0,12 moles H^+/kg de lodo rojo (correspondiente a un pH~8) ambas curvas son significativamente diferentes, lo que indica que la disolución de los componentes sólidos del lodo rojo intervienen en mayor grado en el proceso de neutralización de H^+. A pH 8–7, la concentración de Ca disuelto

experimenta un aumento significativo, pasando de 131 mg/kg a pH 8 a 1653 mg/kg a pH 7 (correspondiente a una adición de ácido de ~0,30 mol H^+/kg lodo rojo), con una tasa media de disolución en este intervalo de pH de 0,09 mol Ca^{2+}/mol H^+ añadido (Figura 3.4.4). Esto supone un aumento de ~13 veces y de ~5 veces en la cantidad disuelta y en la tasa de disolución del catión, respectivamente. De cualquier modo, la cantidad de Ca disuelta a pH 7 representó solo el 3,7% del contenido total de Ca del lodo rojo.

La concentración de Na disuelto también experimentó un aumento progresivo en este intervalo de pH, desde 3529 hasta 7084 mg/kg (lo que representa el 20,6% del Na total), con una tasa media de disolución de 0,99 mol Na^+/mol H^+ añadido (Figura 3.4.4). Además de Ca y Na, el Mg comenzó a disolverse significativamente a pH<8, experimentando un aumento de 0,7 mg/kg a pH 8 a 8,2 mg/kg a pH 7, si bien su contribución a la capacidad de neutralización total no es importante, puesto que la disolución ocurrió a una tasa de tan solo 0,9 mmol Mg^{2+}/mol H^+ añadido (~1000 veces inferior a la tasa de disolución de Na y ~100 veces inferior a la tasa de disolución de Ca^{2+}). En este intervalo la concentración de Si disuelto continuó aumentando, si bien la cantidad disuelta a pH 7 fue inferior al 1% de la cantidad total.

La adición de suficiente ácido para reducir el pH de la suspensión de lodo rojo a pH ~6 (~1,4 mol H^+/kg lodo rojo) produce la disolución de Ca y Na de los sólidos del lodo rojo. En este intervalo de pH, la curva de neutralización presenta una meseta indicativa de la existencia de procesos tampón y la diferencia con la curva de neutralización inmediata es mayor. La concentración de Ca disuelta experimentó una incremento de 1653 a 9274 mg/kg al disminuir el pH de la suspensión de 7 a 6, lo que representa una disolución del 20,7% del Ca total. La tasa de disolución de este catión también aumentó hasta un valor promedio en este intervalo de 0,13 mol Ca^{2+}/mol H^+ añadido (Figura 3.4.4).

Hughes *et al*. (sin fecha) mostraron que la disolución de la calcita sintética tiene lugar entre pH 8 y 7,5, por tanto, la mayor parte del Ca liberado del lodo rojo a pH <8 procede de la descomposición ácida de la calcita según la reacción:

$$CaCO_3 + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + H_2O + CO_2$$

Mientras que la liberación de Ca a valores de pH más altos (>8) es atribuible a la disolución del TCA según la reacción (Hughes *et al*., sin fecha):

$$Ca_3Al_2(OH)_{12}\ (TCA) + 6H^+ \rightarrow 3Ca^{2+} + 2Al(OH)_{3(s)} + 6H_2O$$

La liberación de Ca produce Ca libre adicional en la disolución que puede intercambiarse con el Na cambiable del lodo rojo, según la reacción (Wong y Ho, 1988), aumentando la cantidad de Na liberado:

$$DSP–2Na^+ + Ca^{2+} \rightarrow 2Na^+ + DSP\text{-}Ca^{2+}$$

La cantidad de Na disuelto aumentó de 7084 mg/kg a pH 7 a 22451 mg/kg a pH 6, lo que supone la disolución del 65% del Na total en el lodo rojo. La tasa media de disolución de Na en este intervalo de pH fue de 0,79 mol Na^+/mol H^+ añadido. La velocidad de disolución de Na experimentó una reducción progresiva con la adición de ácido (Figura 3.4.4), lo que es indicativo de una menor disponibilidad del Na para la neutralización (Wong y Ho, 1988).

La liberación de Na de los sólidos del lodo rojo por adición de ácido puede atribuirse a la disolución del DSP. El DSP que se forma durante el proceso Bayer consiste de una serie de aluminosilicatos con estructura zeolítica similares a la sodalita (sodalita Bayer, $3[Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}2SiO_2{\cdot}nH_2O]{\cdot}Na_2X$), nosean ($Na_6[AlSiO_4]_6Na_2X\ {\cdot}nH_2O$) y cancrinita ($Na_6Ca_{1.5}Al_6Si_6O_{24}(CO_3)_{1.6}$). Estos minerales presentan una estructura de aluminosilicato cargada negativamente y ligeramente alcalina, conteniendo Na^+ y aniones atrapados en las cavidades zeolíticas. El anión (X en la fórmula) puede ser cloruro, sulfato, hidróxido, carbonato y posiblemente aluminato, o una mezcla de todos ellos (Chvedov *et al*., 2001). Los aniones alcalinos OH^-, $Al(OH)_4^-$ y CO_3^{2-} que forman parte de la estructura presentan cierta capacidad tampón a pH >8 mientras que los aniones fuertemente ácidos como sulfato y cloruro que se encuentran en las cavidades zeolíticas no contribuyen a la capacidad tampón y son liberados a la disolución en esta etapa (Thornber y Hughes, 1992):

$$DSP + (8 – y)H^+ \rightarrow Aluminosilicato + (4 – y/2)H_2O + 8Na^+ + yX$$

Donde y es la cantidad molecular de los aniones no alcalinos, X, en el DSP

Hughes *et al*. (sin fecha) mostraron que al hacer reaccionar DSP sintético con ácido se produce una disminución rápida del pH desde su valor inicial hasta pH~8,

manteniéndose más o menos constante este valor a medida que continuaba la reacción, lo cual es consistente con la presencia de aniones alcalinos ocluídos, que son movilizados fácilmente por el ácido añadido. La estructura de aluminosilicato del DSP es menos alcalina y comienza a disolverse solo cuando el pH de la suspensión disminuye hasta ~8 según la reacción (Hughes *et al*., sin fecha):

$$Na_6[AlSiO_4]_6 + 6H^+ + 6H_2O \rightarrow 6Na^+ + 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$$

Por encima de ~1,4 mol H^+/kg lodo rojo de ácido añadido la cantidad de Na disuelta aumentó en mucho menor grado, lo que sugiere que prácticamente la totalidad del Na atrapado en la estructura del DSP fue liberado para esa tasa de adición.

El aluminio liberado del TCA o el DSP no permanece en disolución, puesto que la solubilidad del Al en el intervalo de pH en el cual fueron disueltas las especies de Al es muy baja, alcanzando un valor mínimo de $10^{-6,5}$ mol/l a pH = 7. Este hecho se refleja en la disminución en la concentración de Al en disolución por debajo de niveles detectables cuando el pH de la suspensión disminuye por debajo de 8. Este comportamiento de solubilidad observado para el Al tras la neutralización con ácido del lodo rojo se muestra de acuerdo con las observaciones de Glenister y Thornber (1985). Estos últimos propusieron que la reacción del DSP con el ácido produce la formación de un material de tipo alofánico poco ordenado.

En el caso del Si, si bien la concentración disuelta de este elemento experimentó un ligero aumento entre pH 8 y 7, desde 180 hasta 354 mg/kg, la curva de solubilidad determinada experimentalmente mostró una meseta para adiciones de ácido comprendidas entre 0,42 y 1,20 mol H^+/kg lodo rojo, tal y como se puede observar en la figura 3.4.3. La cantidad de Si disuelta a pH~6 fue de tan solo ~2% del Si total y la tasa media de disolución en este intervalo de pH fue tan baja como 0,01 mol Si^{4+}/mol H^+ añadido (Figura 3.4.4).

La concentración de K disuelto continuó aumentando en este intervalo de pH, hasta un valor de 231 mg/kg (lo que representa ~60% del K total del lodo rojo) y los niveles disueltos de este elemento no aumentaron en gran medida con nuevas adiciones de ácido. Debido a la baja concentración de este elemento en el lodo rojo se puede afirmar que contribuye mínimamente a la capacidad tampón en esta región de la curva de neutralización. El K disuelto probablemente procede de la descomposición del DSP, el cual puede contener K como impureza del licor alcalino del que se origina (Wong y

Ho, 1988). El Mg presentó un comportamiento similar, con aumento progresivo en su concentración disuelta, pero poco significativa desde el punto de vista de la capacidad de neutralización total a pH 6. Los minerales de Fe y Ti permanecieron inalterables para este nivel de adición de ácido. Por lo tanto, a la vista de los resultados obtenidos, se puede concluir que la capacidad tampón del lodo rojo en la segunda parte de la curva de neutralización se debe principalmente a la disolución de la calcita y a la disolución parcial del DSP, en conjunción con la liberación de Na y aniones alcalinos del DSP.

La adición de suficiente ácido a la suspensión de lodo rojo (~2 mol H^+/kg lodo rojo) para completar la reacción del DSP y los compuestos sólidos de Ca se traduce en una disminución del pH del lodo rojo de ~6 a ~4 (Figura 3.4.2), permaneciendo constante en torno a este valor a medida que el Al se libera progresivamente a la disolución. La disolución del Al precipitado a pH ≥7 es equivalente a la reacción (Hughes *et al*., sin fecha)

$$Al(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Al^{3+} + 3H_2O$$

Como se muestra en la figura 3.4.3, la concentración de Al disuelto experimentó un aumento brusco a pH <5,3, correspondiente a una adición de ácido de 1,68 mol H^+/kg lodo rojo, pasando de niveles no detectables a pH ~6 a 1428 mg Al/kg lodo rojo a pH ~4, lo que representa una disolución del 2,3% del Al total del lodo rojo. El Al experimenta un gran incremento en su solubilidad a pH inferior a 5,4. Por tanto el gran aumento observado en la concentración de Al disuelto a medida que el pH desciende de 6 a 4 es atribuible al aumento en su solubilidad, desde aproximadamente su valor mínimo de $10^{-6,5}$ mol/l a 10^{-1} mol/l, asociado a esta variación de pH. La concentración de Si disuelto también experimentó un aumento coincidente con la disolución de Al, lo que sugiere también la disolución de los materiales de tipo zeolítico Al-Si. De acuerdo con este comportamiento de solubilidad, la tasa de disolución de Al calculada experimentó un aumento desde $3,71 \cdot 10^{-6}$ mol Al^{3+}/mol H^+ añadido a pH 5,9 hasta 0,053 mol Al^{3+}/mol H^+ añadido, lo que supone un aumento de ~14000 veces. El Si también experimentó un aumento en su velocidad de disolución en el mismo intervalo de pH, aunque más moderado, doblando su valor de 0,015 a 0,030 mol Si^{4+}/mol H^+ añadido (Figura 3.4.4).

La concentración de Na permaneció más o menos constante en este intervalo de pH, y la concentración de Ca disuelto experimentó un ligero aumento, de 9274 a 15980

mg/kg, al reducir el pH de la suspensión de 6 a 4, probablemente procedente de la disolución del DSP, en el cual se encontraría en posiciones de cambio zeolíticas. En cuanto al Fe, la adición de ácido a niveles por encima de 1,80 mol H^+/kg lodo rojo, equivalente a pH <5, se tradujo en un aumento de la concentración de este elemento en disolución, aumentando su tasa de disolución en ~20 veces al disminuir el pH de 6 a 4, aunque su contribución a la capacidad tampón en este intervalo de pH fue baja en comparación con la contribución del Al, como muestra el hecho de que su tasa de disolución a pH 4 fuese de tan solo 0,00015 mol Fe^{2+}/mol H^+ añadido, ~180 veces inferior a la velocidad de disolución del Al al mismo pH. De cualquier forma, la cantidad de Fe disuelta a pH 4 representó únicamente el 0,006% del Fe total del lodo rojo. El aumento en la concentración de Fe disuelto se vio acompañada por un aumento en la cantidad de Ti disuelto, cuya tasa de disolución a pH 4 presentó el mismo valor que en el caso del Fe, lo que sugiere un comportamiento de solubilidad similar de los óxidos mayoritariamente cristalinos de ambos elementos presentes en el lodo rojo. La cantidad de Ti disuelta a pH 4 representó tan solo el 0,013% del Ti total, lo que indica una contribución neta poco importante a la capacidad tampón del lodo rojo en este intervalo de pH. Por lo tanto, los resultados obtenidos permiten concluir que la capacidad tampón del lodo rojo en el intervalo de pH 6 – 4 se debe principalmente a la disolución de Al.

Al aumentar la cantidad de ácido añadida por encima de ~2 mol H^+/kg se observa una zona tampón comprendida entre pH 4 y ~2, correspondiente este último valor a una adición de ácido de 4,79 mol H^+/kg lodo rojo. En este intervalo de pH la concentración de Al en disolución continuó aumentando rápidamente, pasando de un valor de 1428 mg/kg a pH ~4 a 24584 mg/kg a pH ~2, lo que supone la disolución del 39% del Al total del lodo rojo. Este porcentaje coincide con la cantidad de óxidos de Al amorfos o poco cristalinos (~37% del Al total) presentes en el lodo rojo, estimada mediante extracción selectiva con ácido oxálico/oxalato amónico a pH 3. De manera similar, la concentración de Si disuelto experimentó un gran aumento, pasando de 832 mg/kg a pH ~4 a 20295 mg/kg a pH ~2, lo que supone la disolución total del Si presente en el lodo rojo. La tasa de disolución de ambos elementos también experimentó un gran aumento, pasando de 0,026 mol Al^{3+}/mol H^+ añadido y 0,015 mol Si^{4+}/mol H^+ añadido a pH ~4 a 0,190 mol Al^{3+}/mol H^+ añadido y 0,151 mol Si^{4+}/mol H^+ añadido a pH ~2, para Al y Si respectivamente (Figura 3.4.4). A pH ~2, las cantidades de Al y Si disueltos fueron similares, lo que se muestra de acuerdo con la estequiometría de ambos

elementos en los aluminosilicatos integrantes del DSP del lodo rojo. Estos resultados sugieren que a pH 2 la disolución del DSP es completa. En este intervalo de pH, las concentraciones de Ca y Na no experimentaron aumento, permaneciendo más o menos constantes. Estos resultados sugieren que la capacidad tampón del lodo rojo en el intervalo de pH 4 – 2 se debe a la disolución total del DSP y a la redisolución del Al precipitado. Este comportamiento se muestra de acuerdo, con pequeñas variaciones inherentes a la heterogeneidad del material, con las observaciones de Wong y Ho (1988) y Hughes *et al*. (sin fecha).

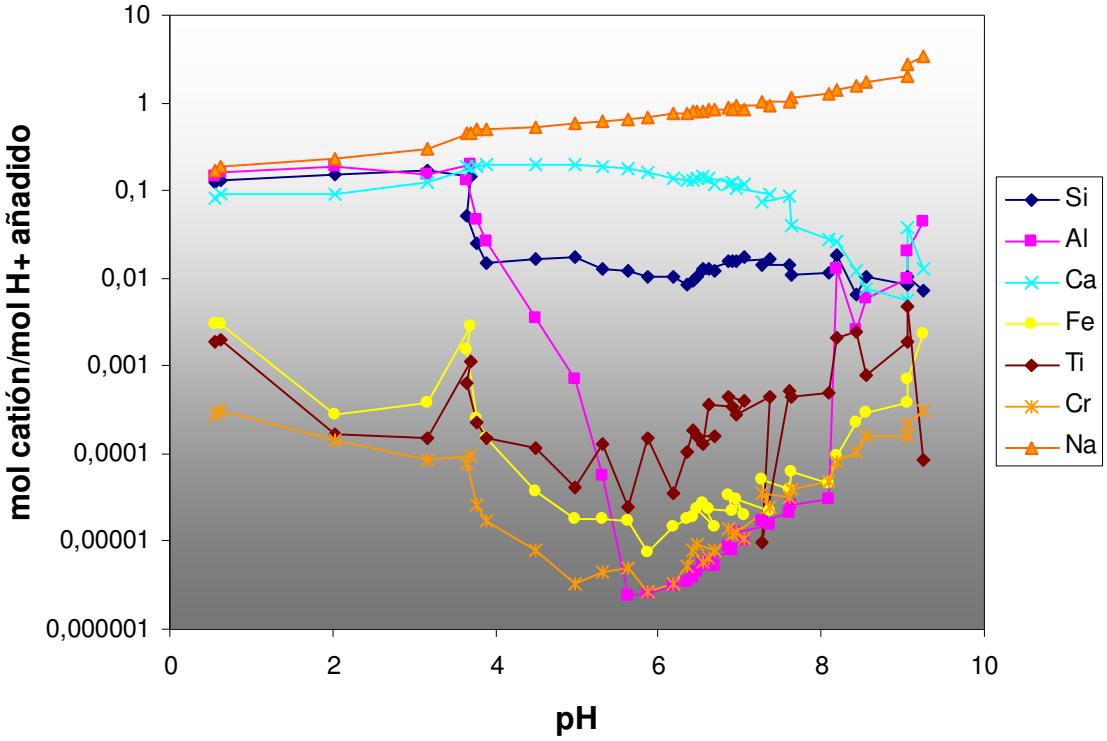


Figura 3.4.4 – Tasa de disolución (mol catión/mol H^+ añadido) de cationes del lodo rojo en función del pH. Los datos corresponden a la neutralización de equilibrio (24 h) del lodo rojo con HCl.

Una vez que el pH de la suspensión se reduce por debajo de 2, el Fe pasa a la disolución (Figura 3.4.3). La cantidad de Fe disuelto aumentó desde 73 mg/kg a pH ~2 hasta 1187 mg/kg a pH ~0,6. La tasa de disolución de Fe también aumentó en este última parte de la curva de neutralización, alcanzando un valor de 0,0030 mol Fe^{2+}/mol H^+ añadido, significativamente más alto en comparación con la tasa de disolución en el

intervalo de pH 4–2 (0,00092 mol Fe^{2+}/mol H^+ añadido) (Figura 3.4.4). Por tanto, la disolución de la goethita y posiblemente de parte del hematites y de la magnetita tiene lugar en este intervalo de pH. La disolución de Fe se vio acompañada por la disolución de Ti, cuya concentración en disolución aumentó de 38 a 651 mg/kg de lodo rojo en el mismo intervalo de pH (Figura 3.4.3). A pesar de ste aumento, las cantidades de Fe y Ti disueltas a pH ~0,6 representaron únicamente el 0,44 y el 0,56% del Fe y Ti total contenidos en el lodo rojo, lo que refleja la gran estabilidad de estos componentes del material al ataque ácido. También se observó disolución de Al en este intervalo de pH, aunque con una velocidad de disolución inferior a la observada en el intervalo de pH 4 – 2. Por lo tanto, se puede concluir que Fe y Al fueron los componentes responsables de la capacidad tampón en la región inferior de la curva, lo que se muestra de acuerdo con el comportamiento observado por Wong y Ho (1988).

Puesto que la neutralización de ácido tiene lugar a costa de la disolución de los componentes del lodo rojo, la interacción entre el residuo y los ácidos debe ser considerada desde el punto de vista estructural. Así,, el porcentaje de lodo rojo disuelto aumenta a medida que disminuye el pH, desde valores inferiores al 1% a pH ≥7 hasta un máximo de ~10% a pH <1, lo que muestra la elevada estabilidad del material incluso a pH <1. Los principales componentes estructurales disueltos fueron Si y Al, de acuerdo con el comportamiento de solubilidad de los aluminosilicatos del lodo rojo (Figura 3.4.5). A pH <3, la disolución del Si del lodo rojo, que representa el 3,8% (expresado como SiO_2) de la composición del residuo, fue prácticamente total. La disminución del pH a valores <2 supone la disolución de ~40% del Al total, que representa el 12,4% (como Al_2O_3) de la composición total del lodo rojo. La disolución de los aluminosilicatos y óxidos amorfos de Al a pH ácido puede acarrear una disminución de la capacidad de adsorción de contaminantes a dichos valores de pH, puesto que dichos óxidos presentan una elevada superficie específica y una gran capacidad de intercambio iónico que les confieren importantes propiedades adsorbentes de cationes y oxianiones metálicos. La estabilidad de los óxidos de Fe y Ti, los componentes cristalinos mayoritarios del lodo rojo (que representan en conjunto más del 57% de la composición del lodo rojo) fue muy alta en todo el intervalo de pH, e incluso a pHs tan ácidos como 0,6 los porcentajes disueltos de estos elementos fueron tan solo del 0,4y del 0,6% del Fe y Ti total, respectivamente (Figura 3.4.5.b).

Es importante señalar que los porcentajes de lodo rojo disuelto fueron más altos en el experimento de neutralización de equilibrio que en el experimento de

neutralización inmediata, lo que subraya la importancia de los efectos cinéticos en el comportamiento de solubilidad del lodo rojo al ser expuesto a disoluciones ácidas, y pone de manifiesto que la evaluación de la compatibilidad química y medioambiental de un material residual basándose únicamente en la neutralización inmediata infravalora su comportamiento real a medio plazo.

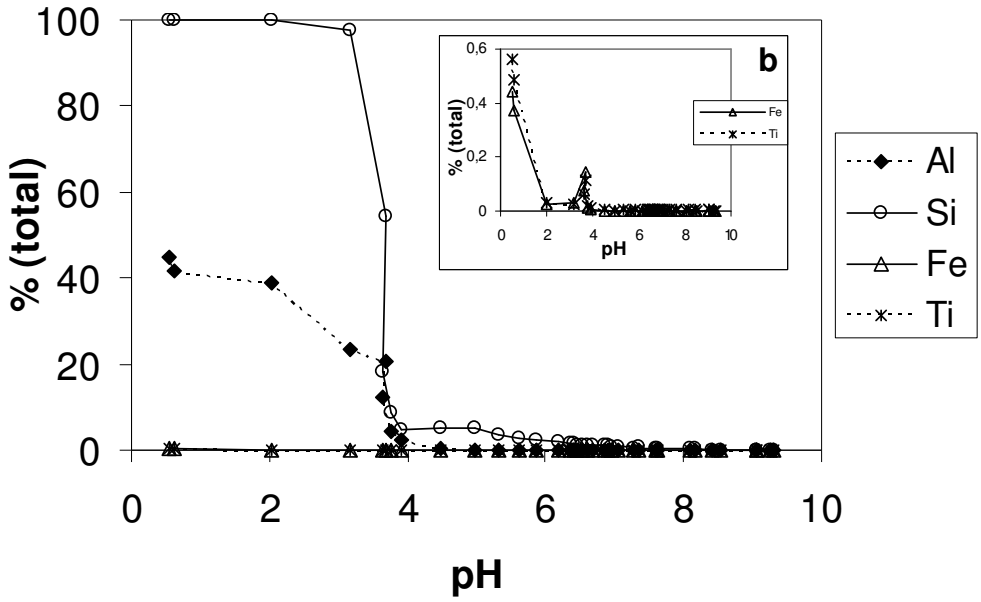


Figura 3.4.5 – Porcentaje del contenido total de Al, Si, Fe y Ti del lodo rojo disueltos en función del pH en el experimento de neutralización de equilibrio (24 horas) de lodo rojo con HCl.

Lixiviación de metales pesados

Con la finalidad de evaluar la reutilización del lodo rojo, un aspecto que debe ser tenido en cuenta es el comportamiento de solubilidad y movilización de los componentes minoritarios potencialmente tóxicos contenidos en el material. Especialmente importante es el caso del Cr, debido a que se encuentra presente en concentraciones relativamente elevadas en el residuo (~0,2% p/p Cr_2O_3) y a su elevada toxicidad. La figura 3.4.6 muestra el comportamiento de disolución de Cr, Cu, Mn y Ni en función de la cantidad de ácido añadido y del pH de la suspensión. La cantidad de Cr disuelto fue inferior a 0,5 mg Cr/kg lodo rojo para adiciones de ácido <1,92 mol H^+/kg lodo rojo, que se corresponde con un pH de la suspensión de lodo rojo de ~4,5. A este pH el porcentaje de Cr disuelto representó tan solo el 0,06% del Cr total del lodo rojo.

La disminución del pH por debajo de este valor produjo un aumento progresivo en la concentración de Cr en la disolución, con una cantidad de Cr disuelto a pH ~3 de 16 mg/kg lodo rojo, si bien esta cantidad representa tan solo el 1,2% del Cr total. Únicamente la adición de ácido en cantidad suficiente para alcanzar un pH ≤2 (equivalente a una adición de ácido de ~4,8 mol H^+/kg de lodo rojo) produjo un aumento importante en la cantidad liberada de Cr, alcanzando un valor máximo de 103 mg Cr/kg lodo rojo a pH ~0,6 (equivalente a una adición de ácido de 7,2 mol H^+/kg lodo rojo), lo que supone un porcentaje máximo de Cr disuelto del 7,6% del Cr total presente en el lodo rojo. En este intervalo de pH (≤2), la tasa de disolución experimentó también un aumento significativo desde 0,087 mmol Cr/mol H^+ añadido a pH ~3 hasta 0,316 mmol Cr/mol H^+ añadido a pH ~0,6 (Figura 4.4.2.4), de acuerdo con el comportamiento de solubilidad del metal (McGrath, 1995). El comportamiento de disolución observado se muestra de acuerdo con la distribución del Cr en las diferentes fases geoquímicas del lodo rojo, determinada mediante extracción selectiva secuencial, cuyos resultados mostraron que ~85% del Cr contenido en el lodo rojo se asocia a la fase residual, y únicamente el 0,04% se puede considerar Cr potencialmente móvil. El porcentaje de Cr extraído en oxálico/ascórbico fue de ~16%, incluyendo este porcentaje el Cr asociado a los óxidos amorfos y poco cristalinos de Al y Fe. Considerando el comportamiento de disolución del lodo rojo en función del pH, el Cr liberado en el proceso de neutralización con HCl a pH ≥4,5 (~0,06% del Cr total) se correspondería con Cr cambiable y Cr extraíble en AcONa, fases consideradas potencialmente móviles. Como se puede observar por comparación de las figuras 3.4.5 y 3.4.6, el aumento en la concentración de Cr disuelto se ve acompañado con el aumento en la concentración de Al disuelto. Al respecto, Bartlett y James (1988) subrayaron la similitud en el comportamiento de solubilidad y de adsorción del Cr y el Al en función del pH, lo que sugiere que a valores de pH inferiores a ~4,5 el Cr liberado se correspondería principalmente con Cr asociado a los aluminosilicatos del DSP y óxidos de Al amorfos del lodo rojo, mientras que el Cr asociado a óxidos de Fe cristalinos permanecería más o menos inerte, de acuerdo con la baja solubilidad observada para los óxidos de Fe, incluso a pH<2. Esto explicaría la diferencia observada en los porcentajes de Cr disueltos en HCl en el experimento de neutralización y en oxálico/ascórbico (7,6% y 16% del Cr total, respectivamente), este último con capacidad para disolver los óxidos de Fe cristalinos. A la vista de los resultados obtenidos, únicamente condiciones

extremadamente ácidas poseerían presumiblemente capacidad potencial para movilizar una fracción importante del Cr del lodo rojo.

La cantidad de Cr liberada por disolución en función del pH fue comparada con el valor umbral establecido en el método estándar de lixiviación TCLP (Toxicity characteristic leaching procedure) (Tabla 3.4.6). Como hemos visto anteriormente, la cantidad de Cr liberada en el ensayo TCLP estándar (con ácido acético como ácido orgánico) fue muy inferior (<0,04 mg/l) al valor umbral de 5,0 mg/l establecido por la US EPA (correspondiente a 100 mg/kg sólido). Sin embargo, generalmente las cantidades disueltas de Cr soluble en ácido acético se encuentran por debajo del límite de detección y son inferiores al 0,1% del valor total, así que se considera que este extractante no es adecuado para medir el Cr biodisponible (McGrath, 1995). Por consiguiente, la evaluación basada en los resultados obtenidos mediante el método TCLP deben ser considerados con cautela, por lo menos en relación al Cr. La liberación de Cr del lodo rojo en función del pH muestra que únicamente a pH ≤0,6 la cantidad de Cr liberada supera ligeramente el valor umbral establecido por la US EPA. Esto significa que en el intervalo de pH normalmente encontrado en el medio el lodo rojo puede ser considerado un material inerte en relación al Cr. Solamente la exposición del material a disoluciones con elevada concentración de ácido (a dosis equivalentes a ~6 mol H^+/kg de lodo rojo) podría suponer un cambio en esta consideración.

El resto de los metales estudiados se encuentran presentes en el lodo rojo a concentraciones mucho más pequeñas, con la excepción del Mn, cuya concentración es de 406 mg/kg, en cualquier caso inferior a la del Cr, al igual que su toxicidad. Como se puede observar en la figura 3.4.6, la concentración de Mn disuelto permaneció por debajo del límite de detección hasta una adición de ácido de 1,68 mol H^+/kg lodo rojo, correspondiente a pH 5,3. A pHs inferiores a este valor la concentración de Mn disuelto experimentó un aumento progresivo con la disminución de pH hasta un valor máximo de 17 mg/kg a pH 0,6, aunque a pH <3,6 este aumento fue poco significativo. La cantidad máxima de Mn disuelto representó únicamente el 4% del Mn total del lodo rojo, lo que se muestra de acuerdo con la distribución geoquímica de este elemento en el residuo, donde el 94% del contenido total se asocia a la fase residual y únicamente el 0,6% se encuentra en formas fácilmente lixiviables. El aumento en el Mn liberado del lodo rojo con el aumento en la concentración de H^+ se muestra de acuerdo con el comportamiento de solubilidad y disponibilidad del metal, la cual está gobernada por el aporte de H^+ y electrones, los cuales reducen la valencia del metal de sus estados de

oxidación más elevados a la forma divalente más lábil (Smith y Paterson, 1995). El método TCLP no establece un valor umbral máximo para la concentración de Mn y el valor límite de 0,05 mg/l establecido por las autoridades europeas para las aguas de consumo público atiende más bien a razones organolépticas que toxicológicas. De acuerdo con Sonich-Mullin y Velázquez (1989) la concentración máxima de Mn en agua de bebida no debe ser superior a 1–1,5 mg/l, aunque en general no se puede considerar que actualmente exista un riesgo general para el medioambiente por exposición al Mn. En cualquier caso, el máximo nivel de Mn liberado del lodo rojo fue inferior al contenido equivalente calculado considerando el valor umbral propuesto por Sonich-Mullin y Velázquez (1989).

En cuanto al Cu, la concentración de este elemento en el lodo rojo se encuentra en el intervalo de concentración de 10–80 mg/kg considerado para suelos no contaminados, aunque la mayor parte de los suelos contienen entre 20 y 30 mg/kg de Cu total (Baker y Senft, 1995). En el caso del lodo rojo, la concentración de Cu disuelto fue inferior al límite de detección hasta que el pH de la suspensión descendió por debajo de 4, valor a partir del cual la cantidad de Cu disuelto experimentó un aumento progresivo con el aumento en la concentración de H^+, de acuerdo con el comportamiento de solubilidad del metal, si bien únicamente a pH <2 las cantidades de Cu disuelto fueron significativas, con un porcentaje de disolución de ~30% del Cu total del lodo rojo (Figura 3.4.6). En el caso de suelos que contienen cantidades apreciables de óxidos de Fe y Al con elevadas superficies específicas, el Cu^{2+} existiría como iones quemisorbidos u ocluidos y no como fase separada, lo que confiere al Cu^{2+} una actividad en disolución inferior a la esperada en el caso de minerales puros de Cu^{2+}, que presentan una mayor solubilidad (Lindsay, 1979). Puesto que el Cu^{2+} puede encontrarse en los silicatos de la arcilla y como carbonato ocluido, gran parte del Cu solo puede ser liberado por disolución de las arcillas (Baker y Senft, 1995). Este comportamiento se muestra de acuerdo con la distribución geoquímica del Cu en el lodo rojo, donde ~74% del Cu total se asocia a la fase residual, con un 5% del Cu total en forma móvil. El método TCLP no establece un valor límite para este elemento, aunque a modo de comparación cabe mencionar que Brunori *et al*. (2005) determinaron niveles de Cu, extraídos por este método, inferiores a una concentración equivalente en el residuo de 0,2 mg/kg para lodo rojo producido por Eurallumina en Sardinia (Italia). En el presente estudio, la cantidad de Cu liberada a pH~3 (el pH del método TCLP es ~2,9) y a pH ~0,6 fue 10 y 50 veces superior, respectivamente, al valor de Brunori *et al*. (2005). En cualquier caso, las

cantidades de Cu liberadas fueron poco significativas desde el punto de vista ambiental y toxicológico, de acuerdo con la baja concentración de este metal en el lodo rojo (32 mg/kg Cu total).

La concentración de Ni no aumentó en todo el intervalo de pH, presentando un valor máximo de Ni disuelto de 1,5 mg/kg, valor muy inferior a los 140 mg/kg establecidos como valor umbral para la lixiviación TCLP.

Además de estos metales, un máximo de 43 mg/kg de Zr fue liberado a pH 2, lo que representa un 2,3% del Zr total, a pesar de su concentración relativamente alta en el lodo rojo (2660 mg/kg). Puesto que el Zr ha sido considerado como un metal no esencial que no representa un riesgo para la salud, los efectos de este metal sobre el medioambiente han recibido poca atención. En base a los conocimientos actuales, se puede asumir que el Zr (o su compuestos) presente de manera natural o emitido por industrias no supone un riesgo general para el medioambiente y los organismos vivos. El límite umbral perjudicial no ha sido evaluado, al igual que la ingesta máxima diaria admisible de Zr a través de comida y agua.

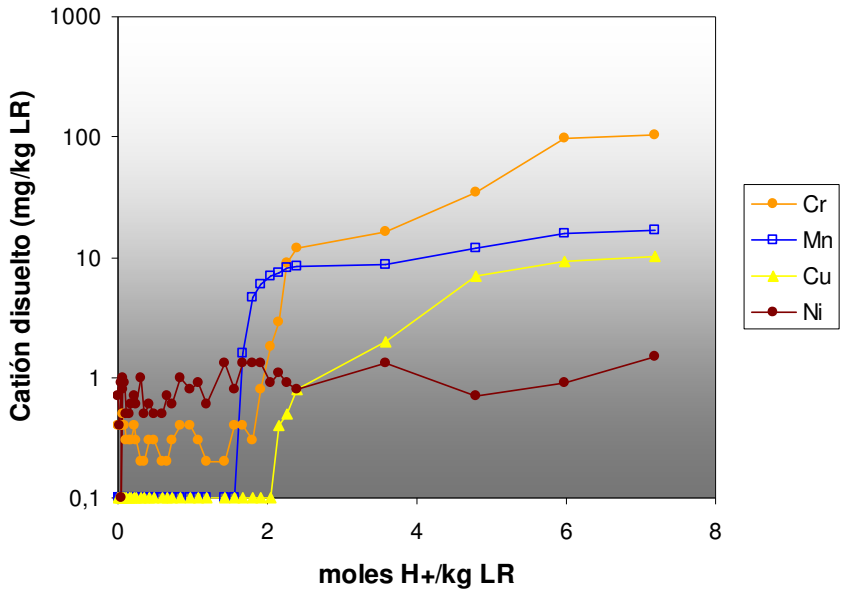


Figura 3.4.6 – Disolución de Cr, Mn, Cu y Ni del lodo rojo en función de la concentración de ácido añadida. Tiempo de equilibrio = 24 horas.

Por último, la concentración de As disuelto fue analizada en función del pH de la suspensión, aunque este elemento se encuentra presente en muy baja concentración en el lodo rojo (~1 mg/kg As total), su elevada toxicidad justifica el análisis. Únicamente a pH <2 fue detectado As en la disolución, con una cantidad máxima liberada de 0,7

mg/kg, muy lejos de la concentración umbral establecida en el método TCLP (100 mg/kg).

Otros elementos analizados en los extractos fueron Cd, Se, Pb, Hg y Ag, no encontrándose concentraciones detectables en todo el intervalo de pH estudiado.

Tabla 3.4.6 – Cantidades de Cr, Mn, Cu, Ni y As (mg/kg) liberadas de lodo rojo por adición de HCl hasta pH ~2,9 y pH<2. A modo de comparación también se incluyen los resultados obtenidos en el ensayo TCLP.

Parámetro	Resultados (mg/kg)			EPA estándar (mg/kg)[a]
	pH ~3	pH <2	TCLP	
Cr	16	103	<0,8	100
Mn	9	17	-	-
Cu	2	10	-	-
Ni	1,3	1,5	-	140
As	-	0,7	<0,04	100

[a]Calculado a partir de la concentración máxima permitida y una relación sólido : líquido 1:20

(iii) Neutralización Jensen

La curva de neutralización Jensen permite estimar la cantidad de lodo rojo necesaria para elevar el pH de una disolución ácida de un valor inicial a otro final, en otras palabras, permite predecir cual será el pH final de una disolución ácida tras reaccionar con una cierta cantidad de lodo rojo. Tradicionalmente, este tipo de curvas están dirigidas a estimar las necesidades de cal de un suelo ácido para ser neutralizado.

La figura 3.4.7 muestra la curva de neutralización Jensen obtenida para la reacción del lodo rojo con una disolución acuosa de HCl a pH 2. La curva de neutralización obtenida presenta una forma similar a la obtenida generalmente cuando se emplea $CaCO_3$ como agente neutralizante (Snars *et al*., 2004), aunque algo más compleja, sobre todo en la parte inicial, donde la curva de neutralización del lodo rojo presenta forma cóncava. De cualquier forma, esta similitud entre ambos agentes neutralizantes sugiere una gran importancia del carbonato en las propiedades neutralizantes del lodo rojo, especialmente a valores de pH elevados. De hecho, Snars *et al*. (2004) obtuvieron curvas de neutralización mucho más simples para suelos ácidos incubados con $CaCO_3$, CaO y $Ca(OH)_2$ que para los mismos suelos incubados con lodo rojo con diferente origen, incluyendo lodo rojo producido por ALCOA España. Estos autores identificaron a la calcita y al DSP como los principales agentes encalantes del lodo rojo, con el DSP actuando como sistema tampón a pH ligeramente más bajo que la

calcita. La curva obtenida por estos autores para lodo rojo español presentó una meseta a pH ~7,5, al igual que en el presente estudio, y que estos autores atribuyeron al efecto tampón de la calcita.

La figura 3.4.7 muestra que el pH de la suspensión aumentó al aumentar la relación sólido:líquido, y que este aumento es dependiente del intervalo de pH considerado. En la curva de neutralización se pueden diferenciar tres zonas correspondientes a tres intervalos de pH: (i) pH 2 – 4, (ii) pH 4 – 6,5 y (iii) pH 6,5 – 7,7. Así, en la tabla 3.4.7 se resume la cantidad de lodo rojo necesaria para llevar el pH de la disolución ácida desde el pH inicial al pH final correspondiente a cada intervalo. Los datos mostrados indican que se necesita menos lodo rojo para elevar el pH de la disolución de 2 a 4 que de 4 a 6,5, y menos lodo rojo para este último intervalo que para elevar el pH de la disolución de 6,5 a 7,7, a pesar de que la cantidad de H^+ que tendrían que ser neutralizados experimenta una disminución exponencial. Esto sugiere que la capacidad del lodo rojo para eliminar H^+ solubles aumenta con la disminución de pH, a medida que se van disolviendo los diferentes componentes del lodo rojo como se ha explicado en el apartado anterior. Además de la neutralización directa del ácido por los carbonatos e hidróxidos metálicos básicos, la protonación de las partículas con carga variable también contribuye a la inmovilización de H^+ solubles en el intervalo inferior de pH. Un comportamiento similar al descrito fue observado por Lin *et al*. (2002) para la reacción de lodo rojo neutralizado con agua de mar (Bauxsol™) con suelos ácidos piríticos.

De acuerdo con la curva de neutralización obtenida, la cantidad de lodo rojo necesaria para elevar el pH de una disolución ácida desde pH 2 a pH ~7 fue de ~1,5 g, lo que supone una dosis de 15 g/l de lodo rojo. Sin embargo, esta cantidad puede reducirse más de la mitad si el pH final deseado solo se reduce en una unidad, así para alcanzar un pH ~6, se requieren menos de 7 g/l de lodo rojo. Este comportamiento concuerda con la curva de neutralización por valoración obtenida para lodo rojo. Así, en la curva de valoración con HCl, tras la adición de ácido hasta pH 2, la cantidad de H^+ en disolución es de 0,325 mmol, lo que supone 0,425 mmol H^+ neutralizados por 100 mg de lodo rojo (estimados por diferencia con la cantidad de H^+ añadidos a la suspensión). En la curva de neutralización Jensen, la cantidad de lodo rojo necesaria para elevar el pH, por ejemplo, de 2 a 4 es de 250 mg (Tabla 3.4.7), lo que representa una neutralización de 0,99 mmol H^+/ 250 mg de lodo rojo, o lo que es lo mismo, ~0,4 mmol H^+/100 mg de lodo rojo. Esta capacidad de neutralización supone que una barrera de ~1

m de espesor de lodo rojo compactado a una densidad seca de ~1,6 Mg/m^3 es capaz de neutralizar a pH 6 o pH 7 aproximadamente 230 m^3 y 110 m^3 de líquido residual ácido a pH 2, respectivamente.

Tabla 3.4.7 – Lodo rojo requerido para elevar la disolución ácida desde pH 2 al valor final deseado calculado a partir de la curva de neutralización Jensen.

Intervalo de pH	2 – 4	4 – 6,5	6,5 – 7,7
mg de lodo rojo	250	500	4250

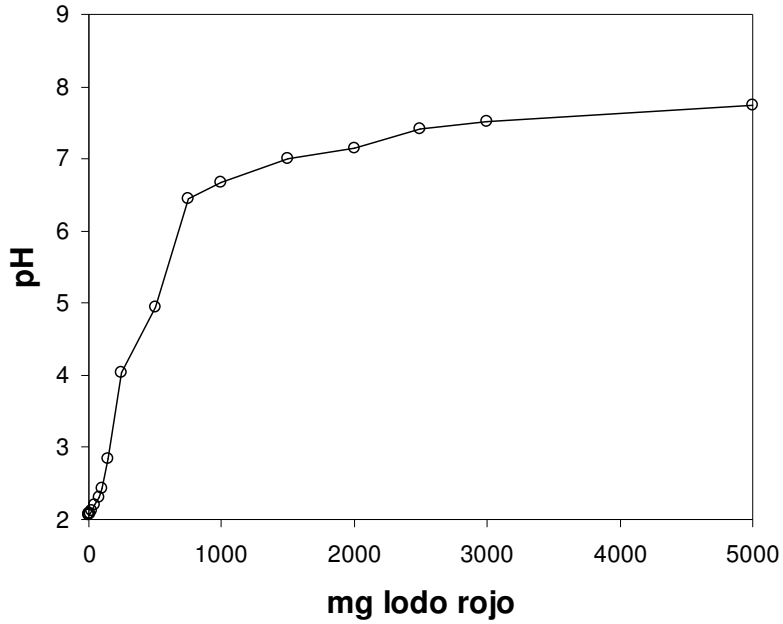


Figura 3.4.7 – Curva de neutralización Jensen para lodo rojo. La curva expresa la relación entre la dosis de lodo rojo y el pH final de una disoluión de pH inicial = 2 tras la reacción con el lodo rojo (tiempo de reacción = 72 horas)

3.4.2.2. Disolución en medio ácido.

En los apartados anteriores se ha descrito en profundidad el comportamiento de neutralización de ácido del lodo rojo y el comportamiento de disolución de los componentes del lodo rojo asociado a esta neutralización. También fueron estudiados los efectos de esta interacción sobre la movilidad de los componentes metálicos traza del lodo rojo y sobre la estabilidad de los principales componentes estructurales del lodo rojo. En relación a este último aspecto, en este apartado se presentan y discuten los resultados de experimentos complementarios dirigidos a evaluar la resistencia del lodo rojo al ataque ácido. El comportamiento de disolución de los componentes mayoritarios

(estructurales) del lodo rojo fue estudiado utilizando ácido clorhídrico y ácido acético, como ácidos representativos de ácidos inorgánicos y orgánicos, respectivamente. En el caso del HCl se realizaron dos tipos de experimentos: (i) Experimentos de tipo pH–stat y (ii) Experimentos con disoluciones concentradas de HCl. En el caso del ácido acético, los experimentos realizados comprendieron experimentos de: (i) neutralización y disolución asociada y (ii) disolución en disoluciones concentradas de ácido acético.

3.4.2.2.1. Interacción con ácido clorhídrico.

(i) Experimento de lixiviación pH – stat.

La disolución de los principales componentes del lodo rojo a pH ácido fue estudiada mediante la acidificación de una suspensión de lodo rojo en agua cuyo pH fue mantenido constante a pH = 3 durante 24 horas mediante adición de HCl diluido, bajo condiciones de agitación constante de la suspensión. En la tabla 3.4.8 se muestran las cantidades de Fe, Al, Si y Ti disueltas tras el periodo de interacción.

Tabla 3.4.8 – Cantidades de Fe, al, Si y Ti disueltas (mg/kg) tras 24 horas de agitación a pH = 3 y pH = 12 (pH –stat). Los datos en paréntesis expresan los porcentajes de elemento disuelto en relación a su concentración total en el lodo rojo.

pH	Fe	Al	Si	Ti
3	33 (0,01)	13500 (21,4)	10100 (56,8)	ND
12	14 (0,005)	1280 (2,0)	260 (1,5)	ND

ND = no detectado (<0,07 mg/l)

La cantidad de Fe disuelto fue muy baja, representando únicamente el 0,01% del Fe total, lo que refleja la estabilidad de los (hidr)óxidos cristalinos de Fe del lodo rojo, al igual que en el caso del Ti (que se encuentra presente mayoritariamente como rutilo). Por el contrario, tras 24 horas de agitación a pH = 3 fueron disueltas cantidades importantes de Al y Si. Los resultados obtenidos concuerdan con el comportamiento de disolución observado en los experimentos de neutralización, en el cual los porcentajes disueltos a un pH similar fueron del ~21 y ~54% del Al y Si total, respectivamente. El Al y Si proceden de la disolución del DSP y del TCA, tal como se ha explicado en los apartados anteriores. En conjunto, la disolución observada tras el período de reacción representa una disolución de ~2,4% (p/p) de los principales componentes del lodo rojo.

(ii) Disolución en HCl de concentración creciente.

En circunstancias excepcionales, el lodo rojo utilizado como barrera puede interaccionar con disoluciones concentradas de ácido. Como se ha visto anteriormente, la reacción con el lodo rojo supone la neutralización de estas disoluciones, principalmente a costa de la disolución de los componentes del material. En este apartado se presentan los resultados obtenidos sobre el comportamiento de disolución de los principales componentes oxídicos del lodo rojo al interaccionar con disoluciones ácidas con concentraciones de HCl en el intervalo 0,1 – 6 M, con la finalidad de evaluar la resistencia de los componentes oxídicos del lodo rojo al ataque ácido fuerte. En todos los casos el pH inicial de la suspensión fue <2 y para las suspensiones con concentraciones de HCl por encima de 0,25 M el pH inicial de la suspensión fue <1.

En la tabla 3.4.9 se muestran las cantidades de Fe, Al, Ti y Si (componentes mayoritarios del lodo rojo) disueltas tras el período de reacción en función de la concentración de HCl.

Tabla 3.4.9 – Cantidades disueltas de Fe, Al y Ti (mg/kg) en función de la concentración de HCl en la suspensión. Período de reacción = 24 horas. Relación sólido:líquido 1:40. Los datos en paréntesis expresan el porcentaje de elemento disuelto en relación a su concentración total en el lodo rojo.

[HCl] (M)	Fe	Al	Ti	Si	Σ (%)[a]
0,10	55	23176	72	19313	4,3
	(0,02)	(36,78)	(0,06)	(100)	
0,25	760	23200	996	19829	4,5
	(0,28)	(36,82)	(0,86)	(100)	
0,50	1200	24400	2490	21404	4,9
	(0,50)	(38,73)	(2,15)	(100)	
1,00	1880	23600	4040	21455	5,1
	(0,70)	(37,46)	(3,49)	(100)	
3,00	4160	24800	8740	22545	6,0
	(1,56)	(39,36)	(7,56)	(100)	
6,00	7680	25600	17840	23273	7,4
	(2,88)	(40,63)	(15,43)	(100)	

[a] Porcentaje de lodo rojo disuelto, calculado como la suma de elementos disueltos en relación a su concentración total en el lodo rojo.

En general, los resultados obtenidos se muestran de acuerdo con el comportamiento de disolución observado en la curva de neutralización y evidencian la resistencia química del lodo rojo al ataque ácido. La concentración de elementos

disueltos experimentó un aumento progresivo con el aumento de la concentración de HCl, pero incluso al exponer el lodo rojo a HCl 6M (~ 1:1 HCl:H_2O) el porcentaje de residuo disuelto fue inferior al 10%. Es importante destacar la baja solubilidad en ácido de los (hidr)óxidos de Fe del lodo rojo (hematites, magnetita, goethita), con una disolución máxima en HCl 6M inferior al 3% del Fe total. Esto es importante puesto que gran parte de las propiedades del lodo rojo vienen determinadas por estos óxidos de Fe (componente mayoritario). Los óxidos de Ti (mayoritariamente rutilo) también presentaron una elevada resistencia a la disolución, aunque para concentraciones de ácido tan elevadas como las utilizadas en este estudio, una fracción significativa fue disuelta por el ácido (~15% del total), de acuerdo con el comportamiento de solubilidad del metal. Los componentes del lodo rojo más afectados por el ácido fueron el Al y Si, de los cuales fueron disueltos el 41 y el 100% del total, respectivamente, consecuencia de la disolución de los aluminosilicatos del DSP y de los componentes de Al amorfos o poco cristalinos. En ambos casos, la cantidad de elemento disuelta aumentó solo ligeramente en el intervalo de concentraciones de ácido estudiado, lo que sugiere que una concentración de HCl = 0,1M (equivalente a un pH final de la suspensión ~2) es suficiente para disolver completamente el DSP y las formas de Al amorfas. Por el contrario, los óxidos de Al cristalinos (gibbsita, boehmita) presentan una gran resistencia al ataque ácido y únicamente el HCl en ebullición es capaz de disolver significativamente (>80% del Al total) dichos componentes (resultados no mostrados).

3.4.2.2.2. Interacción con ácido acético.

En ocasiones, los materiales utilizados en las barreras de aislamiento y almacenamiento de residuos interaccionan con ácidos orgánicos, componentes frecuentes de los lixiviados de residuos (Lema *et al*., 1988; Öman e Hynning., 1993). Dichos ácidos, además, poseen una capacidad complejante de metales que puede aumentar la solubilidad de los mismos. Por estas razones, una disolución de ácido acético a pH ~2,9 se utiliza como extractante en el método de lixiviación TCLP de la US EPA. Sin embargo, en ese método la cantidad de ácido acético añadida a la suspensión del residuo se ve limitada por un valor máximo, lo que en el caso de residuos con una elevada capacidad de neutralización (como es el caso del lodo rojo) puede dar lugar a un aumento del pH durante el período de extracción, pudiendo conducir a un infravaloración de la cantidad de metales pesados lixiviados.

Por otra parte, se ha visto a lo largo de este trabajo que los ácidos pueden incrementar de manera significativa la disolución de ciertos componentes del lodo rojo, así como afectar a las propiedades geotécnicas y de permeabilidad. Por estas razones, es interesante conocer el comportamiento de solubilidad del lodo rojo en disoluciones de ácido acético (representante de ácidos orgánicos de los lixiviados de vertederos de RSU). Esta evaluación fue realizada utilizando dos tipos de experimentos (además de los ya mencionados TCLP y ensayos geotécnicos y de permeabilidad): (i) Acidificación progresiva de una suspensión de lodo rojo en agua por adición de ácido acético hasta pH ~3 y (ii) Disolución en ácido acético con concentraciones comprendidas entre el 20 y el 80% (v/v), como las utilizadas en los ensayos índice de propiedades geotécnicas (límites de Atterberg y ensayos de sedimentación) y en los ensayos de permeabilidad.

(i) Acidificación progresiva con ácido acético.

En la tabla 3.4.10 se muestran las cantidades de elementos constituyentes del lodo rojo disueltos por acidificación con ácido acético hasta pH ~3. Como en el caso de la neutralización con HCl, los principales elementos disueltos fueron Al y Si, de los cuales se disolvieron ~12 y ~57% del total presente en el lodo rojo, respectivamente; porcentajes netamente inferiores a los disueltos por acidificación con HCl. Las cantidades de Fe y Ti disueltas fueron muy bajas, y se pueden considerar despreciables. En conjunto, la disolución del lodo rojo tras la acidificación representó menos del 2% del total de sus componentes, lo que sugiere un bajo grado de afectación por disolución al interaccionar con ácido acético. Sin embargo, un aspecto que debe ser señalado es la presencia de partículas de pequeño tamaño y material coloidal en la suspensión tras la adición de ácido, lo que concuerda con el comportamiento dispersivo exhibido por las suspensiones de lodo rojo en disoluciones diluidas de ácido acético (ver ensayos de sedimentación). Desde el punto de vista de la cesión de componentes metálicos, la presencia de este material en suspensión puede ser problemático, ya que la concentración de metal en disoluciones acuosas filtradas por filtros de 0,45 μm se considera como metal soluble, y por tanto potencialmente biodisponible. En el presente estudio, las disoluciones obtenidas fueron analizadas por AAS en las disoluciones filtradas sin más pretratamiento. Es probable que una fracción del metal cuantificado se corresponda con material particulado.

Tabla 3.4.10 – Cantidades de metales disueltos tras acidificación progresiva de una suspensión de lodo rojo en agua (relación sólido : líquido 1:250) con ácido acético 1M. Con fines comparativos se incluyen también las concentraciones umbral establecidas en el método TCLP (USEPA, 1996).

Parámetro	Resultados (mg/kg)	US EPA estándar (mg/kg)[b]
Antimonio	<1	20
Arsénico	<1	100
Berilio	0,05	2
Cadmio	<5	20
Cobalto[a]	0,2	-
Cromo	109	100
Cobre	<13	-
Manganeso	3	-
Mercurio	<0,1	4
Níquel	<23	140
Plata	<1	100
Plomo	<1	100
Selenio	<1	20
Zinc	<3	-
Hierro[a]	132	-
Aluminio[a]	7300	-
Silicio[a]	10065	-
Titanio[a]	50	-

[a]Parámetros no incluidos en el el método TCLP.
[b]Calculado considerando las concentraciones en el lixiviado establecidas por la US EPA y la relación sólido líquido (1:20) del método TCLP.

De los metales potencialmente tóxicos, de nuevo el Cr fue el que fue cedido en mayor cantidad a la disolución, con una cantidad disuelta ligeramente por encima de los 100 mg/kg de lodo rojo, valor umbral establecido por la US EPA (USEPA, 1996), si bien esta comparación debe hacerse con cautela, pues la relación líquido:sólido empleada en el método TCLP es más de 10 veces inferior a la utilizada en este estudio Un aumento de la relación líquido:sólido conlleva generalmente un incremento en la cantidad de elemento extraída. El valor de Cr disuelto en ácido acético se muestra de acuerdo con el comportamiento de disolución del metal tras la acidificación del lodo rojo con HCl hasta pH <1. La cantidad determinada de Cr disuelta en acético a pH 3 fue superior a la cantidad disuelta por acidificación con HCl al mismo pH y, como se muestra en este mismo apartado, fue mayor que la cantidad disuelta incluso en acético al 80% (v/v) (pH ~1,2). Esto puede deberse a efectos cinéticos, pues la duración del experimento de acidificación se prolongó hasta las 30 horas debido al efecto tampón del lodo rojo (28 horas en el intervalo de pH 4,5 – 3), frente a las 18 y 24 horas de la

extracción con acético y HCl, respectivamente. Otra causa puede ser la dispersión observada de la suspensión de lodo rojo tras la adición de ácido acético, aumentando la presencia de material coloidal, que puede ser cuantificado como Cr soluble (la presencia de particulas era evidente tras la filtración por 0,45 μm). Para el resto de metales y metaloides incluidos en el método TCLP las cantidades disueltas fueron inferiores a los respectivos valores umbral (Tabla 3.4.10).

(ii) Disolución en ácido acético 20 – 80 % (v/v).

En la tabla 3.4.11 se muestran los resultados obtenidos para la disolución de componentes metálicos del lodo rojo en función de la concentración de ácido acético. La relación sólido:líquido utilizada fue 1:20, la misma que la utilizada en el método de lixiviación TCLP, lo que permite la comparación directa con los valores de concentración umbral establecidos por la US EPA en este método. En cuanto a los componentes mayoritarios, poco relevantes desde el punto de vista toxicológico, pero sí desde el punto de vista geotécnico, el comportamiento de disolución observado se muestra de acuerdo con los resultados previos de disolución obtenidos y con el comportamiento observado en los experimentos de permeación de ácido acético. El porcentaje de Fe disuelto máximo fue de tan solo el 0,12% del Fe total. Este valor coincide con el porcentaje de óxidos de Fe amorfos en el lodo rojo. Esto indica que los óxidos de Fe cristalinos del lodo rojo permanecieron esencialmente estables tras la interacción con ácido acético, incluso para una concentración tan elevada como el 80%. Por tanto, el efecto de este ácido sobre este constituyente del lodo rojo se puede considerar despreciable. Lo mismo se puede decir para el Ti, para el cual la cantidad disuelta máxima representó el 0,26% del contenido total.

Por otra parte, las cantidades de Al y Si disueltos fueron mucho más elevadas, de acuerdo con el comportamiento descrito anteriormente para estos componentes del lodo rojo. El aumento de la concentración de ácido acético en el intervalo empleado no conllevó un aumento significativo en la cantidad de Al y Si disueltos, lo que sugiere que los aluminosilicatos del DSP y los óxidos de Al amorfos son solubilizados completamente por la concentración de ácido acético más baja (pH de la suspensión ~2,9). En general, el lodo rojo presentó una elevada resistencia a la disolución en ácido acético, con un máximo de disolución del 4,6%, y el aumento en la concentración de ácido desde el 20% al 80% no se tradujo en un aumento en el porcentaje de lodo rojo disuelto.

Tabla 3.4.11 – Concentración de metales (± desviación estándar de tres réplicas) en disolución tras extracción de lodo rojo con disoluciones acuosas de ácido acético con concentraciones comprendidas entre el 20 y el 80% (v/v) en acético. Los valores en paréntesis expresan la cantidad (mg metal/kg de lodo rojo) de metal extraído. Relación sólido:líquido 1:20. Tiempo de extracción 18 horas. Con fines comparativos se incluyen también las concentraciones umbral establecidas en el método TCLP (USEPA, 1996).

Parámetro	TCLP estándar	AcH 20% (v/v)	AcH 40% (v/v)	AcH 60% (v/v)	AcH 80% (v/v)
pH	2 – 11,5	2,9	2,4	2,3	1,2
Sb (µg/l)	1000	<2 (<0,04)	<2 (<0,04)	<2 (<0,04)	<2 (<0,04)
As (µg/l)	5000	<2 (<0,04)	<2 (<0,04)	<2 (<0,04)	<2 (<0,04)
Be (µg/l)	100	8 ± 2 (0,15 ±0,04)	8 ± 1 (0,16 ±0,03)	8 ± 0 (0,11 ±0,07)	10 ± 1 (0,22 ± 0,02)
Cd (µg/l)	1000	70 ± 0 (1,4 ± 0)	60 ± 0 (1,2 ± 0)	60 ± 0 (1,4 ± 0)	<28 (<0,6)
Co[a] (µg/l)	-	6 ± 3 (0,1 ± 0,1)	9 ± 1 (0,2 ± 0,0)	5 ± 1 (0,1 ± 0,0)	2 ± 1 (0,0 ± 0,0)
Cr (µg/l)	5000	1295 ± 7 (26 ± 0)	1700 ± 42 (33 ± 1)	1760 ± 99 (35 ± 1)	1930 ± 71 (38 ± 1)
Cu (µg/l)	-	345 ± 7 (7 ± 0,1)	390 ± 0 (7 ± 0,6)	410 ± 14 (8 ± 0,4)	340 ± 0 (7 ± 0)
Mn (µg/l)	-	290 ± 14 (6 ± 0,2)	305 ± 7 (6 ± 0,1)	310 ± 14 (6 ± 0,1)	120 ± 1 (2 ± 0,0)
Hg (µg/l)	200	<1 (<0,02)	<1 (<0,02)	<1 (<0,02)	<1 (<0,02)
Ni (µg/l)	7000	<140 (<3)	<140 (<3)	<140 (<3)	<140 (<3)
Ag (µg/l)	5000	<2 (<0,04)	<2 (<0,04)	<2 (<0,04)	<2 (<0,04)
Pb (µg/l)	5000	<100 (<2)	<100 (<2)	<100 (<2)	<100 (<2)
Se (µg/l)	1000	<2 (<0,04)	<2 (<0,04)	<2 (<0,04)	<2 (<0,04)
Zn (µg/l)	-	455 ± 63 (9 ± 1)	365 ± 64 (7 ± 1)	510 ± 28 (10 ± 1)	500 ± 0 (9 ± 0)
Fe (mg/l)[a]	-	12,3 ± 0,2 (244 ± 1)	16,4 ± 0,1 (315 ± 1)	16,9 ± 1,0 (331 ± 11)	9,2 ± 0 (173 ± 0)
Al (mg/l)[a]	-	1162 ± 16 (23120±170)	1211 ± 2 (23215±92)	1194 ± 49 (23340±283)	1119 ± 0 (20970±0)
Si (mg/l)[a]	-	1116 ± 7 (22200±0)	1074 ± 5 (20600±141)	1091 ± 13 (21340±354)	653 ± 0 (12240±0)
Ti (mg/l)[a]	-	9 ± 0,3 (179 ± 4)	15 ± 0,1 (286 ± 4)	15 ± 0,7 (295 ± 6)	2 ± 0 (39 ± 0

[a]Parámetros no incluidos en el el método TCLP.

En cuanto a la lixiviación de metales traza, en todos los casos la concentración de metal en los extractos de lodo rojo fue inferior al valor umbral establecido en el método TCLP. En general, las concentraciones medidas fueron más elevadas que sus respectivos valores determinados por el método TCLP. De nuevo, la concentración más alta fue observada para el Cr, con una concentración máxima de 1,93 mg/l para el extracto de ácido acético al 80% (v/v). La concentración de Cr disuelta experimentó un aumento significativo al aumentar la concentración de acético del 20 al 40% y también del 40 al 80%. No se observaron diferencias significativas entre la concentración de metal disuelto en acético al 60 y al 80%, aunque el pH de la suspensión disminuyó casi una unidad. Los resultados obtenidos sugieren que la práctica totalidad del Cr (más del 97%) permanece fijado en el lodo rojo incluso tras extracción por agitación con ácido acético al 80% (v/v). Para el resto de metales analizados, las concentraciones detectadas fueron muy inferiores a los respectivos límites de concentración establecidos en el método TCLP. En conjunto, los resultados obtenidos sugieren que el lodo rojo no es peligroso, es decir, no supone un riesgo sustancial para la salud humana y los organismos vivos, si bien no es recomendable exponer el material a disoluciones de ácido muy concentradas (el efluente obtenido experimenta un pérdida de calidad), excepto cuando la finalidad sea precisamente neutralizar el ácido. En este caso es recomendable realizar un control sobre la cesión de metales, especialmente Cr.

3.4.3. Interacción del lodo rojo con bases: neutralización y disolución.

En la composición del lodo rojo abundan dos componentes, Al y Si, cuya solubilidad aumenta en medio básico. Por esta razón se realizaron experimentos dirigidos a evaluar la resistencia del lodo rojo al ataque por bases, aunque es importante señalar que el lodo rojo procede precisamente de la digestión básica de la bauxita y que los componentes de Al presentes en el residuo son consecuencia de su resistencia a la extracción en el proceso Bayer, por lo que a priori es de esperar una elevada resistencia del material al medio básico. No hay que olvidar que el lodo rojo es de por sí una suspensión de sólidos en un licor muy alcalino (pH >10). Además, la solubilidad y movilidad de los metales pesados es mínima a pH básico. En cualquier caso, la solubilidad del material en medio básico fue evaluada mediante (i) Adición progresiva de NaOH hasta pH = 12 (neutralización de bases) y (ii) Lixiviación de tipo pH-stat a pH ~12.

(i) Neutralización de bases.

El pH de la suspensión de lodo rojo aumentó de manera cuasi-lineal con la adición de OH^-. De manera similar que para la adición de H^+, operacionalmente, se puede definir una capacidad de neutralización de base (BNC) como la suma equivalente de todos los ácidos que pueden ser valorados con una base fuerte a un punto de equivalencia (Stumm y Morgan, 1996). Además, los iones OH^- añadidos pueden experimentar reacciones de adsorción y de intercambio iónico con las superficies del lodo rojo. De acuerdo con esta definición, la capacidad de neutralización de base del lodo rojo a pH 12 fue calculada como 1,2 mol OH^-/kg de lodo rojo. Las cantidades de disueltas de Fe, Al, Si y Ti fueron de 12 (5‰), 422 (7‰) y 10 (<1‰) mg/kg, respectivamente (‰ del total en paréntesis). No se detectó Ti en la disolución a pH 12. Los resultados obtenidos confirman la baja solubilidad de los principales constituyentes del lodo rojo en medio básico.

(ii) Experimento de lixiviación pH – stat.

La cantidad de elementos disueltos del lodo rojo tras 24 horas a pH 12 se muestran en la tabla 3.4.8. El comportamiento de disolución observado fue similar al observado en el experimento de neutralización de OH^-. Las concentraciones más elevadas de elementos en disolución se correspondieron con Al y Si, de acuerdo con su comportamiento de solubilidad. En general, las cantidades disueltas fueron más altas que las observadas tras alcalinización progresiva del lodo rojo a pH 12, aunque en cualquier caso los porcentajes de elemento disuelto fueron bajas (2 y 1,5% del Al y Si total, respectivamente). Los porcentajes de Fe y Ti disueltos se pueden considerar despreciables. En conjunto, la exposición del lodo rojo a pH 12 durante 24 horas conllevó únicamente una disolución del 0,2% del total, por lo que se puede concluir que el material se ve prácticamente inalterado en ambiente alcalino.

3.5. Ensayos de disolución en medio reductor.

En la tabla 3.5.1 se muestran los resultados de disolución de lodo rojo en función del potencial redox. Como agente reductor fue utilizada una disolución DCB (ditionito-citrato-bicarbonato) con concentración de ditionito de Na comprendida entre 30 y 1000 mg/l. De los elementos analizados (Fe, Al, Si, Ti y Mn), únicamente para el caso del Fe y el Mn se observó un aumento de la cantidad disuelta al disminuir el Eh, como es lógico por ser estos elementos susceptibles de experimentar reducción. Especial

atención requiere el caso del Fe, componente mayoritario del lodo rojo y responsable directo de muchas de sus propiedades geotécnicas y químicas.

Tabla 3.5.1 – Cantidades de Fe, Al, Ti, Si y Mn disueltas (mg/kg) en función del potencial redox (o concentración de ditionito de Na). Los datos en paréntesis expresan el porcentaje de elemento disuelto en relación a su concentración total en el lodo rojo. Relación sólido : líquido1:800. Tiempo de reacción: 20 minutos. Tª = 20 ± 2 ºC. pH = 8,6.

DCB(g/l)	Eh(mV)	Fe	Al	Si	Ti	Mn
30	+350	274 (0,1)	249 (0,4)	ND	ND	6 (1,5)
40	+200	541 (0,2)	299 (0,5)	ND	ND	8 (2,0)
60	-350	566 (0,2)	246 (0,4)	ND	ND	8 (2,0)
80	-400	774 (0,3)	249 (0,4)	ND	ND	17 (4,1)
1000	-500	1747 (0,7)	249 (0,4)	ND	ND	42 (10,2)

ND = concentración inferior al límite de detección.

Las reacciones redox juegan un papel importante en la disolución de los minerales de Fe. La disolución reductiva de del (hidr)óxidos de Fe (III) puede ser llevada a cabo con diversos reductores, como ascorbato, fenoles, HS^-, ditionito, etc. Una secuencia típica de reacción redox entre un reductor R (en este caso ditionito) y un (hidr)óxido de Fe se puede expresar esquemáticamente como (Stumm, 1992):

(Paso 1): Sitios superficiales + Reactivo → Especies superficiales (reacción rápida)

$$\equiv Fe^{III}\text{-}OH + \text{Reductor R} \rightarrow \equiv Fe^{III}R$$

(Paso 2): Especies superficiales (transferencia de e^-) ↔ Especies superficiales reducidas +Reactivo oxidado

$$\equiv Fe^{III}R \leftrightarrow \equiv Fe(II) + {}^{\bullet}O$$

(Paso 3): Especies superficiales reducidas → Liberación lenta de Fe(II)+sitio superficial

$$\equiv Fe^{II} \rightarrow Fe^{II}_{(aq)} + \equiv Fe^{III}\text{-}OH$$

Este esquema supone que la transferencia electrónica o la liberación del Fe^{II} son determinantes de la velocidad.

La combinación de un agente reductor y un agente complejante aumenta la eficiencia de la reducción y promueve la disolución rápida de los (hidró)xidos de Fe (III) (Stumm, 1992). Esta combinación es frecuente en la naturaleza y en los lixiviados de sistemas de almacenamiento de residuos.

Los resultados obtenidos muestran que la cantidad de Fe disuelta experimentó un aumento brusco al alcanzarse un Eh de –500 mV en la suspensión. Aunque la cantidad de Fe disuelta en medio reductor fue más alta que la cantidad de Fe disuelta en medio ácido (1187 mg/kg a pH ~0,6), únicamente representó un máximo del 0,7% del Fe total del lodo rojo, lo que demuestra la gran estabilidad de los óxidos de Fe cristalinos del lodo rojo, incluso al ser expuesto a una disolución complejante y con elevada concentración de reductor.

Igualmente, la disolución DCB favoreció la disolución de Mn por reducción de Mn(III, IV) a $Mn(II)_{aq}$ (Stumm, 1992). La cantidad disuelta de este elemento fue también más alta que la disuelta en medio ácido, pero este elemento es poco relevante desde el punto de vista estructural y toxicológico. Para el resto de componentes analizados (Al, Si y Ti), las cantidades disueltas no experimentaron variación con el Eh. La cantidad de Al disuelta fue muy baja y esta disolución se debe probablemente a la dilución y al efecto complejante del citrato, aunque al pH del experimento la solubilidad de este elemento es muy baja. No se dectaron Si ni Ti en la disolución.

Los resultados obtenidos permiten concluir que el lodo rojo presenta una elevada estabilidad en medio reductor y no es de esperar efectos perjudiciales importantes en la integridad de la barrera de lodo rojo compactado al interaccionar con disoluciones con bajo Eh.

3.6. Sumario de los estudios de compatibilidad.

Considerando en conjunto los resultados obtenidos en los experimentos de compatibilidad química realizados (incluyendo efectos sobre las propiedades índice, permeabilidad, microestructura y disolución) y el árbol de toma de decisiones propuesto por Bowders *et al*. (1986) para el establecimiento de un programa de ensayos de evaluación de la compatibilidad química entre un líquido y una barrera arcillosa, en la tabla 3.6.1 se clasifican de manera resumida las combinaciones lodo rojo – líquido residual atendiendo a su compabilidad química. Las principales cuestiones para

considerar una determinada combinación lodo rojo – líquido como compatible o incompatible fueron las siguientes:

(1) ¿Se ven afectados los límites de Atterberg del lodo rojo?
(2) ¿El líquido induce floculación del lodo rojo?
(3) ¿Disuelve significativamente el lodo rojo?
(4) ¿Aumenta de manera significativa la permeabilidad del lodo rojo compactado?
(5) ¿Incrementa de manera importante la concentración de metales en disolución?

Tabla 3.6.1 – Compatibilidad química (sumario) del lodo rojo con líquidos representativos de diferentes tipos de sustancias presentes en los lixiviados residuales.

Líquido	Concentración	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)[1]	¿Compatible?
Agua	Pura	NO	NO	NO	NO	NO	SI
Alcoholes[2]	≤60%	NO	NO	NO	NO	NO	SI
	≥80%	SI	SI	NO	NO	NO[3]	NO
Ácidos[4]	pH ≥2 (≤20%)	NO	NO	NO[5]	NO	NO[5]	SI
	pH <2 (≥40%)	SI	SI	SI[5]	SI	SI[5]	NO
Apolares	LS[7]	NO	NO	NO	NO	NO	SI
neutros[6]	Puro	SI	SI	NO	NO[8]	NO	NO
Organoclorados[9]	LS[7]	NO	NO	NO	NO	NO	SI
	Puro	SI	SI	NO	NO[8]	NO	NO
$CaCl_2$	5%	NO	SI[11]	NO	NO	NO	SI
Agua de mar	Pura	ND[10]	NO	NO	NO	NO	SI

[1]El valor crítico considerado como criterio es el establecido en el método TCLP (USEPA, 1996).
[2]Metanol, representante de compuestos neutros polares. Las concentraciones utilizadas estuvieron comprendidas entre 20 y 100% (v/v).
[3]Aunque en el espécimen de lodo rojo compactado no se observó aumento de la permeabilidad a corto plazo, el grado de afectación de la plasticidad del lodo rojo, la floculación inducida y los cambios en la microestructura sugieren efectos perjudiciales a largo plazo.
[4]Ácido acético. Las concentraciones utilizadas estuvieron comprendidas entre 20 y 100% (v/v).
[5]Se consideró el comportamiento de disolución en ácido acético y ácido clorhídrico.
[6]n-heptano. En este grupo se incluyen los hidrocarburos y productos derivados del petróleo.
[7]Límite de solubilidad en agua (53 mg/l para n-heptano; 1100 mg/l para TCE).
[8]La k disminuyó a 0 al gradiente hidráulico utilizado, debido a efectos de tensión superficial. La destrucción de la plasticidad y la floculación del lodo rojo sugieren un elevado efecto perjudicial a mayores gradientes hidráulicos que posibiliten la percolación del líquido.
[9]Tricloroetileno (TCE).
[10]No determinado.
[11]La floculación fue solo moderada y para períodos largos de sedimentación.

4. Retención de contaminantes por lodo rojo.

Como se ha explicado en la introducción de este trabajo, las dos principales funciones de una barrera de aislamiento de arcilla o suelo compactado son (1) impedir la percolación de líquido a su través y (2) retener las especies contaminantes presentes en el efluente residual (USEPA, 1983). En los apartados anteriores se ha tratado el primer aspecto. En los apartados siguientes se presentan y discuten los resultados obtenidos en los experimentos dirigidos a evaluar la retención de contaminantes tóxicos por lodo rojo.

Los contaminantes presentes en los residuos depositados en la unidad de almacenamiento, especialmente los metales pesados, pueden ser lixiviados y migrar fuera del vertedero por advección-difusión o por procesos de difusión. Como consecuencia, existe un riesgo potencial de contaminación de los suelos en las proximidades del vertedero y de las aguas subterráneas de los acuíferos que se encuentren debajo del mismo (Du y Hayashi, 2006). Tradicionalmente, una manera efectiva de reducir este riesgo es utilizar barreras de suelo (por ejemplo, suelos naturales arcillosos) para evitar el paso del lixiviado y para adsorber y controlar la migración de los metales pesados y otros contaminantes. La capacidad de atenuación de las arcillas y de los suelos arcillosos consiste principalmente en la capacidad de esos materiales para adsorber especies iónicas estequiométricamente (USEPA, 1983). La capacidad de atenuación de los suelos de especies químicas catiónicas y aniónicas, como por ejemplo Cd, Co, Hg, Ni, Pb (cationes) y As, Cr^{6+}, Se y V (aniones), parece estar relacionada, de una manera compleja, con la capacidad de intercambio iónico del suelo. Sin embargo, en un amplio estudio sobre este tema no se observó correlación significativa entre la retención de esos elementos y la capacidad de intercambio iónico de 11 suelos, a pesar de la relación observada entre retención y proporción de arcillas en esos suelos (Fuller, 1978).

Para evaluar la utilización de materiales arcillosos como materiales de barrera se requiere investigar algunos parámetros clave, como su capacidad de adsorción (*sorción*) de metales y otros contaminantes, y las variables que influyen en ésta (pH, procesos de competición, distribución, etc.). Una manera simple de investigar las propiedades de adsorción de un material es mediante ensayos de tipo *batch* o método de equilibrio estático (USEPA, 1992). En este estudio, el término *sorción* se refiere al proceso por el cual los compuestos químicos se reparten entre la fase líquida y la interfase de la partícula de sólido (Yong *et al*., 1992.). Este proceso incluye la adsorción específica y

electrostática, y la precipitación. La distribución de los iones adsorbidos electrostáticamente puede ser obtenida por la teoría de la doble capa difusa (DDL). La adsorción específica implica la complejación superficial de esfera interna, que se refiere a la situación en la cual los iones son adsorbidos por otras fuerzas además del potencial eléctrico. La precipitación es el proceso inverso a la disolución, el cual puede ser un proceso predominante en la retención de algunos metales pesados (Du y Hayashi, 2006). Todos estos procesos se encuentran relacionados, directa o indirectamente, con la carga superficial de las partículas del adsorbente (suelo, arcilla, óxidos, etc) (Barrow, 1999). De aquí en adelante, y por motivos de simplicidad y uso mayoritario, el término *adsorción* será utilizado de manera general para referirse a la transferencia de masa entre la disolución y el lodo rojo, excepto cuando en dicho proceso se encuentren implicados procesos de precipitación, en este caso se hará referencia al término *sorción*.

La sorción de un contaminante dado puede verse afectada por diversos parámetros. Para los solutos inorgánicos, esos parámetros incluyen el tiempo de contacto, la temperatura, el método de mezclado, la relación sólido: líquido, el contenido en humedad del adsorbente, el pH de la disolución, hidrólisis, y la composición y concentración de otros constituyentes presentes en la disolución (White, 1966; Barrow, 1978; Barrow y Shaw, 1975, 1979; Frost y Griffin, 1977, USEPA, 1992; Du y Hayashi, 2006). Los mismos parámetros influyen también en la adsorción de solutos orgánicos (Horzempa y DiToro, 1983, USEPA, 1992), además del carbono orgánico disuelto, la volatilidad y la fotodegradación del adsorbato, la biodegradación y estabilidad del compuesto orgánico (Harris y Warren, 1964; Chou y Griffin, 1983).

Evidentemente, las propiedades de atenuación de un mismo material (adsorbente) y la influencia de los diferentes parámetros en el proceso, serán diferentes para diferentes contaminantes, lo que obliga a realizar ensayos para cada contaminante en concreto, aunque es de esperar que el comportamiento de adsorción para contaminantes químicamente similares también sea similar (por ejemplo, P y As). En este estudio se seleccionaron dos contaminantes (adsorbatos) para estudiar las propiedades de atenuación del lodo rojo (adsorbente): arsénico (V), como representante de metaloides altamente tóxicos, y mercurio, metal pesado de extrema toxicidad, con propiedades y comportamiento medioambiental característicos. Una revisión breve de las propiedades y comportamiento ambiental de estos elementos se ha presentado en la sección Materiales y métodos. Los experimentos de retención de As y Hg fueron realizados en sistemas puros (elemento/agua desionizada/lodo rojo) y en sistemas

complejos (elemento/lixiviado residual/lodo rojo), puesto que la capacidad de atenuación del material puede ser muy diferente en ambos medios. La complejidad de estos últimos es mucho mayor, no solo por la presencia de otros contaminantes en la disolución, sino también por la práctica imposibilidad de simular con fidelidad los lixiviados naturales, por lo que estos experimentos fueron realizados utilizando un lixiviado real de vertedero de residuos sólidos urbanos en funcionamiento. Para ambos sistemas fueron evaluados diferentes parámetros de los procesos de retención y liberación posterior (desorción), incluyendo el tiempo de contacto (cinética), el efecto del pH, la capacidad de adsorción (isoterma de adsorción) y procesos de competición, entre otros.

4.1. Retención de arsénico (V).

4.1.1. Retención de arsénico (V) en sistemas acuosos simples.

Es bien conocido que las reacciones de adsorción y desorción desempeñan un papel importante en la retención de contaminantes por sistemas heterogéneos (los suelos representan un claro ejemplo de ello). Para entender adecuadamente un proceso de adsorción y desorción, debemos comprender previamente dos conceptos básicos: equilibrio y cinética. Con respecto a los procesos de adsorción y desorción, los estudios de equilibrio (dirigidos al estudio de las curvas de equilibrio o isotermas de adsorción) permiten optimizar el diseño de un sistema de adsorción para la eliminación de contaminantes de un efluente. Sin embargo, los datos termodinámicos solo proporcionan información acerca del estado final de un sistema, mientras que la cinética se ocupa de los cambios de las propiedades químicas del sistema con el tiempo y, especialmente, de la velocidad de estos cambios (Azizian, 2004). Por tanto, los estudios dirigidos a evaluar la eficacia de un adsorbente y optimizar su diseño deben comprender ambos aspectos, sin olvidar la influencia de otras variables importantes, como el pH, que afectan a ambos procesos.

4.1.1.1. Adsorción de arsénico (V).

4.1.1.1.1. Cinética de adsorción de arsénico (V).

La adsorción es un proceso que depende del tiempo, por tanto, para el diseño y evaluación de un adsorbente es necesario conocer la velocidad de adsorción. La cinética de adsorción, la cual describe la velocidad de retención de soluto por el adsorbente, determinando el tiempo de residencia de la reacción de adsorción, es una de las

características importantes que define la eficiencia de la adsorción. Por lo tanto, en el presente estudio fue estudiada la cinética de la retención de As(V) por el lodo rojo. Para ello, fueron realizados dos tipos de experimentos: (i) experimentos de tipo *batch*, utilizados por su sencillez, y que están dirigidos a evaluar el tiempo requerido para alcanzar un estado de equilibrio, y (ii) experimentos de cinética rápida, que incluyeron a su vez dos tipos de experimentos, experimentos cinéticos *batch* en el período de 0 – 10 min de reacción, y experimentos de relajación de salto de presión, dirigidos a evaluar la cinética rápida del proceso (en el intervalo de los milisegundos).

El estudio cinético de la adsorción de As(V) por el lodo rojo fue realizado empleando tres concentraciones iniciales de As(V): 0,02, 0,2 y 2 mM, añadido como $AsO_4HNa_2 \cdot 7H_2O$. Estas tres concentraciones de As(V) son representativas de una ocupación superficial del lodo rojo baja, media y alta, respectivamente. Esto permite evaluar si el tiempo de equilibrio para la reacción entre el lodo rojo y el As(V) depende de la concentración de As(V). Los experimentos cinéticos fueron realizados sin adición de ácido o de base, para evitar la posible disolución del lodo rojo y la modificación de las propiedades del sistema. El pH de la suspensión permaneció más o menos constante a un valor de pH ~9 durante los experimentos.

4.1.1.1.1.1. Tiempo de equilibrio (cinética de adsorción).

La finalidad de este experimento de adsorción es conocer el tiempo de reacción requerido para que el proceso de adsorción alcance un estado de equilibrio (o más correctamente, seudo equilibrio). El efecto del tiempo en la adsorción de As(V) es uno de los factores importantes que determinan la aplicabilidad del sistema para eliminar arsénico de sistemas acuosos reales. Este experimento fue realizado determinando la cantidad de As(V) adsorbido a varios tiempos de contacto, comprendidos entre 15 minutos y 168 horas, manteniendo constantes la temperatura (~20 ºC), el pH (~9) y la fuerza iónica (0,1M NaCl).

La adsorción de As(V) por lodo rojo es un proceso dependiente del tiempo. Como se muestra en la figura 4.1.1, el proceso de adsorción de As(V) por lodo rojo es rápido para las tres concentraciones iniciales de As(V) empleadas. La adsorción máxima, aproximadamente del 99, 72 y 28% para concentraciones iniciales de As(V) de 0,02, 0,2 y 2 mM, respectivamente, se alcanzó en las primeras 12 horas de reacción. Como se muestra en la figura 5.1.1a., para una concentración inicial de As(V) de 0,02 mM, aproximadamente el 95% de la adsorción máxima se alcanzó en los primeros 15

minutos de contacto, y prácticamente el 100% (98%) de la adsorción máxima se alcanzó en la primera hora de contacto. El porcentaje de As(V) adsorbido disminuyó al aumentar la concentración inicial de As(V) añadido. Así, en la primera hora de reacción, los porcentajes de adsorción fueron del 50 y 27% del As(V) añadido, lo que supone un 75% y un 86% del proceso completo, para concentraciones iniciales de As(V) de 0,2 y 2 mM, respectivamente. Por otra parte, en los primeros 15 minutos fueron adsorbidos el 32 y el 26% del As(V) añadido para concentraciones iniciales de As(V) de 0,2 y 2 mM, lo que representa el 35 y el 84% del proceso completo, respectivamente. Para todas las concentraciones empleadas, los estudios cinéticos mostraron que un período de 12 horas es un período suficiente para que la reacción de adsorción alcance un estado de seudo equilibrio. De hecho, los porcentajes de variación fueron inferiores al 5% de la adsorción máxima tras un período de equilibrio de 3 – 4 horas.

El comportamiento de adsorción observado en este estudio se muestra de acuerdo con otros estudios de la bibliografía sobre adsorción de arsénico por lodo rojo y productos derivados. Así, Altundoğan *et al*. (2000, 2002) observaron un tiempo de equilibrio de 90 y de 60 minutos para lodo rojo y lodo rojo activado por tratamiento ácido, respectivamente. Genç *et al*. (2003) observaron tiempos de equilibrio entre 3 y 4 horas a pH 7,5 y 10,1, respectivamente, para la adsorción de As(V) por Bauxsol™ (lodo rojo neutralizado con agua de mar). Estos mismos autores, en un estudio posterior, observaron un tiempo de equilibrio de 6 horas para la adsorción de As(V) por Bauxsol™ activado (Genç–Fuhrman *et al*., 2004). En conjunto, todos estos estudios (incluido el presente), tienen en común que la adsorción de As(V) por lodo rojo es un proceso rápido y que el estado de equilibrio se alcanza en el transcurso de unas pocas horas.

El proceso de adsorción de As(V) por lodo rojo parece comprender al menos dos etapas, una etapa rápida inicial, que se correspondería con la primera hora de reacción (en la cual se adsorbe el 96, 50 y 27 % del As(V) inicial, para las tres concentraciones de As(V) estudiadas, respectivamente), y una segunda etapa, más lenta, correspondiente al período de reacción comprendido entre 1 y 24 horas. Tras este período no se observaron incrementos destacables en los porcentajes de As(V) adsorbido (Figura 5.1.1). En este trabajo la adsorción de As (V) por lodo rojo fue estudiada para tiempos de contacto de hasta una semana. Probablemente, se requieran períodos de reacción más largos, del orden de semanas o incluso meses, para observar incrementos en la adsorción después de las primeras 24 horas de reacción, pues es conocido que el arsénico, al igual que el fósforo, tiene tendencia a difundir lentamente de la superficie al

interior de las partículas del sólido, siendo ésta en muchas ocasiones la etapa limitante de la velocidad (Barrow, 1983). En cualquier caso, con fines prácticos de eliminación de contaminantes de sistemas acuosos interesa que la reacción inicial del contaminante con el adsorbente sea rápida, puesto que esto permite minimizar el tiempo de residencia del medio acuoso contaminado en la barrera de lodo rojo.

Pierce y Moore (1980) obtuvieron resultados similares a los del presente estudio al evaluar la adsorción de As en óxidos de Fe amorfos. Estos autores mostraron que la adsorción de As sobre óxidos de Fe es un proceso muy rápido, alcanzándose porcentajes de adsorción del 90% del máximo en los primeros 15 minutos de reacción, y del 99% del máximo en las primeras dos horas. Igualmente, Elkhatib *et al*. (1984) estudiaron la adsorción de As en suelos, observando que aproximadamente el 80% de la adsorción máxima ocurría en la primera media hora. Wasay *et al*. (1996) observaron que la adsorción de As(V) por carbonato básico de itrio se completa en 60 minutos.

La reducción de la velocidad de adsorción con el tiempo de reacción puede explicarse atendiendo a dos aspectos: en primer lugar, a medida que la reacción de adsorción tiene lugar, la cantidad de sitios superficiales ocupados aumenta; evidentemente, esto conlleva una disminución de los sitios superficiales vacantes disponibles para reaccionar con los aniones de As(V) en disolución. Sin embargo, como se puede observar, en el caso de la concentración de As(V) más baja empleada en este estudio, el número de sitios ocupados está lejos de constituir un problema (~0,9 – 1 mmol/kg), puesto que el número de sitios disponibles en la superficie del lodo rojo es muchísimo mayor. Por tanto, debe intervenir otro componente en el proceso, además de la mera ocupación superficial.

En este sentido, es importante considerar primero que los iones reaccionan con superficies cargadas. Este hecho, a menudo tenido en poca consideración en los estudios de adsorción, ha sido enunciado y postulado por Barrow (1999) como la *primera ley de la química del suelo*. El lodo rojo presenta superficies cargadas, cuya carga es predominantemente variable, como es característico de los óxidos. El *potencial eléctrico* (Ψ) desempeña un papel clave a la hora de describir la influencia de la carga eléctrica sobre una superficie. Para las superficies de carga variable, su valor varía con la concentración de los iones que determinan la carga, los denominados *iones determinantes del potencial*. Como se explicó anteriormente, los protones son importantes iones determinantes del potencial para las superficies de los óxidos. Esto es, el valor del Ψ depende parcialmente del pH (además de la concentración de electrolito).

Además de los H^+, los iones adsorbidos específicamente también son iones determinantes del potencial. El efecto de éstos puede ser directo, en el sentido de que afectan directamente a la carga y al potencial de la superficie; y puede ser indirecto, en el sentido de modificar el pH y como consecuencia, afectar al potencial debido a este cambio. La adsorción específica de un anión supone un incremento de la carga superficial negativa o una disminución de la carga superficial positiva, puesto que el complejo superficial resultante es una entidad nueva completamente diferente a la preexistente. Por otra parte, la adsorción por intercambio de ligando de un anión supone la liberación a la disolución de iones OH^-, es decir, provoca un aumento de pH, lo que conlleva un aumento de la carga superficial negativa de la superficie de carga variable. En el caso del lodo rojo, el estudio cinético fue realizado a pH ~9, lo que supone que la carga superficial predominante del lodo rojo es predominantemente negativa a ese pH. La especiación del ión arseniato también debe ser tenida en cuenta. A ese valor de pH alcalino, el As se encuentra principalmente como la especie bivalente $HAsO_4^{2-}$. Si la adsorción de As(V) es predominantemente de tipo específico (como se verá más adelante es el caso), entonces a medida que la reacción tiene lugar y la cantidad de $HAsO_4^{2-}$ adsorbido aumenta, la carga negativa de la superficie del lodo rojo también aumenta, lo que dificulta la adsorción de nuevos aniones $HAsO_4^{2-}$. El efecto de la carga sobre la cinética de adsorción ha sido denominado por Barrow como *resistencia electrostática*: la adsorción cambia la carga y por lo tanto el valor del Ψ. Esto, al final, disminuye la concentración del reactivo adsorbido y por lo tanto la velocidad de la difusión, la cual viene precedida por una reacción de adsorción.

Las diferencias más notables en la dinámica del proceso de adsorción de As(V) por lodo rojo fueron observadas al pasar de una concentración de As(V) añadido de 0,02 mM (baja ocupación superficial en el lodo rojo) a concentraciones de As(V) mayores: 0,2 y 2 mM (media y alta ocupación superficial, respectivamente). Puesto que a medida que aumenta la concentración inicial de As(V) disminuye el porcentaje de As(V) adsorbido, como consecuencia de la ocupación de los sitios de adsorción y del aumento en la carga superficial negativa del lodo rojo, es de esperar que las diferencias en términos cinéticos también se vean reducidas, al reducirse de igual manera las diferencias en la ocupación superficial del lodo rojo. Así, las ocupaciones superficiales del lodo rojo (calculadas para un tiempo de 12 horas) fueron de $4{,}16 \times 10^{-5}$, $2{,}89 \times 10^{-4}$ y $1{,}10 \times 10^{-3}$ mmol As/m^2, para concentraciones iniciales de 0,02, 0,2 y 2 mM As(V), respectivamente. Esto supone un incremento en la ocupación superficial de 7 veces

correspondiente a un aumento de 10 veces en la concentración inicial de As(V) (de 0,02 a 0,2 mM), pero solo de 3,5 veces cuando se aumenta de 0,2 a 2 mM As(V). Además, los cambios en la ocupación superficial pueden suponer cambios también en el tipo de enlaces que se establecen entre los aniones de As(V) y la superficie de los óxidos. Así, Raven *et al*. (1998) han sugerido que las diferencias en la velocidad de adsorción entre bajas y altas ocupaciones superficiales del adsorbente se relacionan con observaciones previas de las estructuras moleculares de los complejos superficiales formados entre arsénico y óxidos de hierro (Fendorf *et al*., 1997). Según estos autores, es posible que la formación de los complejos bidentados binucleares que se forman mayoritariamente a altas ocupaciones superficiales sea más lenta que la formación de los complejos monodentados, predominantes a bajas ocupaciones superficiales.

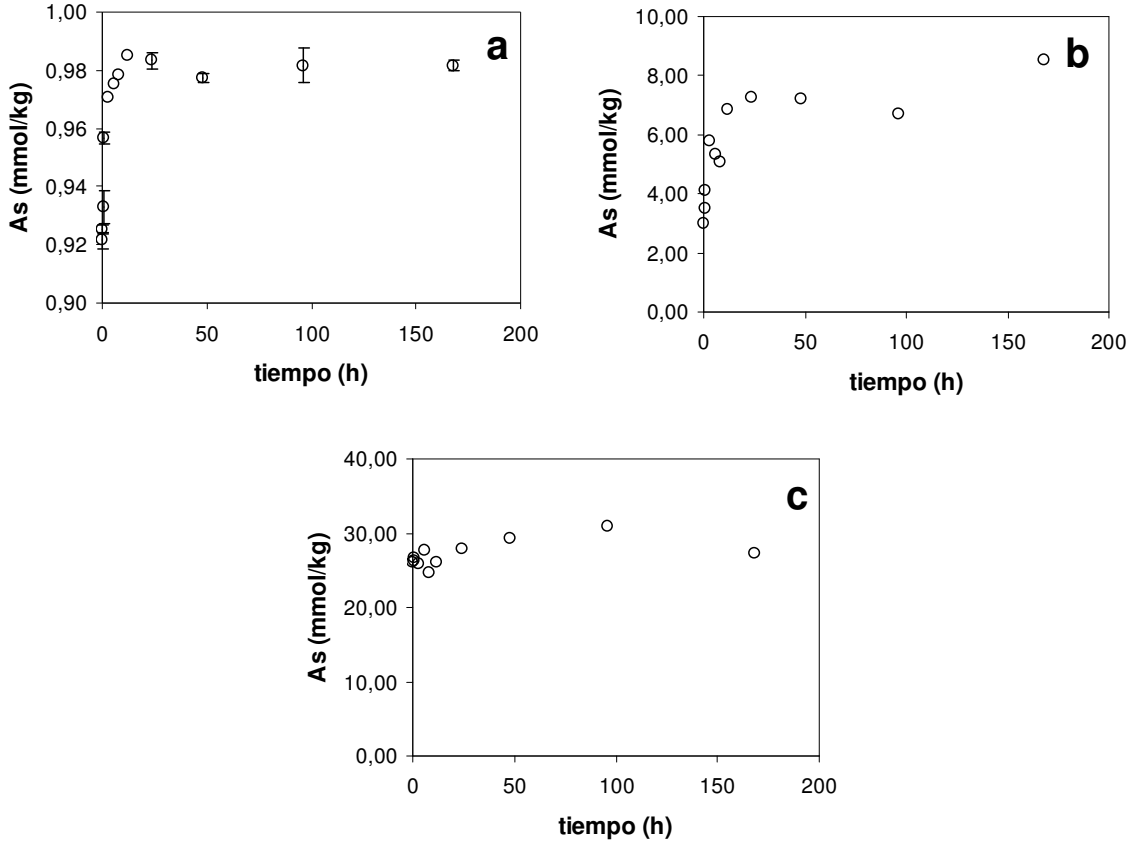


Figura 4.4.1 – Cinética de retención de As(V) por lodo rojo de bauxita en función de la concentración inicial (C_0) de As(V). (a) C_0 = 0,02 mM As(V), (b) C_0 = 0,2 mM As(V), (c) C_0 = 2 mM As(V). Densidad de la suspension = 20 g/l. I = 0,1M NaCl. pH = 9,2 ± 0,2. Donde las barras de error no se muestran la desviación estándar fue inferior al tamaño del símbolo.

Puesto que la reacción de adsorción de As(V) por lodo rojo es muy rápida, con elevados porcentajes de adsorción en los primeros minutos de contacto, el estudio cinético para períodos de reacción inferiores a 10 minutos puede aportar información importante sobre la dinámica del proceso. En la figura 4.1.2 se muestra la cantidad de As(V) adsorbida en función del tiempo, para el período de reacción inferior a 10 minutos (0,7 – 7,7 minutos), y para concentraciones iniciales de As(V) de 0,02 y 0,2 mM, respectivamente. No se observaron diferencias importantes en las cantidades de As(V) adsorbidas en el período estudiado para las tres concentraciones iniciales de As(V), lo que sugiere una reacción inicial muy rápida entre el As(V) y las superficies oxídicas del lodo rojo. Durante el primer minuto de contacto ocurrió el 50 y el 54% del proceso completo, para concentraciones de As de 0,02 y 0,2 mM, respectivamente. Esto supone porcentajes de adsorción de ~50 y ~40% del As(V) añadido, respectivamente. Trascurridos 8 minutos de reacción ocurrió el 64% del proceso completo, lo que supone porcentajes de adsorción de ~65 y ~50% del As(V) añadido, para concentraciones iniciales de 0,02 y 0,2 mM As (V), respectivamente. Se puede concluir que un alto porcentaje del proceso tiene lugar muy rápidamente, prácticamente de manera instantánea.

Este comportamiento es similar al descrito por Grossl *et al*. (1997) para la adsorción de arsénico por goethita. Las reacciones entre algunos metales y adsorbentes son extremadamente rápidas, pudiendo ser caracterizadas únicamente utilizando métodos cinéticos rápidos. Así, Grossl *et al*. (1997), empleando técnicas de relajación de salto de presión, mostraron que la reacción de adsorción de As(V) por goethita (α-FeOOH) alcanzaba el equilibrio en el intervalo de tiempo de los milisegundos. Basándose en los resultados obtenidos, estos autores concluyeron que la adsorción de As(V) por goethita consiste en un proceso de dos etapas que da lugar finalmente a la formación de un complejo superficial de esfera interna bidentado binuclear.

Por tanto, se puede concluir que en el caso del lodo rojo, la adsorción de As(V) es rápida inicialmente, pero disminuye con el tiempo. La rápida velocidad inicial sugiere una energía de adsorción elevada, asociada con una ocupación superficial baja. La subsiguiente disminución en la velocidad es consecuencia del aumento progresivo de la carga negativa en la superficie del lodo rojo, consecuencia a su vez de la adsorción de las especies de As(V), cargadas negativamente, y de la disminución en la energía de adsorción (Kuo y Lotse, 1973), lo que se traduce en que la cantidad de As(V) adsorbido

tiende a un valor constante a medida que la reacción trascurre. No obstante, probablemente la reacción continúe durante largos períodos de tiempo, como ha sido observado para la adsorción del anión o–fosfato por lodo rojo (López *et al*., 1998), como consecuencia de la difusión intrapartícula de las especies adsorbidas.

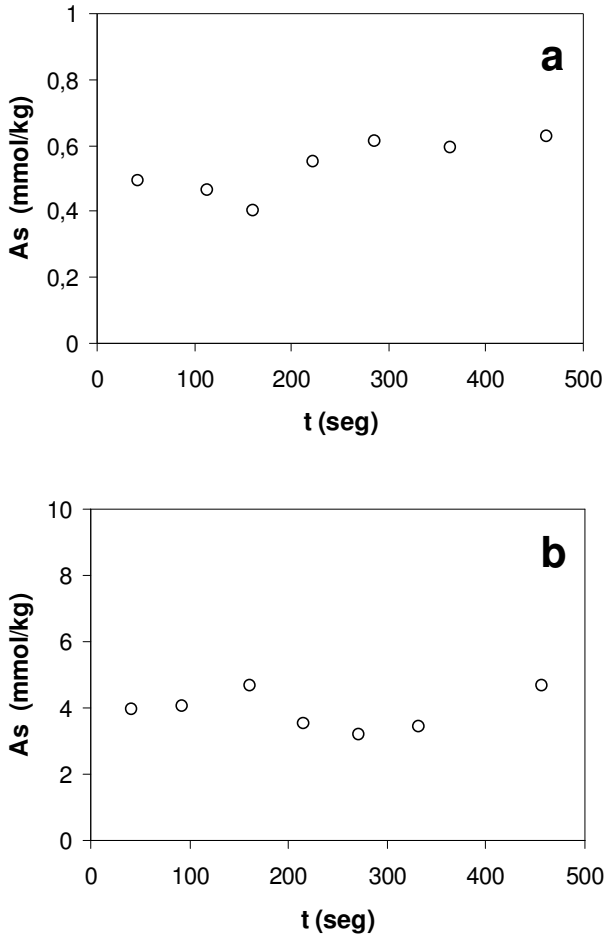


Figura 4.1.2 – Cinética de retención de As(V) por lodo rojo para el período 0 – 10 minutos. (a) C_0 = 0,02 mM As(V), (b) C_0 = 0,2 mM As(V). Densidad de la suspension = 20 g/l. I = 0,1M NaCl. pH = 9,2 ± 0,2. Donde las barras de error no se muestran la desviación estándar fue inferior al tamaño del símbolo.

Modelización de la cinética de adsorción de As (V) por lodo rojo.

Para analizar la cinética de los procesos de adsorción se pueden utilizar diversos modelos, que varían en su complejidad y teoría. Los modelos cinéticos de adsorción pueden dividirse básicamente en dos tipos principales: modelos basados en la reacción y modelos basados en la difusión (Ho *et al*., 2000). Entre los numerosos modelos propuestos en la literatura, en el presente trabajo fueron aplicados los modelos más

frecuentemente utilizados para describir la cinética de adsorción de contaminantes (Azizian, 2004). Los modelos ensayados fueron: la ecuación de Lagergren (seudo – primer orden), la ecuación de seudo – segundo orden de Ho, la ecuación de Elovich, la ecuación de Freundlich modificada (modelos basados en la reacción), y los modelos de difusión externa y de difusión intrapartícula (modelos basados en la difusión). En la modelización de los resultados de los ensayos cinéticos fueron utilizados los datos correspondientes a las primeras 24 horas de reacción, puesto que como se ha explicado este es un período suficiente para que se complete el proceso y no se observó aumento significativo de la adsorción por encima de este período.

(i) Ecuación de Lagergren (*ecuación de seudo – primer orden*).

La ecuación de velocidad de Lagergren (Lagergren, 1898) fue la primera ecuación de primer orden aplicada al sistema sólido/líquido basada en la capacidad de adsorción del sólido y probablemente es una de las ecuaciones de velocidad de adsorción más utilizadas para describir la adsorción de un soluto de una disolución por un adsorbente sólido (Ho y McKay, 1999). Así, la ecuación de Lagergren fue empleada con éxito en la adsorción de Cd(II) por hidróxido de Fe(III)/Cr(III) residual (Namasivayan y Ranganathan, 1995), en la adsorción de Pb(II), Hg(II) y Cd(II) sobre óxido de estaño(IV) gel (Shubha *et al*., 2001) y Cu(II) y Pb(II) sobre sílice (Chiron et al., 2003), para describir la adsorción de As(V) por cenizas volantes (Diamadopoulos *et al*., 1995) y otros adsorbentes (Wasay *et al*., 1996; Maity *et al*., 2005).

Esta ecuación puede expresarse de la siguiente manera (Ho y McKay, 1999):

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t) \qquad [4.1.1]$$

Donde q_e es la cantidad de As(V) adsorbida en el equilibrio (mmol/kg); q_t es la cantidad de As(V) adsorbido a tiempo *t*; k es la constante de velocidad de la adsorción (1/h).

Integrando la ecuación 4.1.1 para las condiciones límite t = 0 a t = t, y $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, se obtiene:

$$\log\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = \frac{k}{2{,}303}t \qquad [4.1.2]$$

La ecuación 4.1.2 puede ser reajustada para obtener la forma lineal:

$$\log (q_e - q_t) = \log (q_{e)} - \frac{k}{2{,}303} t \qquad [4.1.3]$$

La ecuación aplicable a los resultados experimentales generalmente se diferencia de una verdadera ecuación de primer orden en dos aspectos (Aharoni y Sparks, 1991):

- El parámetro k (q_e-q_t) no representa el número de sitios disponibles.
- El parámetro log (q_e) es un parámetro ajustable, frecuentemente no es igual a la intersección de una gráfica de log (q_e-q_t) frente a t, mientras en un verdadero proceso de primer orden, el log (q_e) debe ser igual a la intersección de una gráfica de log (q_e-q_t) frente a t.

Para utilizar la ecuación 4.1.3, la capacidad de adsorción en el equilibrio, q_e, debe ser conocida. En la ecuación 4.1.3 se debe extrapolar de alguna manera los valores experimentales a $t = \infty$, o tratar q_e como un parámetro ajustable, que puede ser determinado por ensayo y error (Ho y McKay, 1999), como en este trabajo, o a partir de la ecuación de Langmuir (Chiron *et al*., 2003). Los valores de *k* se obtienen de la pendiente de la recta log $(q_e$-$q_t)$ frente a *t*. Los valores de las constantes de velocidad *k* y de la capacidad de adsorción en el equilibrio q_e se muestran en la tabla 4.1.1, junto con los valores de R^2 obtenidos para las tres concentraciones de As(V) estudiadas.

Tabla 4.1.1 – Parámetros cinéticos de la ecuación de Lagergren para la adsorción de As(V) por lodo rojo

C_0 (mmol/l)	*k* (1/h)	q_e (mmol/kg)	R^2	*SE*
0,02	0,1754	0,984	0,9292	0,0136
0,2	0,1902	7,320	0,9370	0,7554
2	0,3167	27,935	0,9692	0,5559

Esta ecuación ha sido empleada para describir la cinética de adsorción de arsénico por lodo rojo (Altundoğan *et al*., 2000; 2002) y su derivado Bauxsol™ (Genç *et al*., 2003, 2004). Altundoğan *et al*. (2000; 2002) obtuvieron valores de *k* más altos que los obtenidos en el presente estudio (*k* = 0,049 y 0,131 min^{-1} para lodo rojo y lodo rojo activado, respectivamente). Esta diferencia probablemente se deba a que estos autores

describieron el proceso cinético para los primeros 45 – 60 min., mientras que en este trabajo se describe el proceso cinético para un período de 24 horas, lo que hace que el progreso de la adsorción sea más lento, reduciendo el valor de la constante de velocidad de adsorción. En cualquier caso, la comparación de los resultados debe realizarse con cautela, puesto que las condiciones experimentales no fueron las mismas, especialmente el valor de pH (pH = 3,5 en los estudios de Altundoğan *et al*., 2000, 2002, y 9,2 en el presente estudio). Como se mostrará más adelante, la adsorción de As(V) por lodo rojo es un proceso que depende del pH en gran medida.

De manera similar, los estudios de adsorción de As(V) realizados con Bauxsol™ también ofrecieron valores de k más altos que los obtenidos en el presente estudio. Así, Genç *et al*. (2004) obtuvieron un valor de k = 0,022 min^{-1} para una concentración de As(V) igual a la más baja utilizada en el presente estudio. De nuevo, las diferencias se deben probablemente a que el período descrito fue de 2,5 horas y que las condiciones experimentales en el estudio de Genç *et al*. (2004) fueron muy diferentes (pH = 7.0; fuerza iónica = 0,01 M y dosis de sólido = 5,0 g/l para Bauxsol™, frente a pH = 9,2, fuerza iónica = 0,1 M y dosis de sólido = 20 g/l para lodo rojo). Sin embargo, ninguno de los estudios citados en la bibliografía evaluó el efecto de la concentración inicial de As(V) sobre la cinética de adsorción, aspecto en el que se incide en el presente trabajo.

La linealidad de las rectas log ($q_e - q_t$) frente a t indica la aplicabilidad de la ecuación de Lagergren para el sistema lodo rojo–As(V) (Figura 4.1.3.). El modelo describe adecuadamente los datos experimentales en el período completo del experimento, con altos valores de R^2 (Tabla 4.1.1). Como se puede observar en la tabla 4.1.1 la constante de velocidad k aumenta al aumentar la concentración inicial de As(V). La concentración inicial de As(V), C_0, y la constante de velocidad k presentan una relación lineal con un R^2 próximo a 1 (R^2 = 0,9998):

$$K_{ad} = 0{,}175 + 0{,}0709\ (C_0) \qquad R^2 = 0{,}9998$$

También, en la tabla 4.1.1 se puede observar que los coeficientes R^2 fueron altos para todo el intervalo de concentración estudiado (0,02 – 2 mM), lo que sugiere la aplicabilidad del modelo de seudo-primer orden para predecir la cinética de adsorción de As(V) en las partículas de lodo rojo.

La aplicabilidad de la ecuación de Lagergren sugiere que el proceso de adsorción de As(V) por lodo rojo sigue un mecanismo de primer orden. Sin embargo, la

conclusión de un mecanismo de primer orden para la cinética de adsorción de As(V) por lodo rojo debe realizarse con cautela, puesto que los valores de las constantes de velocidad (*k*) obtenidos deberían ser uniformes con la concentración si el proceso completo fuera controlado por un mecanismo de primer orden (Al-Degs *et al*., 2006). Sin embargo, los valores de la constante de velocidad de seudo – primer orden variaron durante este estudio. Al-Degs *et al*. (2006) observaron recientemente un comportamiento similar para la adsorción de metales pesados por adsorbentes naturales de tipo arcilloso y atribuyeron este fenómeno a la naturaleza heterogénea de la superficie del adsorbente (Sparks, 1989). Como se muestra en la figura 4.1.3, la ecuación de Lagergren se desvía de los datos experimentales en las etapas iniciales de la reacción, sobre todo para la ocupación superficial más baja. En este caso, las predicciones de la ecuación de Lagergren sobreestiman la adsorción de As(V).

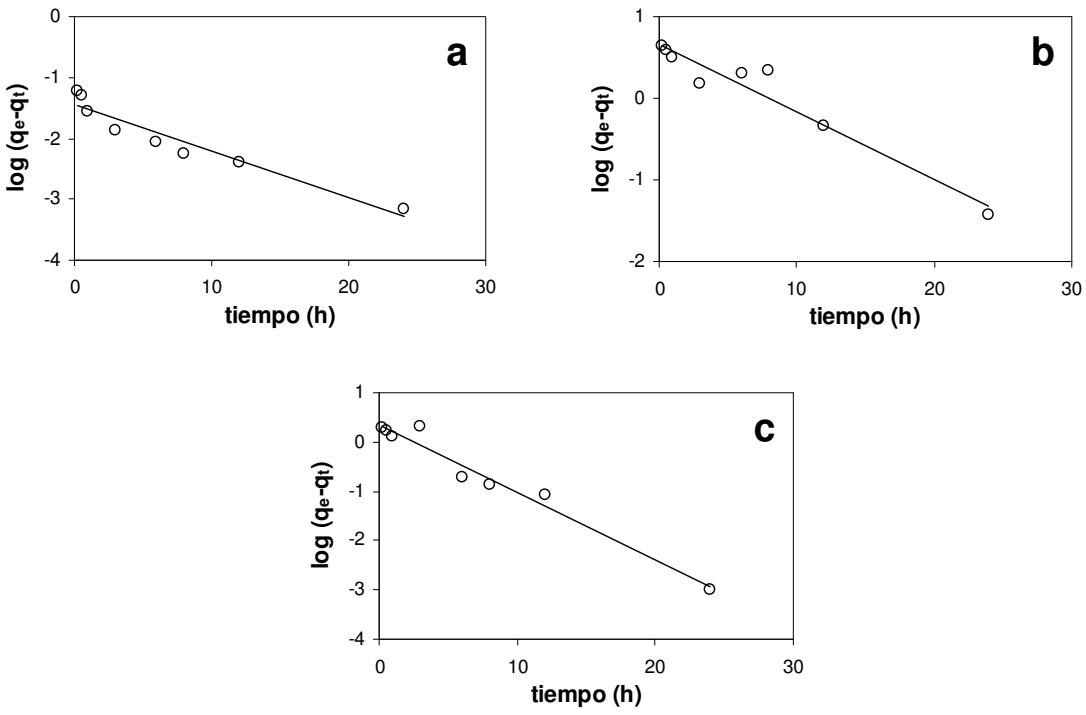


Figura 4.1.3 – Ajustes de la ecuación de Lagergren a la cinética de retención de As(V) por lodo rojo. (a) C_0 = 0,02 mM As(V), (b) C_0 = 0,2 mM As(V) (c) C_0 = 2 mM As(V). Densidad de la suspension = 20 g/l. I = 0,1M NaCl. pH = 9,2 ± 0,2.

La naturaleza heterogénea de los sitios activos en el lodo rojo (óxidos de Fe, Al, Ti, Si, carbonatos) sugiere que puede ocurrir un mecanismo de retención de As(V) con un orden mayor que 1. Por tanto, los datos cinéticos de la retención de As(V) fueron modelizados utilizando la ecuación de velocidad de seudo – segundo orden desarrollada por Ho y McKay (1998, 2000).

(ii) Ecuación cinética de seudo – segundo orden.

La ecuación de seudo – segundo orden fue desarrollada inicialmente para describir la cinética de adsorción de metales bivalentes por biosorbentes (Ho y McKay, 2000), aunque recientemente ha sido utilizada con éxito para describir la adsorción de As(V) por diferentes adsorbentes (Maity *et al*., 2005; Feo *et al*., 2007). La ecuación cinética de seudo – segundo orden de Ho y McKay (2000) puede escribirse como:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \qquad [4.1.4]$$

Donde k_2 es la constante de velocidad de seudo – segundo orden (kg mmol^{-1} h^{-1}), q_e y q_t representan la cantidad de As(V) (mmol/kg) en el equilibrio y a cualquier tiempo t, respectivamente. Esto significa que la velocidad de retención de As(V) es proporcional al cuadrado del número de sitios activos libres. Separando las variables en la ecuación 4.1.4 se obtiene:

$$\frac{dq}{(q_e - q_t)^2} = k_2 dt \qquad [4.1.5]$$

Integrando la ecuación 4.1.5 para las condiciones límite $t = 0$ a $t = t$ y $q_t = 0$ a $q_t = q_t$ se obtiene:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \qquad [4.1.6]$$

Una gráfica de t/q_t frente a t es una línea recta de la cual se obtiene el valor de la constante k_2 (kg/mmol h) y q_e puede ser calculado. La constante k_2 puede utilizarse para calcular la velocidad inicial de retención h a $t \rightarrow 0$, mediante la siguiente expresión:

$$h = k_2 q_e^2 \qquad [4.1.7]$$

Y también el $t_{1/2}$ del proceso:

$$t_{1/2} = 1/k_2 q_e \qquad [4.1.8]$$

Por tanto, la constante de velocidad k_2, la velocidad inicial de retención h y el valor de q_e estimado pueden ser calculados de la gráfica t/q_t frente al tiempo t utilizando la ecuación 4.1.6.

La figura 4.1.4 muestra la gráfica t/q_t versus tiempo t para la retención de As(V) por lodo rojo. La velocidad inicial de retención h, la constante de velocidad de seudo – segundo orden k_2, cantidad de As(V) adsorbido en el equilibrio q_e y el correspondiente R^2 se muestran en la tabla 4.1.2. Como se puede observar, los valores de R^2 de seudo – segundo orden fueron mayores que los valores de R^2 obtenidos de la aplicación de la ecuación de Lagergren para todas las concentraciones iniciales de As(V). Los valores de R^2 calculados se encontraron en el intervalo de 0,98 – 1. Como en el caso de la ecuación de seudo –primer orden, el peor ajuste fue obtenido para la concentración de 0,2 mM As(V). Los elevados valores de R^2 sugieren que el proceso de adsorción sigue un mecanismo de seudo – segundo orden. Este comportamiento se muestra de acuerdo con otros estudios recientes en los cuales la ecuación de seudo – segundo orden fue la que proporcionó una mejor descripción de la cinética de adsorción de As(V) por diferentes adsorbentes (Maity *et al*., 2005).

La descripción adecuada del proceso por el modelo de seudo – segundo orden sugiere que el proceso de retención de As(V) por lodo rojo ocurre mediante quimisorción (Ho y McKay, 2000), actuando ésta como etapa limitante de la velocidad.

Desde un punto de vista aplicado, un aspecto importante para la eficiencia del tratamiento de un lixiviado es el tiempo de retención ½, es decir, el tiempo en el que se alcanza la mitad de la retención máxima. Como se muestra en la tabla 4.1.2, el $t_{1/2}$ para la adsorción de As(V) por lodo rojo presentó valores comprendidos en el intervalo ~2 - ~100 minutos, dependiendo de la concentración inicial de As(V), aumentando linealmente con la concentración (R^2 = 0,999). Esta cinética rápida de adsorción es un

aspecto clave a la hora de diseñar sistemas de tratamiento de lixiviados. La relación lineal de $t_{1/2}$ puede expresarse como función de la concentración de As(V) como:

$$t_{1/2} = 0{,}8666\ C_0 - 0{,}0093 \qquad R^2 = 0{,}999 \qquad [4.1.9]$$

Expresión empírica que permite la estimación del $t_{1/2}$ en función de la concentración inicial de As (V) en el lixiviado para el intervalo de concentración 0,02 – 2 mM As(V). De igual forma, la concentración de equilibrio q_e y la velocidad inicial de adsorción h también aumentaron con la concentración.

Tabla 4.1.2 – Parámetros cinéticos de la ecuación de seudo – segundo orden (Ho y McKay, 2000) para la adsorción de As(V) por lodo rojo

C_0 (mmol/l)	k_2 (kg/mmol h)	h (mmol/kg h)	q_e (mmol/kg)	$t_{1/2}$ (h)	R^2	SE
0,02	31,861	30,84	0,9839	0,032	1	0,0448
0,2	0,994	53,05	7,3046	0,138	0,9802	1,8068
2	16,227	12732,35	28,0112	1,726	0,9999	1,3205

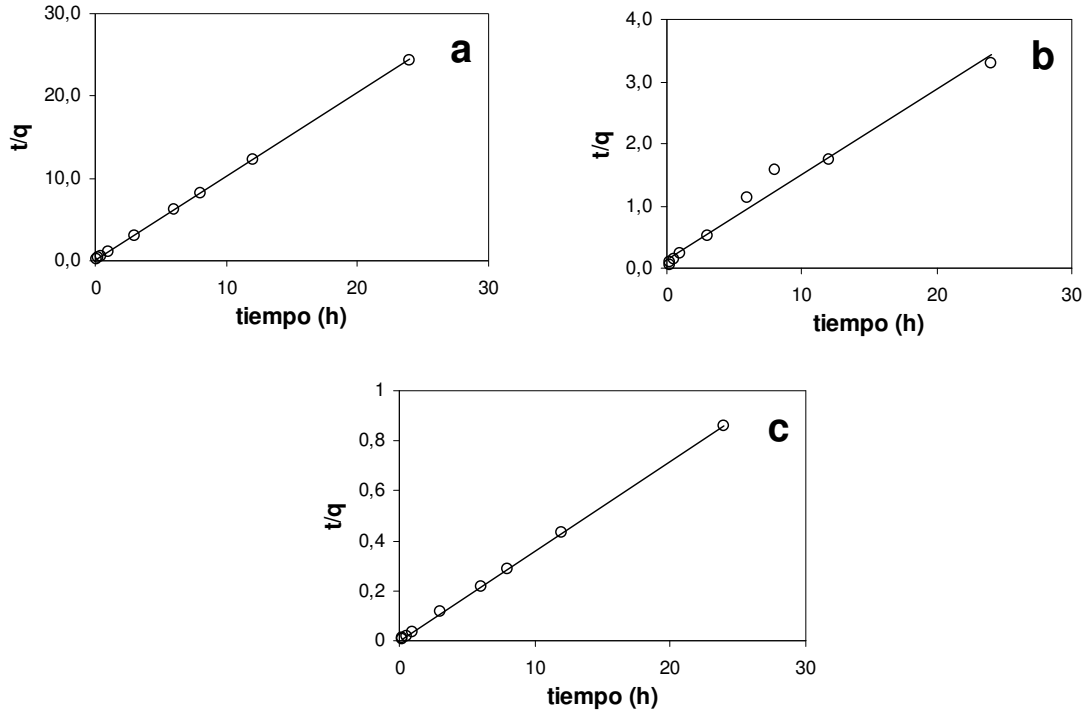


Figura 4.1.4 – Ajustes de la ecuación de seudo-segundo orden a la cinética de retención de As(V) por lodo rojo. (a) C_0 = 0,02 mM As(V), (b) C_0 = 2 mM As(V) (c) C_0 = 0,2 mM As(V). Densidad de la suspension = 20 g/l. I = 0,1M NaCl. pH = 9,2 ± 0,2.

Ecuación de Elovich

La ecuación de Elovich ha sido utilizada para describir la cinética de quimisorción de gases sobre superficies sólidas (Low, 1960). Esta ecuación asume una distribución heterogénea de energías de adsorción donde la energía de activación aumenta de manera lineal con la ocupación superficial (Low, 1960). La ecuación de Elovich ha sido utilizada para describir la cinética de adsorción y desorción de fosfato en suelos y minerales (Atkinson *et al*., 1970; Chien y Clayton, 1980; Chien *et al*., 1980; Sharpley, 1983), reacciones de potasio con suelos (Sparks y Jardine, 1984), la cinética de adsorción y desorción de sulfato en suelos (Hodges y Jonson, 1987), la cinética de adsorción de arsénico en suelos (Elkhatib *et al*., 1984; Carbonell Barrachina *et al*., 1996) y óxidos de Fe (Raven *et al*., 1998), y la cinética de adsorción de fosfato en lodo rojo (López *et al*., 1998). Recientemente, Goh y Lim (2004) observaron una mejor descripción de la cinética de adsorción de arsénico y selenio en suelos tropicales utilizando la ecuación de Elovich en comparación con otros modelos cinéticos (incluyendo el modelo de Lagergren, la ecuación de seudo –segundo orden de Ho y el modelo de segundo orden de Ritchie.

La ecuación de Elovich en la forma utilizada para describir la adsorción de gases en sólidos presenta la forma:

$$dq/dt = a\, e^{-\alpha q} \qquad [4.1.10]$$

Donde: q = cantidad de As(V) adsorbido (mmol/kg) a tiempo t; α = constante relacionada con la velocidad inicial de la reación; y a es una constante.
Integrando la ecuación 4.1.10 para las condiciones, $q = 0$ para $t = 0$, se obtiene:

$$q = (1/\alpha) \ln (t + k)/k \qquad [4.1.11]$$

Donde, $k = 1/\alpha a$. Si k se aproxima a cero, la ecuación 4.1.11 se puede simplificar:

$$q = (1/\alpha) \ln a\alpha t \qquad [4.1.12]$$

Por lo tanto, una gráfica de q frente al ln t será lineal con pendiente igual a 1/α. De la ecuación 4.1.12, la velocidad de adsorción se puede expresar como (Elkhatib *et al*., 1984):

$$dq/dt = 1/\alpha t \qquad [4.1.13]$$

La constante α es inversamente proporcional a la velocidad de adsorción (Low, 1960). Por tanto, es posible describir el proceso usando esta constante, α. Las velocidades de adsorción a algún tiempo t se pueden comparar usando los valores de α (Kuo y Lotse, 1973). Las representaciones gráficas del ajuste de la ecuación de Elovich para el sistema lodo rojo – arsénico se muestran en la figura 4.1.5. Los valores de los parámetros de la ecuación cinética se muestran en la tabla 4.1.3.

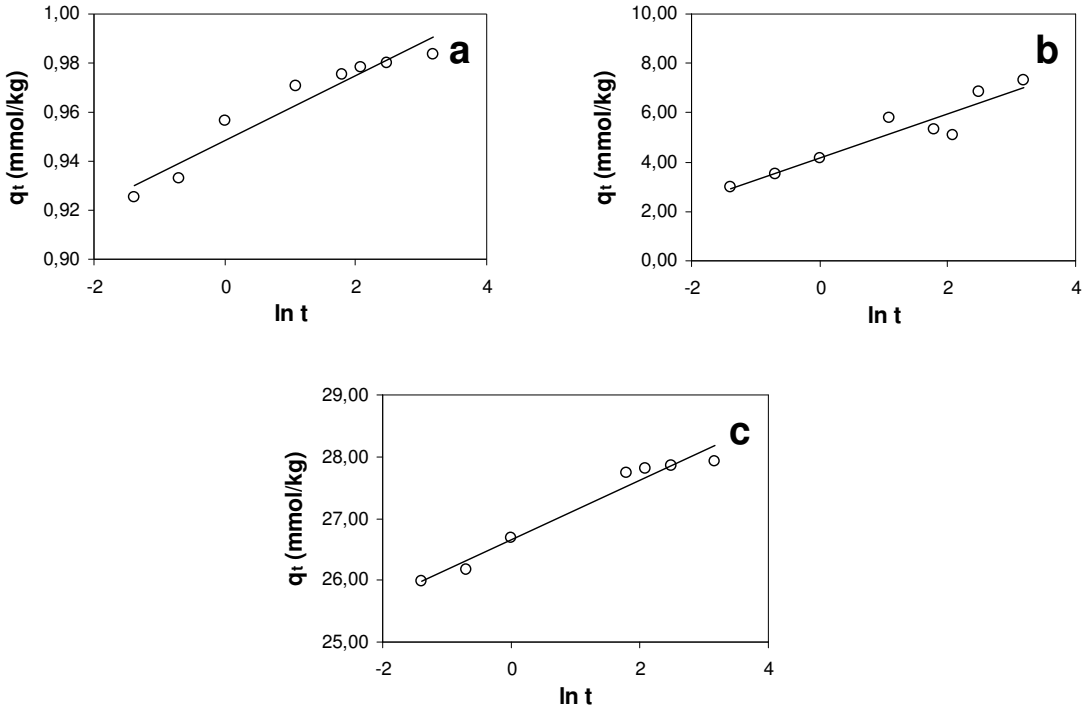


Figura 4.1.5 – Ajustes de la ecuación de Elovich a la cinética de retención de As(V) por lodo rojo. (a) C_0 = 0,02 mM As(V), (b) C_0 = 0,2 mM As(V) (c) C_0 = 2 mM As(V). Densidad de la suspension = 20 g/l. I = 0,1M NaCl. pH = 9,2 ± 0,2.

Como se puede observar, existe una relación lineal entre la cantidad de As(V) adsorbida y el ln t para las tres concentraciones de As(V), lo que sugiere la existencia de una distribución heterogénea de energías de adsorción en la superficie del lodo rojo.

De acuerdo con la ley de velocidad de Elovich, la velocidad de adsorción de As(V) disminuye exponencialmente con el aumento de la ocupación de la superficie del lodo rojo, tal y como se muestra en la ecuación 4.1.10. La constante a representa la velocidad de reacción a ocupación cero (condición inicial de $q = 0$ a $t = 0$, que da lugar a la ecuación 4.1.11 al resolver la ecuación 4.1.10). El factor de ocupación α es el inverso de la ocupación q para la cual la velocidad de adsorción inicial disminuye 1/e respecto a su valor inicial, $q_{1/e}$ (Wang *et al*., 2000):

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_{1/e} = a\, e^{-\alpha q_{1/e}} = a/e \qquad [4.1.14]$$

Considerando los R^2 listados en la tabla 4.1.3, la ecuación de Elovich describe razonablemente bien el proceso, excepto para una concentración inicial de 0,2 mM As(V). En cuanto a los mecanismos de adsorción, algunos autores han propuesto que si el mecanismo de adsorción predominante es la quimisorción, entonces la ecuación de Elovich puede ser utilizada para describir el sistema de adsorción (Cheung *et al*., 2001). El mecanismo de adsorción es un aspecto crítico para la aplicación de un método de retención de contaminantes, que puede estar controlada por la cinética de la reacción o por uno o más procesos de difusión, como difusión de poro o difusión de *film*. La elevada velocidad de agitación utilizada (agitación giratoria *top–end*) en el estudio cinético supone que el espesor de la capa próxima que rodea a las partículas debe se mínimo y la resistencia de la capa próxima o la difusión de film no debería ser el principal factor que controla la velocidad del proceso. Por otra parte, el papel y la importancia de la difusión de poro es más difícil de elucidar. El análisis de la porosidad de las partículas de lodo rojo mediante el método BJH indicó que la estructura interna presenta predominantemente mesoporos y macroporos. En ausencia de microporos existe disponibilidad de acceso para que los iones de arsénico reaccionen con los sitios, internos y externos, de la superficie (Cheung *et al*., 2001). Por tanto, un mecanismo de adsorción controlado por reacción es una asunción razonable, aunque no hay evidencias directas que permitan confirmar esta asunción.

La ecuación de Elovich puede ser explicada en términos de heterogeneidad superficial. En este sentido, una explicación plausible es que los sitios activos del sólido son heterogéneos en su naturaleza, y por tanto presentan diferentes energías de activación para la quimisorción de los iones en disolución (Teng y Hsieh, 1999). Esta es la situación esperada para el caso de un sólido heterogéneo como el lodo rojo, con diferentes componentes, los cuales muestran diferente afinidad por los oxianiones de As(V) en disolución.

Tabla 4.1.3 – Parámetros de Elovich calculados y coeficientes de correlación para la adsorción de As(V) por el lodo rojo.

C_0 (mmol/l)	α $[(\text{mmol kg}^{-1})]^{-1}$	a (mmol $\text{kg}^{-1}\text{h}^{-1}$)	R^2	SE
0,02	75,188	$1{,}25\ 10^{29}$	0,9285	0,0064
0,2	1,116	93,49	0,8918	0,5448
2	2,073	$4{,}82 \cdot 10^{43}$	0,965	0,1756

Ecuación de Freundlich modificada

Kuo y Lotse (1973) desarrollaron una ecuación de dos constantes, obtenida a partir de la ecuación de Freundlich, para estudiar la adsorción y desorción de fosfato en hematites y gibbsita. Esta ecuación fue obtenida por inserción de una expresión dependiente del tiempo en la ecuación de Freundlich. La ecuación de Freundlich se puede expresar como:

$$q = k_f C_f^{c/d} \qquad [4.1.15]$$

Donde q es la cantidad de adsorbato en el equilibrio, k_f es la constante de Freundlich, C_f es la concentración final de adsorbato, c y d son constantes.

La ecuación de Freundlich modificada empleada en este estudio tiene la forma (Kuo y Lotse, 1973):

$$q = K_a C_0 t^{1/m} \qquad [5.1.16]$$

Donde, q es la cantidad de As(V) adsorbido (mmol/kg), C_0 es la concentración inicial de As(V) (mmol/l), t es el tiempo de reacción, K_a es la constante de velocidad de

adsorción, y 1/m es una constante. Los parámetros K_aC_0 y 1/m se calculan de la pendiente y de la intersección de la recta log q frente al log *t*.

La ecuación de Freundlich modificada fue empleada con éxito para describir la adsorción de arsénico en suelos (Elkhatib *et al*., 1984). En la figura 4.1.6 se observa que existe una relación lineal entre el log del As(V) adsorbido por el lodo rojo y el log del tiempo para las tres concentraciones iniciales de As(V) estudiadas.

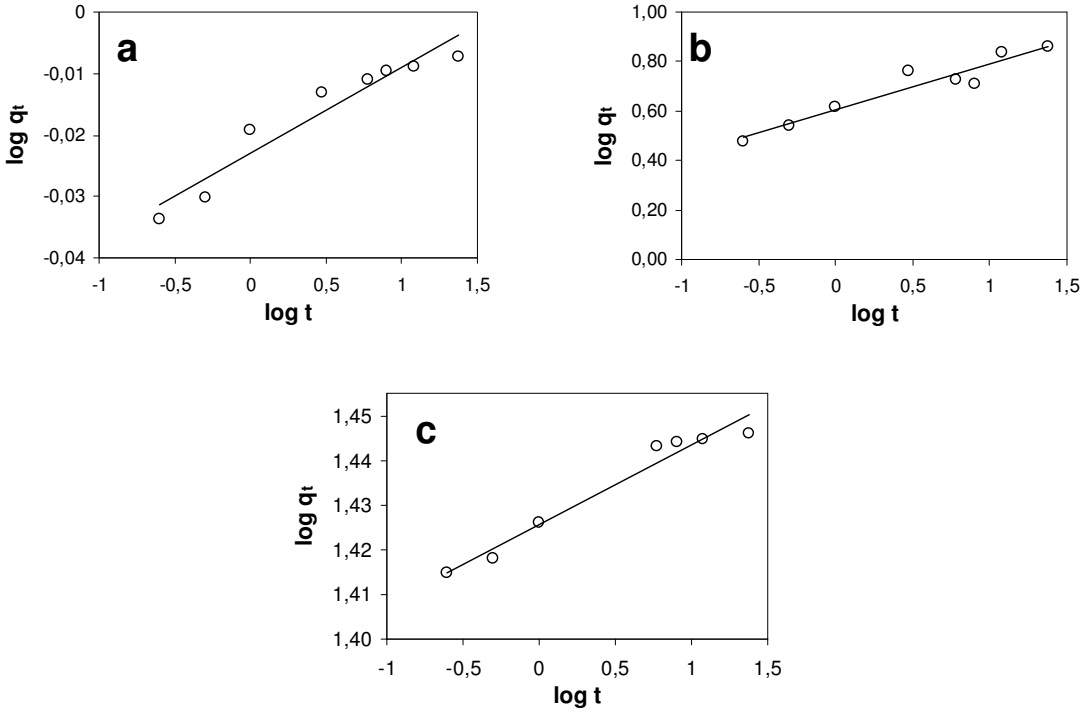


Figura 4.1.6 – Ajustes de la ecuación de Freundlich modificada a la cinética de retención de As(V) por lodo rojo. (a) C_0 = 0,02 mM As(V), (b) C_0 = 0,2 mM As(V) (c) C_0 = 2 mM As(V). Densidad de la suspension = 20 g/l. I = 0,1M NaCl. pH = 9,2 ± 0,2.

Los valores de 1/m y de K_aC_0 obtenidos se muestran en la tabla 4.1.4. Basándose en los R^2 obtenidos, la ecuación de Freundlich modificada describe adecuadamente la cinética de adsorción de As(V) por lodo rojo. Como en los casos anteriores, la peor descripción se observó para la concentración intermedia de As(V). Selim *et al*. (1976) han sugerido que los valores de K_aC_0 en la ecuación de Freundlich modificada son directamente proporcionales a la velocidad de reacción. Los valores de K_aC_0 obtenidos para el lodo rojo aumentan desde 0,9484 a 26,644 al aumentar la concentración inicial de As (V) de 0,02 mM a 2 mM.

Tabla 4.1.4 – Parámetros de la ecuación de Freundlich modificada para la adsorción de As(V) por lodo rojo.

C_0 (mmol/l)	K_aC_0 (mmol/l h)	1/m	R^2	*SE*
0,02	0,9484	0,0139	0,9255	0,0066
0,2	4,0206	0,1873	0,9156	0,5426
2	26,644	0,0179	0,9642	0,1821

En la figura 4.1.9 se muestran las predicciones de la ecuación de Kuo y Lotse para la cinética de adsorción de As(V) por lodo rojo en función de la concentración inicial de As (V) y los valores determinados experimentalmente. Los valores de $q_{t\ (est)}$ fueron calculados por sustitución de las constantes de la ecuación de Freundlich modificada (ecuación 4.1.16) por los correspondientes valores calculados a partir de la figura 4.1.6.

Modelos basados en la difusión

Para un proceso de adsorción en un sistema sólido – líquido, la transferencia de soluto se caracteriza generalmente o bien por la transferencia de masa externa (difusión en la capa próxima o límite a la partícula) o bien por la difusión intrapartícula, o ambas. La dinámica de adsorción puede ser descrita por las siguientes tres etapas (Vadivelan y Kumar, 2005):

- Transporte del soluto desde la disolución a través del *film* líquido hasta la superficie exterior del adsorbente;
- Difusión del soluto en los poros del adsorbente (difusión en los poros), excepto para una pequeña cantidad de adsorción sobre la superficie externa; paralelamente a esto tiene lugar el mecanismo de transporte intrapartícula de la difusión superficial.
- Adsorción del soluto sobre las superficies internas de los poros y espacios capilares del adsorbente.

Se considera que la última etapa es una reacción en el equilibrio. De las tres etapas anteriores, se asume que la tercera etapa es rápida y se considera poco determinante. La velocidad de adsorción global vendrá controlada por la etapa más lenta, que puede ser la difusión a través del *film* (difusión externa) o la difusión de poro o intrapartícula (difusión interna). Sin embargo, la etapa determinante puede repartirse entre un mecanismo de transporte externo y un mecanismo de transporte intrapartícula.

En cualquier caso, la difusión externa interviene en el proceso de adsorción. La adsorción de As(V) en las partículas de lodo rojo puede ser controlada por la difusión externa en las primeras etapas y, a medida que las partículas de adsorbente se van ocupando con oxianiones de As(V), el proceso de adsorción puede ser controlado por difusión intrapartícula. La transferencia de masa externa controla el proceso de adsorción en los sistemas con mezclado deficiente, concentraciones diluidas de adsorbato, partículas de adsorbente de pequeño tamaño, y elevada afinidad del adsorbato por el adsorbente. La difusión intrapartícula controlará el proceso de adsorción en el caso de sistemas bien mezclados, partículas de adsorbente de gran tamaño, elevadas concentraciones de adsorbato, y poca afinidad del adsorbato por el adsorbente (Vadivelan y Kumar, 2005).

El sistema lodo rojo – As(V) estudiado presenta características propias de ambos procesos. La identificación de la intervención de un mecanismo u otro tiene importantes connotaciones desde el punto de vista del diseño de sistemas de depuración de lixiviados y efluentes. Los modelos de difusión ensayados para la adsorción de As (V) fueron: (i) el modelo de difusión externa (difusión en el *film*) y (ii) el modelo de difusión interna (difusión intrapartícula).

(*i) Modelo de difusión externa*

En general, la transferencia de masa externa se caracteriza por una captación inicial de soluto, pudiéndose calcular de la pendiente de las gráficas de C_t/C_0 frente al tiempo. Si la difusión externa del As(V) es la etapa limitante de la velocidad entonces la ecuación 4.1.17 se ajusta adecuadamente a los datos de adsorción (Lee *et al*., 1999):

$$\ln\frac{C_t}{C_0} = -k_f\,\frac{A}{V}t \qquad [4.1.17]$$

Donde C_0, C_t, A/V y t son la concentración inicial de As(V), la concentración de As(V) a tiempo t, la relación entre la superficie de adsorción externa y el volumen total de disolución, y el tiempo de adsorción, respectivamente. El valor de la superficie externa fue obtenido de la ecuación BET (23,7 m^2/g). El coeficiente de difusión externa k_f puede calcularse de la pendiente de la línea recta obtenida de la ecuación 4.1.17. Si la adsorción de As(V) ocurriera solo en la superficie externa del lodo rojo, entonces el modelo de difusión externa debería describir los datos experimentales para todo el

período de reacción. Sin embargo, se observó que el modelo de difusión externa no describe adecuadamente el proceso cinético completo, tal y como indican los bajos R^2 obtenidos para el ajuste de esta ecuación para un período de reacción de 24 horas (tabla 4.1.5.). Algunos autores han observado un comportamiento similar para otros adsorbentes (Vadivelan y Kumar, 2005). En este caso, la pendiente de la recta puede ser calculada asumiendo que la relación es lineal para la primera fase rápida inicial. Esta técnica ha sido utilizada por Vadivelan y Kumar (2005) para caracterizar la adsorción externa de azul de metileno por cáscaras de arroz. En el presente estudio, se siguió esta metodología asumiendo que la transferencia de masa externa ocurre en los primeros 60 minutos (primera parte lineal de la gráfica). El modelo se ajusta adecuadamente a los datos experimentales únicamente para las concentraciones iniciales 0,02 y 0,2 mM As(V). Los valores calculados del coeficiente de difusión externa k_f fueron de 7,955, 3,622 y 1,424 m/h (10^{-4}) para una concentración inicial de 0,02, 0,2 y 2 mM As(V), respectivamente. Los valores de k_f aumentan a medida que la concentración inicial de As(V) disminuye. Esto puede atribuirse a la menor competición por los sitios superficiales a bajas concentraciones de As(V). Para concentraciones más altas, la competición por los sitios superficiales activos será alta y por consiguiente se obtienen velocidades de adsorción inferiores (Al–Degs *et al*., 2006).

Los resultados obtenidos del ajuste del modelo de difusión externa sugieren que el proceso de adsorción no puede ser explicado enteramente como un proceso superficial que tiene lugar únicamente en el exterior de las partículas de lodo rojo.

Tabla 4.1.5 – Parámetros cinéticos del modelo de difusión externa para la adsorción de As(V) por lodo rojo

C_0 (mmol/l)	k_f (t < 60 min) (m/h) (x 10^{-4})	R^2 (t < 60 min)	R^2 (24 h)
0,02	7,955	0,9974	0,7364
0,2	3,622	0,9819	0,7025
2	1,424	0,3211	0,0012

k_f = coeficiente de difusión externa para t <60 min.

Modelo de difusión intrapartícula

La retención de As(V) por lodo rojo puede depender de dos procesos de transporte que actúan paralelamente: difusión en el *film* y difusión intrapartícula. Por consiguiente, la ecuación de Weber y Morris (Weber y Morris, 1963) fue ensayada para

describir los datos cinéticos. Normalmente, la técnica más utilizada para identificar el mecanismo implicado en el proceso de retención es estudiar el ajuste de los datos experimentales en una representación gráfica del modelo de difusión intrapartícula. El modelo de difusión intrapartícula (Weber y Morris, 1963) considera que la aproximación progresiva al equilibrio cambia de acuerdo a una función de (Dt/r^2), donde r es el radio de la partícula sólida y D se refiere a la difusividad del soluto en la partícula. De acuerdo con Weber y Morris, el coeficiente de difusión intrapartícula, K_{id}, viene definido por la expresión:

$$K_{id} = q_t / t^{0,5} \qquad [4.1.18]$$

Donde q_t es la cantidad de As(V) retenido por unidad de masa de lodo rojo a tiempo t y K_{id} representa la velocidad de retención (mmol $kg^{-1}h^{-1/2}$). Los valores de K_{id} pueden ser obtenidos de la pendiente de la gráfica de q_t versus $t^{0,5}$. La figura 4.1.7 muestra la gráfica de *q versus* $t^{0,5}$ para la adsorción de As(V) en las partículas de lodo rojo para las tres concentraciones de As(V) empleadas. Diversos estudios informan que estas representaciones pueden presentar multilinealidad, lo cual indica que ocurren dos o más procesos (McKay *et al*., 1986). Como se observa en la figura 4.1.7, el proceso de retención consta de dos fases: una primera parte lineal seguida de una curva suave que conduce a otra parte lineal. Diversos estudios han descrito un comportamiento similar para la adsorción de metales y otros contaminantes por diferentes adsorbentes (Jansson-Charrier *et al*., 1996).

Las dos fases en la gráfica de difusión intrapartícula sugieren que el proceso de adsorción se produce por adsorción superficial y difusión intrapartícula. La parte inicial de la curva se relaciona con la adsorción externa o instantánea, mientras que la segunda parte lineal se corresponde con la adsorción gradual, donde la velocidad del proceso es controlada por la difusión intrapartícula, hasta aproximarse al equilibrio final. La pendiente de la segunda parte lineal de la gráfica se define en este estudio como el parámetro de difusión intrapartícula. Es decir, los valores de K_{id} fueron obtenidos para t > 60 minutos. Por otra parte, el intercepto de la gráfica refleja el efecto de difusión en el *film*. Cuanto mayor sea el intercepto, mayor será la contribución de la adsorción superficial en la etapa limitante de la velocidad. El valor del coeficiente de difusión intrapartícula K_{id} fue de 0,0039, 0,4739 y 0,0751 mmol/kg $h^{0,5}$ para una concentración inicial de 0,02, 0,2 y 2 mM As(V). La teoría indica que la difusión externa es el proceso

dominante si la línea recta obtenida de la ecuación de Weber y Morris no pasa a través del origen (Ho *et al*., 2000). Este parece ser el caso de la figura 4.1.7, indicando la existencia de difusión externa en las primeras etapas de la interacción As (V) – lodo rojo. Sin embargo, las líneas rectas obtenidas para $t > 60$ minutos sugieren la existencia de difusión interna, con este mecanismo implicado en el proceso de retención a $t > 60$ minutos, para el cual los coeficientes de correlación obtenidos del ajuste de la ecuación de Weber y Morris fueron >0,9 para las tres concentraciones estudiadas, como se muestra en la tabla 4.1.6. La existencia de difusión intrapartícula ha sido observada previamente para la adsorción de fosfato por lodo rojo, un anión con estructura y comportamiento similar al ión arseniato, para períodos de reacción prolongados (López *et al*., 1998).

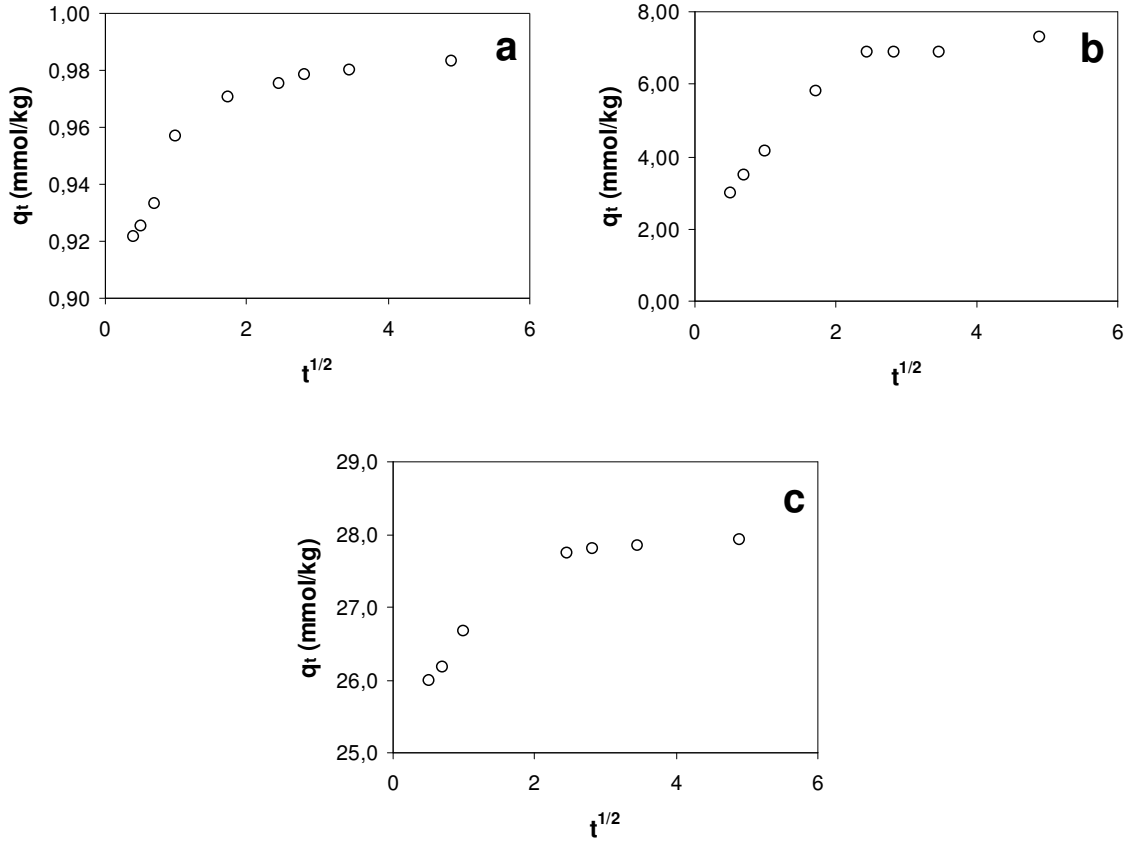


Figura 4.1.7 – Representación de la ecuación de difusión intrapartícula para la cinética de retención de As(V) por lodo rojo. (a) C_0 = 0,02 mM As(V), (b) C_0 = 0,2 mM As(V) (c) C_0 = 2 mM As(V). Densidad de la suspension = 20 g/l. I = 0,1M NaCl. pH = 9,2 ± 0,2.

Tabla 4.1.6 – Parámetros cinéticos del modelo de difusión intrapartícula para la adsorción de As(V) por lodo rojo

C_0 (mmol/l)	$K_{id(2)}$ (mmol/kg $h^{1/2}$)	R^2	*SE*
0,02	0,0039	0,9045	0,0452
0,2	0,4739	0,9630	1,6368
2	0,0751	0,9573	1,0686

$K_{id(2)}$ = coeficiente de difusión intrapartícula calculado para t>60 min.

Puesto que la doble naturaleza de la gráfica de difusión intrapartícula confirma la presencia de difusión de *film* y difusión intrapartícula, con la finalidad de predecir la etapa lenta real los datos cinéticos fueron analizados utilizando la expresión cinética de Boyd. Esta expresión cinética predice la etapa más lenta real implicada en el proceso de adsorción para diferentes sistemas adsorbente – adsorbato. La ecuación cinética de Boyd viene dada por la expresión (Boyd *et al*., 1947; Vadivelan y Kumar, 2005):

$$F = 1 - (6/\pi^2) \exp(-Bt) \qquad [4.1.19]$$

Y:

$$F = q / q_0 \qquad [4.1.20]$$

Donde q_0 es la cantidad de As (V) adsorbido a tiempo infinito (mmol/kg) y q representa la cantidad de As (V) adsorbido a cualquier tiempo t (h), F representa la fracción de soluto adsorbida a cualquier tiempo t y Bt es una función matemática de F.

Sustituyendo la ecuación 4.1.20 en la ecuación 4.1.19, la ecuación 4.1.19 se simplifica para obtener:

$$1 - F = (6/\pi^2) \exp(- Bt) \qquad [4.1.21]$$

$$Bt = -0{,}4977 - \ln(1 - F) \qquad [4.1.22]$$

Los valores de Bt a diferentes tiempos de contacto pueden ser calculados utilizando la ecuación 4.1.22. Los valores de Bt calculados fueron representados frente al tiempo t como se muestra en la figura 4.1.8. Esta gráfica es utilizada para conocer si el transporte externo o el transporte intrapartícula controlan la velocidad de adsorción (Boyd *et al*., 1947).

En la figura 4.1.8 se observa que las gráficas de la ecuación de Boyd para el sistema lodo rojo – As(V) fueron lineales (R^2 = 0,868, R^2 = 0,978 y R^2 = 0,969, para una concentración inicial de 0,02, 0,2 y 2 mM As(V), respectivamente). Para concentraciones iniciales de 0,02 y 2 mM As(V), las rectas obtenidas no pasan por el origen, lo que indica que para estas concentraciones el transporte de masa externo gobierna principalmente el proceso de adsorción (Boyd *et al*., 1947). Para la concentración intermedia de As(V) (0,2 mM), la recta obtenida pasa cerca del origen, lo que sugiere que para este sistema la difusión intrapartícula contribuye de manera significativa al proceso. No ha sido posible encontrar una explicación a este comportamiento anómalo observado para esta concentración, y probablemente se relacione con la distribución (especiación) del As (V) adsorbido en las diferentes fases geoquímicas del lodo rojo, la cual puede variar en función de la concentración.

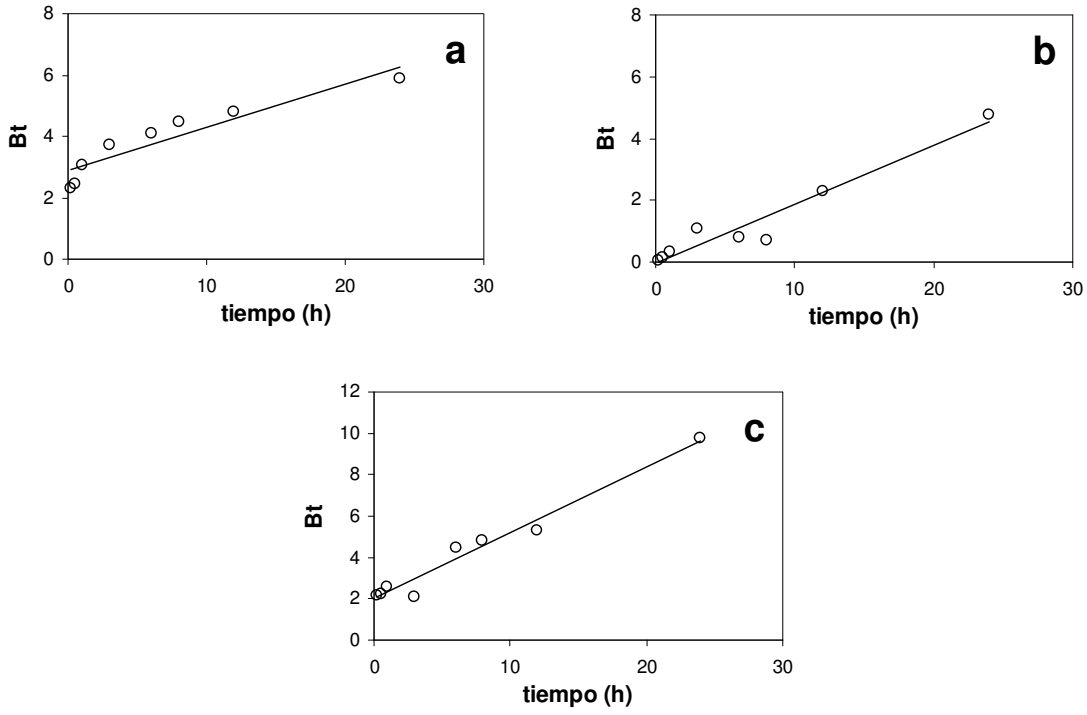


Figura 4.1.8 – Ajustes de la ecuación de Boyd a la cinética de retención de As(V) por lodo rojo. (a) C_0 = 0,02 mM As(V), (b) C_0 = 0,2 mM As(V) (c) C_0 = 2 mM As(V). Densidad de la suspension = 20 g/l. I = 0,1M NaCl. pH = 9,2 ± 0,2.

Los valores calculados de *B* fueron utilizados para calcular el coeficiente de difusión efectiva, D_i, utilizando la relación (Vadivelan y Kumar, 2005):

$$B = \frac{\pi^2 D_i}{r^2} \qquad [4.1.23]$$

Donde *r* representa el radio de las partículas, asumiendo partículas esféricas. Los valores de D_i obtenidos fueron de $8{,}92 \times 10^{-14}$, $1{,}21 \times 10^{-13}$ y $2{,}004 \times 10^{-12}$ m^2/h para una concentración inicial de As(V) de 0,02, 0,2 y 2 mM, respectivamente. Como se observa, el coeficiente de difusión efectiva D_i aumenta con la concentración inicial de As(V), lo que sugiere que el proceso que controla la velocidad de adsorción es principalmente la difusión en el *film* o externa.

Comparación de los modelos cinéticos y modelización cinética.

Los modelos empíricos utilizados en este estudio se ajustaron a los datos experimentales con un elevado grado de correlación, exceptuando el caso de los modelos de difusión, los cuales no describen adecuadamente el proceso completo. Para una mejor evaluación del modelo, se calcularon también los valores del error estándar de los estimados (*SE*) (Elkhatib *et al*., 1984). El *SE* proporciona una medida del ajuste entre los valores calculados y los valores observados, y se define como.

$$SE = [\Sigma\ (C_m - C_c)^2 / (n - 2)]^{1/2} \qquad [4.1.24]$$

Donde: C_m = As(V) adsorbido a tiempo *t* medido experimentalmente; C_c = As(V) adsorbido a tiempo *t* calculado, y n = número de medidas.

Cuanto más bajo sea el *SE*, mejor la descripción que una ecuación proporciona. Se asume que el modelo para el cual se obtiene un valor de R^2 más alto y un menor valor de *SE* es el mejor modelo para este sistema y que el mecanismo de adsorción puede ser explicado basándose en ese modelo. Los parámetros de ajuste de los modelos cinéticos utilizados para describir la cinética de adsorción de As(V) por lodo rojo se resumen en la tabla 4.1.7. Los valores de R^2 calculados fueron >0,9 (con las excepciones del modelo de difusión externa para la concentración de As(V) más alta y el modelo de Elovich para la concentración intermedia), lo que sugiere la aplicabilidad de esos modelos cinéticos. Por tanto, los modelos fueron probados en cuanto a su

consistencia para predecir la cantidad de As(V) adsorbido durante el período estudiado. Los valores de As(V) adsorbido (q_t) fueron calculados por sustitución de las constantes cinéticas calculadas, en sus expresiones cinéticas correspondientes. Los valores de q_t calculados para los diferentes modelos se muestran de forma gráfica en la figura 4.1.9 para las diferentes concentraciones de As(V) utilizadas.

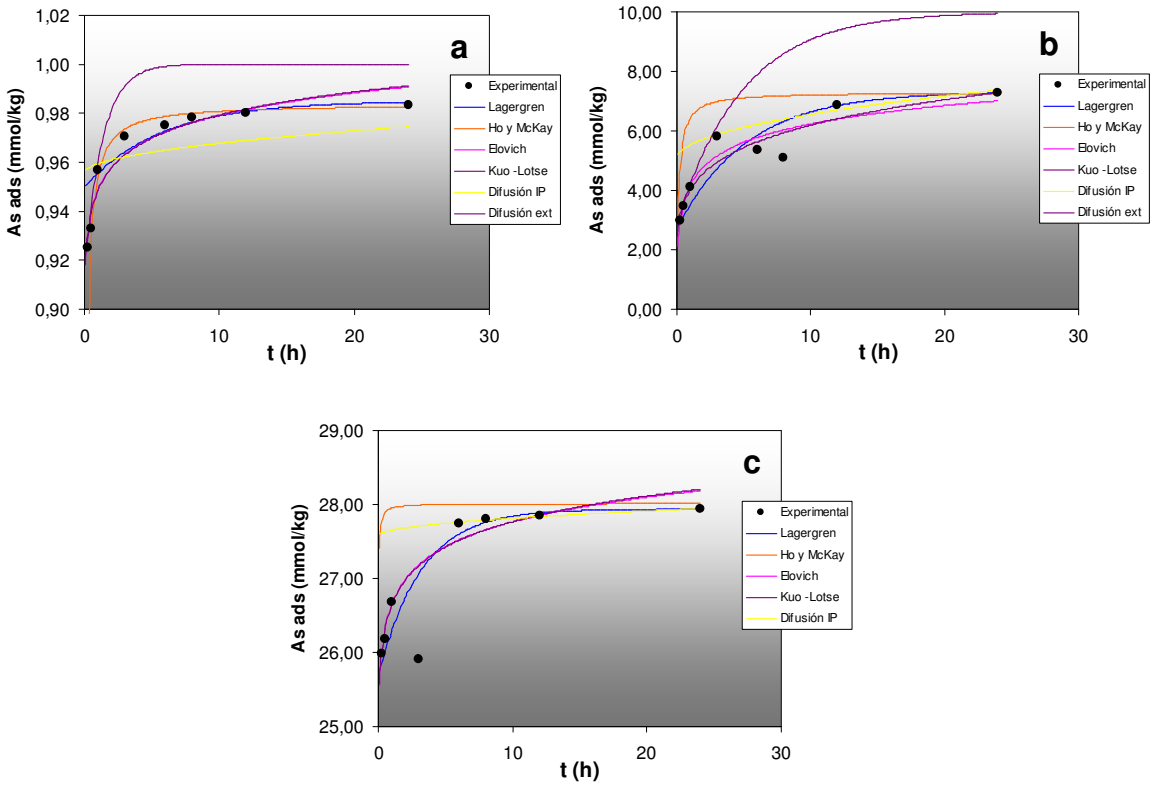


Figura 4.1.9 – Adsorción de As(V) por lodo rojo estimada por aplicación de los diferentes modelos cinéticos ensayados para el sistema lodo rojo/As(V). (a) C_0 = 0,02 mM As(V), (b) C_0 = 0,2 mM As(V) (c) C_0 = 2 mM As(V). Densidad de la suspension = 20 g/l. I = 0,1M NaCl. pH = 9,2 ± 0,2.

Como se observa en esta figura, para el período de adsorción modelizado (24 h), los modelos de Elovich y de Kuo –Lotse ofrecen una mejor predicción de la cinética de adsorción, de acuerdo con los bajos valores de *SE* obtenidos para estos modelos (Tabla 4.1.7). La buena estimación de los datos de adsorción proporcionada por el modelo de Elovich se muestra de acuerdo con la naturaleza del lodo rojo, un sólido heterogéneo con diversos componentes, y con el mecanismo de reacción que ha sido propuesto para el modelo de Elovich, predominantemente quimisorción. Para la concentración de

As(V) más baja, la mejor descripción del proceso la proporciona la ecuación de seudo – segundo orden, lo que refuerza la hipótesis de que la adsorción de As(V) por lodo rojo ocurre mediante quimisorción. El modelo de seudo – segundo orden mostró los valores de R^2 más altos, aunque los valores estimados de adsorción utilizando este modelo se desvían sensiblemente de los valores experimentales para altas concentraciones de As(V) (lo que se traduce en elevados valores del *SE*). En cuanto a los modelos de difusión externa e intrapartícula, ninguno de los dos modelos por separado es capaz de describir adecuadamente el proceso cinético completo.

Tabla 4.1.7 – Parámetros de ajuste de los modelos cinéticos utilizados para describir la cinética de adsorción de As(V) por lodo rojo.

C_0 (mM)	Seudo – primer orden		Seudo – segundo orden		Elovich		Freundlich modificado		Difusión intrapartícula (t>60)		Difusión externa (t<60)	
	R^2	*SE*	R^2	*SE*	R^2	*SE*	R^2	*SE*	R^2	*SE*	R^2	*SE*
0,02	0,9292	0,0136	1,0000	0,0448	0,9285	0,0064	0,9255	0,0066	0,9045	0,0295	0,9974	0,0173
0,2	0,9370	0,7554	0,9802	1,8068	0,8918	0,5448	0,9156	0,5426	0,9630	0,6527	0,9819	2,2294
2	0,9692	0,5559	0,9999	1,3205	0,9650	0,1756	0,9642	0,1821	0,9573	0,4021	0,3211	43,5124

4.1.1.1.1.2. Experimentos cinéticos de relajación de salto de presión (p- jump).

Como se ha visto en los apartados anteriores, gran parte del proceso de adsorción de As(V) por lodo rojo ocurre en el primer minuto de contacto (~50% del proceso completo para concentraciones 0,02 – 0,2 mM As). Los métodos cinéticos convencionales resultan demasiado lentos para estudiar el proceso en estos intervalos de tiempo. Para estudiar la cinética rápida o inmediata de adsorción de As(V) por lodo rojo se realizaron una serie de ensayos utilizando técnicas de relajación de salto de presión (*p – jump*). La aplicación de esta técnica a materiales tan heterogéneos como el lodo rojo es difícil y los resultados obtenidos en este estudio deben ser considerados únicamente como resultados preliminares, ya que únicamente se realizaron ensayos para una concentración de As(V) y un único valor de pH. Para una evaluación correcta de las constantes de adsorción y desorción del proceso se requiere la obtención de curvas de relajación a diferentes concentraciones de adsorbato. Sin embargo, los resultados obtenidos aportan información valiosa sobre el proceso cinético, por lo que son presentados.

El método de salto de presión se basa en el hecho de que la constante de equilibrio de una reacción química depende de la presión, de tal forma que un cambio brusco de ésta provoca una perturbación del equilibrio As adsorbido – As en disolución, produciendo un cambio en la concentración que se puede medir por detección conductimétrica. El tiempo requerido para volver al estado de equilibrio tras el cese de la perturbación es proporcional a la velocidad de la reacción. Mediante la medida del tiempo de relajación τ, definido como el tiempo necesario para que la diferencia entre la concentración de equilibrio a la presión inicial y la concentración de equilibrio a la presión final disminuya un factor *e* (base de logaritmos naturales, $e = 2{,}718$), es posible evaluar la velocidad del proceso. El inverso del tiempo de relajación, τ^{-1}, es análogo a la constante de velocidad calculada de acuerdo con una cinética de primer orden. En la figura 4.1.10a se muestra la curva de relajación obtenida para una suspensión de lodo rojo (10 g/l) en 0,01M $NaNO_3$ equilibrada (24 horas) a pH 6,5 ± 0,2 con una concentración inicial de As(V) = 100 μM y a 298 ± 1 ºK. Esto supone una tasa de adición de As(V) de 10 mmol/kg de lodo rojo.

El valor de τ fue determinado a partir de la curva de relajación obtenida como la pendiente de la recta de la representación gráfica semilogarítmica de la amplitud frente al tiempo que se muestra en la figura 4.1.10b. El tiempo de relajación obtenido fue de 0,975 segundos y el valor de τ^{-1} correspondiente fue de 1,026 s^{-1}. Puesto que los valores

de τ^{-1} se relacionan con la constante de velocidad del proceso (primer orden), es posible comparar velocidades de adsorción de As(V) para diferentes adsorbentes en función del valor de τ^{-1}. A mayor valor de τ^{-1}, mayor velocidad del proceso. El valor de τ obtenido para la adsorción de As(V) por lodo rojo fue muy superior a los valores obtenidos por Grossl *et al*. (1997) para la adsorción de As(V) por goethita (τ ~50 ms). Es importante señalar que las reacciones de adsorción y de desorción contribuyen de manera aditiva al valor de τ^{-1}, aunque el proceso más rápido de ambos (adsorción) es quien contribuye en mayor medida al τ^{-1}.

Otro aspecto, más importante si cabe, es que los estudios de salto de presión aportan información sobre el mecanismo de reacción. En relación a esto, la curva de relajación obtenida muestra un único proceso de relajación. Grossl *et al*. (1997) observaron un doble evento de relajación para la adsorción de As(V) sobre goethita, uno rápido (τ = 10–20 ms) y otro lento (τ ~50 ms), correspondientes a la formación de un complejo superficial monodentado y a la formación de un complejo superficial bidentado, respectivamente. Estos autores propusieron que el mecanismo de adsorción de los oxianiones de As(V) sobre goethita es un proceso de dos etapas que conduce finalmente a la formación de un complejo superficial de esfera interna bidentado. De manera similar, Hachiya *et al*. (1979) observaron un doble evento de relajación para la reacción entre Pb^{2+} y γ-Al_2O_3, concluyendo que dicha reacción consiste de dos procesos, uno rápido (adsorción – desorción del Pb^{2+} en el grupo superficial Al–OH) y otro lento (protonación – deprotonación inducida por el Pb^{2+}. Es posible que, a pesar de las diferencias entre estos óxidos y el lodo rojo, la reacción del As(V) con el lodo rojo responda a un mecanismo de intercambio de ligando con los iones OH^- de la superficie del lodo rojo, de manera similar al mecanismo propuesto por Grossl *et al*. (1984). La no observación de un doble evento de relajación puede deberse a la heterogeneidad del material, que puede causar el solapamiento de las curvas de relajación, quedando oculta la observación de la etapa más rápida por las múltiples curvas correspondientes a las reacciones de intercambio iónico (rápidas) que puedan tener lugar. De hecho, fueron realizados numerosos intentos para explorar los eventos de relajación para períodos muy cortos (0,1 mS/div), observándose eventos de relajación independientes de la presencia de As(V), lo que sugiere la existencia de reacciones simultáneas. En cualquier caso, se requieren más estudios para confirmar la hipótesis de un mecanismo de dos etapas para la reacción del As(V) con el lodo rojo, incluyendo estudios a diferente pH y concentración de As(V).

Finalmente fue llevado a cabo un experimento de salto de presión para un sistema con las mismas características que el anterior y bajo las mismas condiciones de pH y fuerza iónica, pero el salto de presión fue realizado a una temperatura de 288 K (15 ºC). Bajo estas condiciones, el sistema se desplazó más lentamente (entre 10 y 15 s) y el tiempo de relajación τ calculado aumentó hasta ~10 s. Esto supone una disminución en el valor de τ^{-1} de aproximadamente 10 veces al disminuir la temperatura 10 ºC. La reducción en el valor de τ^{-1} con la temperatura es indicativo de un proceso endotérmico, lo que se muestra de acuerdo con las observaciones de Altundoğan *et al*. (2000) para la adsorción de As(V) en lodo rojo.

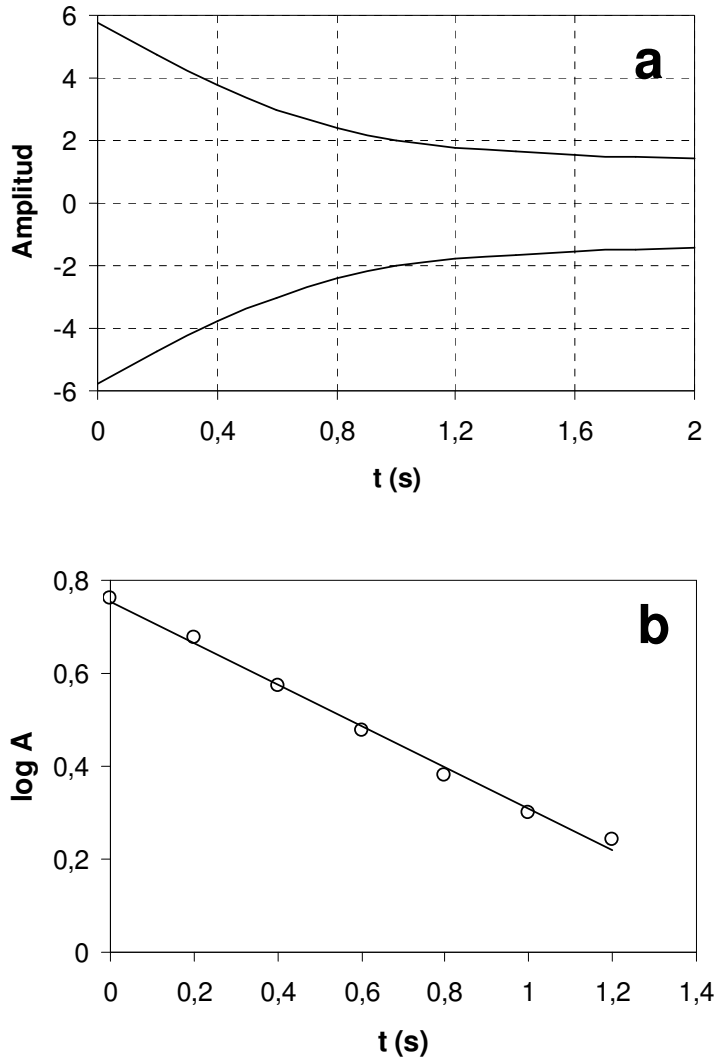


Figura 4.1.10 – Curva de relajación p-jump (a) y cálculo de τ (b) para el sistema lodo rojo/As(V). Densidad de la suspensión = 10 g/l. I = 0,01M. pH 6,5 ± 0,2. C_0 = 100 µM As(V). Tª = 298 ± 1 K.

4.1.1.1.2. Efecto del pH.

Puesto que el lodo rojo presenta una carga superficial dependiente del pH, se investigó el efecto del pH sobre la adsorción de As(V) en lodo rojo en un amplio intervalo de pH (~3,5 – 12) utilizando dos concentraciones de As(V) (0,02 y 0,2 mM), una dosis de adsorbente (20 mg/l) y un tiempo de contacto (60 minutos). Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.1.11. Como se muestra en esta figura, la retención de As(V) por lodo rojo es un proceso dependiente del pH. La cantidad de As(V) adsorbido aumenta en el intervalo de pHs ácidos, a medida que aumenta el pH desde 3,5 a 5,5 – 6, alcanzándose el máximo de adsorción (pH_{max}) a pH 5,5 – 6 para las dos concentraciones de As(V) utilizadas (0,02 y 0,2 mM). A partir de pH ~6, al aumentar el pH de la suspensión, el porcentaje de As(V) adsorbido disminuye progresivamente. La disminución en la cantidad de As(V) adsorbido con el aumento de pH ha sido descrita en numerosos estudios previos de adsorción de arsénico por arcillas y óxidos (Frost y Griffin, 1977; Manning y Goldberg, 1996; Zhang e Itoh, 2005).

Para la concentración de As(V) más baja (0,02 mM) la adsorción disminuye desde un porcentaje de adsorción superior al 95% a pH 5,9 hasta un porcentaje de adsorción del ~60% a pH ~12 (Figura 4.1.11a). Esto supone una reducción en la retención de As(V) del 37% para los sistemas fuertemente alcalinos. Sin embargo, es importante señalar que aún para sistemas moderadamente alcalinos, o incluso fuertemente alcalinos, los porcentajes de As(V) retenido por lodo rojo son elevados. Así por ejemplo, a pH ~9 (pH del sistema lodo rojo–0,02 mM As(V) en equilibrio sin adición de ácido o de base), el porcentaje de retención fue del 79% e, incluso a pH ~12, el porcentaje de retención fue de ~60% del As(V) añadido. A pHs ácidos, los porcentajes de retención de As(V) oscilaron entre el 38 – 57 % del As(V) inicial en el intervalo de pH 4 – 5.

El mismo comportamiento fue observado para el sistema conteniendo una concentración inicial de As(V) de 0,2 mM (Figura 4.1.11b). El máximo de adsorción se observó en el intervalo de pH 5,5 – 6 (% de retención de As(V) del 98% a pH 5,5 y del 93% a pH 5,8), disminuyendo progresivamente a medida que aumenta el pH de la suspensión de 5,5 a 12. Igual que en el caso de la concentración de As(V) más baja, se observó una disminución de la adsorción a pHs ácidos (pH <5). Un aspecto importante es que, a medida que aumenta la concentración de As(V) en disolución, y por tanto la ocupación superficial en el lodo rojo, la reducción observada en la retención de As(V) con el aumento del pH es más pronunciada. Así, para una concentración inicial de 0,2

mM As(V), el porcentaje de retención disminuye desde el 98% a pH 5,5 (máxima adsorción) al 24% a pH 12, lo que supone una reducción del 75%. En relación a esto, Manful *et al*. (1989) y Smith *et al*. (1999) observaron que la disminución en la adsorción con el aumento del pH es menos pronunciada a bajas concentraciones de equilibrio de As(V), indicando que puede ocurrir una adsorción preferencial del As(V) en algunos sitios superficiales. El aumento de la concentración de As(V) en disolución puede saturar los sitios disponibles para la adsorción y como consecuencia, el efecto del pH se hace más pronunciado (Smith *et al*., 1999).

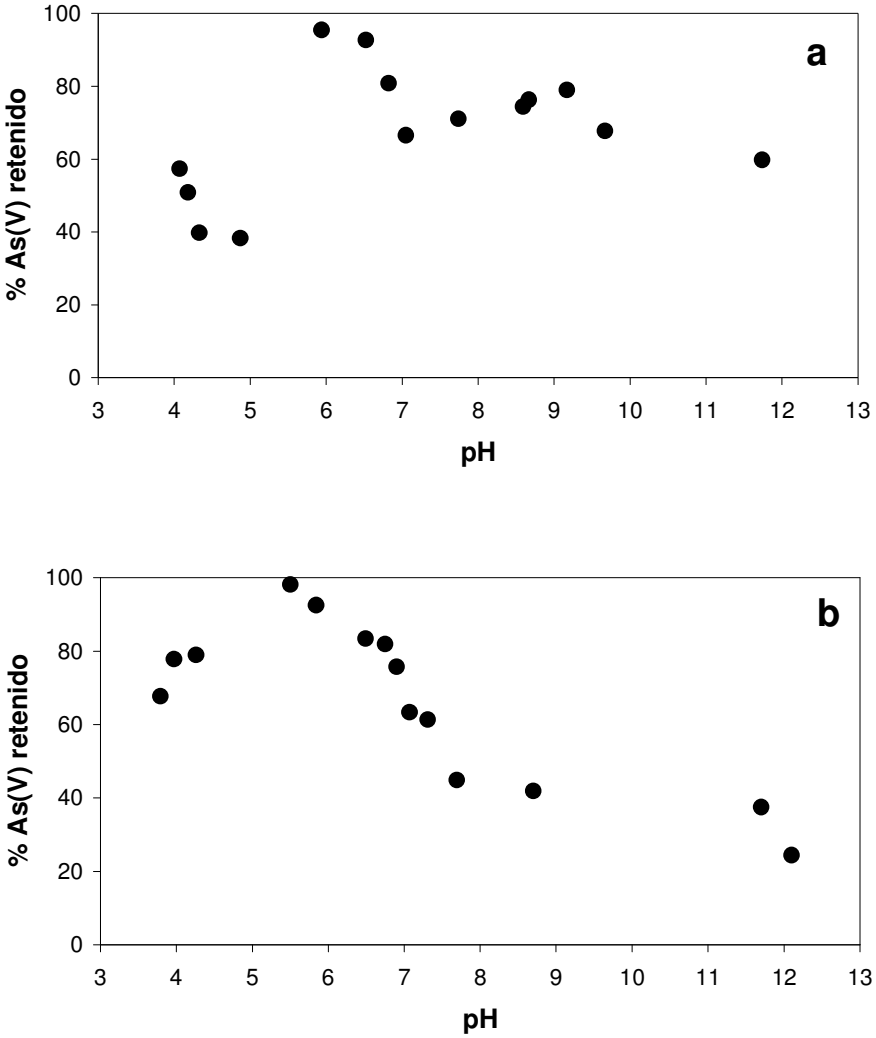


Figura 4.1.11 – Efecto del pH en la retención de As(V) por lodo rojo. (a) C_0 = 0,02 mM As(V), (b) C_0 = 0,2 mM As(V). Densidad de la suspensión = 20 g/l. I = 0,1M NaCl.

Un comportamiento similar al observado para el lodo rojo en el presente estudio ha sido observado para la adsorción de As(V) por hematites (mineral mayoritario en el lodo rojo) (Prasad, 1994), ferrihidrita (Raven *et al*., 1998), alumina activada (Lin y Wu, 2001), alumina mesoporosa (Kim *et al*., 2004), lodo rojo (Altundoğan *et al*., 2000) y Bauxsol™ (Genç *et al*., 2003). Altundoğan *et al*. (2000) observaron una disminución de la adsorción de As(V) con el pH, pero en contraste con el presente estudio, estos autores observaron una adsorción máxima en el intervalo de pH 1,1 – 3,2 y una disminución brusca de la adsorción a pHs por encima de este valor. Genç *et al*. (2003) también observaron disminución de la adsorción con el aumento de pH para Bauxsol™ y Bauxsol™ activado, si bien el pH_{max} observado fue de 6 – 7, similar al del presente estudio. En ninguno de estos estudios se observó disminución de la adsorción a pH ácido, aunque es un hecho bien conocido que el lodo rojo presenta en su composición aluminosilicatos (DSP), los cuales son solubles a pH ácido como se ha mostrado en la primera parte de este trabajo. Por el contrario, Kim *et al*. (2004), en su estudio con alúmina mesoporosa, observaron una disminución de la adsorción a pH <5, con disolución parcial del adsorbente a pH <4. Igualmente, Prasad *et al*. (1994) observaron disminución de la adsorción a pH <4, debido a la disolución del adsorbente (hematites) en medios extremadamente ácidos, lo que produce una disminución en el número de sitios activos y una disminución de la adsorción.

Explicando la curva de adsorción versus pH

El lodo rojo es un material heterogéneo, compuesto principalmente por partículas finas de óxidos de Fe y Al, hidróxidos, carbonatos y silicatos. Estos compuestos presentan una carga superficial dependiente del pH. El comportamiento observado puede ser atribuido a los efectos combinados de la especiación del ión arseniato y del pH sobre la superficie y en la disolución.

En primer lugar, consideremos la dependencia pH – pK_a del As (V):

$$H_3AsO_4 + H_2O \leftrightarrows H_2AsO_4^- + H_3O^+ \qquad pK_a\ 2{,}20 \qquad [4.1.25]$$

$$H_2AsO_4^- + H_2O \leftrightarrows HAsO_4^{-2} + H_3O^+ \qquad pK_a\ 6{,}97 \qquad [4.1.26]$$

$$HAsO_4^{-2} + H_2O \leftrightarrows AsO_4^{-3} + H_3O^+ \qquad pK_a\ 11{,}53 \qquad [4.1.27]$$

Un aumento del pH conlleva la deprotonación de las especies neutrales H_3AsO_4, que no se encontraría más allá de pH 5. Un aumento de una unidad de pH supone un

aumento de 10 veces en la relación de $H_2AsO_4^-$ frente a H_3AsO_4. Entre las diferentes especies de As(V), las especies $H_2AsO_4^-$ predominan en el intervalo de pH 2 – 7, mientras que las especies $HAsO_4^{-2}$ son importantes en el intervalo de pH 7 – 11.

La especiación del As(V) en disolución acuosa para el sistema lodo rojo – As(V) fue calculada en función del pH mediante el programa de especiación MINTEQA2 (Allison *et al*., 1991) y se muestra gráficamente en la figura 4.1.12. Para ambas concentraciones iniciales de As(V) no se produjo precipitación en todo el intervalo de pH estudiado, de acuerdo con los índices de saturación calculados mediante el programa MINTEQA2. Basándose en la distribución obtenida de especies en disolución, las especies de As(V) adsorbidas predominantemente por el lodo rojo son las especies $H_2AsO_4^-$, ahora bien, puesto que pH >7 el lodo rojo adsorbe cantidades importantes de As(V), y teniendo en cuenta que en sistemas alcalinos (pH >7) las especies predominantes de As(V) son las especies $HAsO_4^{2-}$, éstas también deben ser consideradas para explicar la curva de adsorción. Por el contrario, en el intervalo de pH estudiado, la intervención de las especies neutras H_3AsO_4 no es importante, de acuerdo con la distribución calculada. Sin embargo, la curva de adsorción obtenida no puede ser explicada únicamente considerando la distribución de especies en disolución acuosa, sino que otros factores relacionados con el adsorbente, como los cambios en la carga superficial y procesos de disolución, también deben ser considerados y relacionados con esta distribución de especies.

Si bien el lodo rojo es un sólido heterogéneo, existe algún valor de pH para el cual la carga superficial neta será 0, esto es el pH_{pzc}. Como se ha explicado anteriormente en este trabajo, los óxidos en disolución acuosa presentan grupos hidroxilo S–OH superficiales. Por tanto, las siguientes reacciones de protonación y deprotonación tienen lugar en la interfase sólido – líquido (Schindler y Stumm, 1987):

$$S - OH + H^+ \leftrightarrows S - OH_2^+ \quad \text{(superficie positiva)}$$
$$S - OH \leftrightarrows H^+ + SO^- \quad \text{(superficie negativa)}$$

Por tanto, a pH < pH_{pzc} la superficie del lodo rojo estará cargada positivamente debido al exceso superficial de protones, mientras que a pH > pH_{pzc} predominan los grupos cargados negativamente, debido a la disociación de protones superficiales. A pH < pH_{pzc} la carga superficial neta será predominantemente positiva, mientras que a pH > pH_{pzc} la carga superficial neta será predominantemente negativa. La adsorción de

arseniato, por tanto, estará favorecida electrostáticamente a valores de pH < pH_{pzc} y se verá dificultada a pH > pH_{pzc}, puesto que la superficie del lodo rojo, cargada negativamente, tiende a repeler iones cargados negativamente (repulsión Coulómbica). El pH_{pzc} del lodo rojo fue calculado mediante métodos potenciométricos y mediante la aplicación de la siguiente expresión (Stumm, 1992):

$$pH_{pzc} = 0{,}5\ [pK_{1(int)} + pK_{2(int)}] \qquad [4.1.28]$$

El valor del pH_{pzc} estimado por aplicación de la ecuación 4.1.28 para una fuerza iónica de 0,1 M fue de 7,6. Sin embargo, debe señalarse que el lodo rojo es una mezcla compleja de diferentes minerales, cada uno con diferente pH_{pzc}, así por ejemplo, el pH_{pzc} para el hematites es 7,8, para la boehmita 8,2, para el Al_2O_3 es de 9 y 9,1, es 2 para SiO_2, y el TiO_2 presenta valores entre 7 y 5,4 (Stumm, 1992, 1996; Kosmulski, 2002; Atun e Hisarli, 2000). Estos minerales pueden presentar cargas superficiales diferentes a un valor de pH dado, y esto confiere al lodo rojo la capacidad de retener arsénico en un amplio intervalo de pH. Sin embargo, debe existir un valor de pH (equivalente al pH_{pzc}) que determina la transición de un predominio de las cargas superficiales negativas en las partículas que constituyen el lodo rojo a un predominio de las cargas superficiales positivas, si bien esta transición será mucho más gradual que para los minerales puros (Genç – Fuhrman *et al*., 2004). La similitud entre los valores del pH_{pzc} para el lodo rojo y el hematites, y el hecho de que la adsorción disminuya de manera importante a pH >7 refleja la importancia de este mineral en el proceso de adsorción.

Por tanto, el aumento de la carga superficial negativa con el aumento del pH, en combinación con el aumento de la proporción de iones $HAsO_4^{2-}$ en relación a la cantidad de iones $H_2AsO_4^-$ tiene como resultado en la disminución de la retención de As(V) con el aumento del pH en el intervalo alcalino. Además, a altos valores de pH puede existir competición entre el ión arseniato y la creciente concentración de iones OH^- por los sitios activos superficiales que puedan presentar carga positiva, por lo que la disminución observada en la adsorción a estos valores de pH puede deberse a la menor disponibilidad de los sitios superficiales cargados positivamente (Genç *et al*., 2003).

El comportamiento observado en este estudio se muestra de acuerdo con los resultados de otros estudios que muestran que la adsorción de As(V) en lodo rojo,

óxidos y oxihidróxidos se ve reducida por encima del pH_{max} a medida que aumenta el pH (Altundoğan *et al*., 2000; Genç – Fuhrman *et al*., 2004; Kim *et al*., 2004). El pH_{max} observado para el lodo rojo en el presente estudio fue de 5,5 – 6, es decir, a valores de pH ligeramente inferiores al pH_{pzc}. Para estos valores de pH, la superficie del lodo rojo presenta predominantemente carga positiva, y las especies de As(V) predominantes en disolución acuosa son las especies cargadas negativamente $H_2AsO_4^-$, por lo que la adsorción de As(V) se verá favorecida electrostáticamente. Si bien la reducción del pH a valores inferiores conlleva un aumento de la carga positiva del lodo rojo y un aumento del porcentaje de especies monovalentes, lo que *a priori* debería suponer un aumento en la cantidad de As(V) retenida, la curva experimental muestra una disminución de la adsorción a pH <5,5. Como veremos más adelante, esta disminución puede ser explicada en base a la disolución parcial del lodo rojo a estos valores de pH.

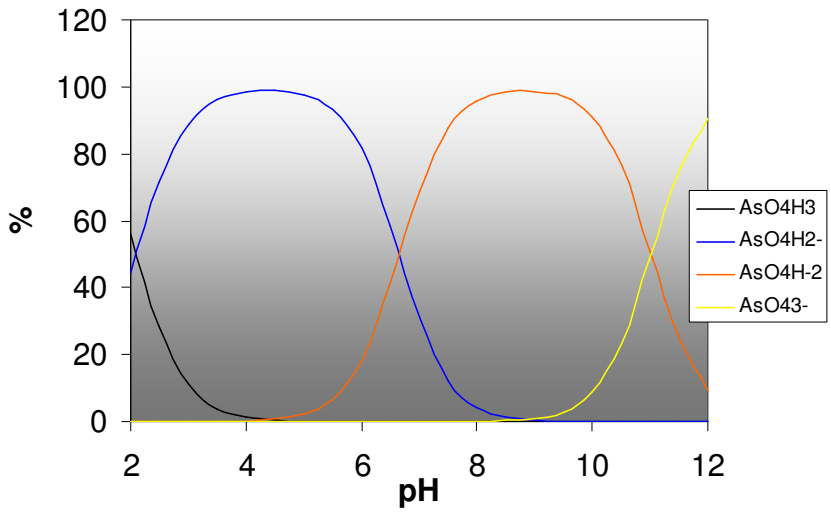


Figura 4.1.12 – Especiación de As(V) en disolución acuosa en función del pH calculada para el sistema lodo rojo/As(V) mediante el programa MINTEQ.

Los aniones son adsorbidos mediante adsorción no- específica y /o adsorción específica. La adsorción no – específica implica fuerzas de tipo coulómbico y se ve limitada a sitios dependientes del pH por debajo del pH_{pzc} del adsorbente. Sin embargo, la adsorción específica implica una reacción de intercambio de ligando, en la cual el anión desplaza OH^- y/o H_2O de la superficie (Huang, 1980):

$$S - OH + L^{z-} \leftrightarrows S - L^{(z-1)-} + OH^-$$

$$2S - OH + L^{z-} \leftrightarrows S_2 - L^{(z-2)-} + OH^-$$

Jain *et al*. (1999) concluyeron que la adsorción de As(V) en óxido de Fe (ferrihidrita) ocurre mediante un mecanismo de intercambio de ligando de las especies de As con OH_2 y OH^- en las esferas de coordinación de los átomos de Fe superficiales. Estos autores observaron que la adsorción de As(V) conllevó una liberación neta de OH^- a pH ácido (pH 4,6) y alcalino (pH 9,2), y obtuvieron evidencias de que el mecanismo de enlace monodentado ejerce una función creciente con el aumento del pH (a pH>8).

Genç – Fuhrman *et al*. (2004) han descrito adecuadamente la adsorción de As(V) en lodo rojo neutralizado activado (Bauxsol™ activado) en función del pH en el intervalo de pH 4 – 11 utilizando las siguientes reacciones superficiales y únicamente enlaces de tipo monodentado:

$$\equiv SOH + H_3AsO_4 = \equiv SH_2AsO_4 + H_2O$$
$$\equiv SOH + H_3AsO_4 = \equiv SHAsO_4^- + H^+ + H_2O$$
$$\equiv SOH + H_3AsO_4 = \equiv SAsO_4^{2-} + 2H^+ + H_2O$$
$$\equiv SOH + H_3AsO_4 = \equiv SOHAsO_4^{3-} + 3H^+$$

Donde ≡SOH se define como 1 mol de grupos hidroxilo reactivos en la superficie del adsorbente.

Recientemente, Vaughan y Reed (2005) explicaron adecuadamente la adsorción de As(V) por carbón activo impregnado con óxido de Fe mediante un mecanismo de intercambio de ligando con –OH y las siguientes reacciones, considerando dos especies de As(V) ($H_2AsO_4^-$ y $HAsO_4^{2-}$):

- Reacciones superficie diprótica – As(V):

$$XOH^0 + H_2AsO_4^- \leftrightarrow XHAsO_4^- + H_2O$$
$$XOH^0 + HAsO_4^{-2} \leftrightarrow XAsO_4^{-2} + H_2O$$

- Reacciones superficie doble – monoprótica – As(V):

$$POH^0 + H_2AsO_4^- \leftrightarrow PHAsO_4^- + H_2O$$
$$POH^0 + HAsO_4^{-2} \leftrightarrow PAsO_4^{-2} + H_2O$$
$$NOH^0 + H_2AsO_4^- \leftrightarrow NHAsO_4^- + H_2O$$
$$NOH^0 + HAsO_4^{-2} \leftrightarrow NAsO_4^{-2} + H_2O$$

Donde X = sitio superficial diprótico (que puede aceptar a liberar dos protones); P = sitio superficial monoprótico que presenta carga positiva y N = sitio superficial monoprótico que presenta carga negativa.

En las reacciones del As con las superficies de los óxidos, se pueden considerar dos tipos de complejos: (1) complejos de esfera externa y (2) complejos de esfera interna. Los primeros requieren ΔH del orden de 2-3 kcal/mol, e incorpora enlaces de hidrógeno débiles. Los segundos requieren ΔH del orden de 200 kcal/mol, y están implicados enlaces más fuertes, generalmente de tipo covalente.

Los resultados obtenidos en el presente trabajo, que muestran que se produce una adsorción importante a valores de pH mucho mayores que el pH_{pzc} del lodo rojo concuerdan con la hipótesis de que la adsorción de As(V) a los óxidos se produce por formación de complejos de esfera interna. Se han obtenido evidencias indirectas (disminución en el pH_{pzc} del óxido tras la reacción con arsénico, adsorción independiente de la fuerza iónica) (Anderson *et al*., 1976; Cox y Gosh, 1994) y, recientemente, evidencias directas empleando EXAFS (X-Ray absorption fine structure) (Fendorf *et al*., 1997) y técnicas espectroscópicas (ATR – FTIR) (Sun y Doner, 1996) de que esto es correcto.

Por otra parte, algunos estudios han puesto de manifiesto que los carbonatos juegan un importante papel en la retención de As(V) en sistemas fuertemente alcalinos (pH 9 – 12) (Goldberg y Glaubig, 1988), por lo que además de los óxidos, la contribución de los carbonatos (3,5% p/p en el lodo rojo) a la retención de As(V) por el lodo rojo debe ser considerada para valores de pH >9.

En las curvas de adsorción obtenidas, se observa que se produce una reducción significativa, más brusca, en la adsorción a valores de pH próximos a 6,5 – 7, valores de pH que coinciden aproximadamente con el segundo pK_a (6,9) del H_3AsO_4. La existencia de puntos de inflexión en las curvas de adsorción de aniones a valores de pH próximos a su pK_a es un fenómeno bien documentado (Stumm, 1992).

La disminución en la adsorción de As(V) observada a valores de pH <~5,5 para las dos concentraciones estudiadas puede atribuirse a la disolución parcial del lodo rojo, con la consiguiente disminución de los sitios activos para la adsorción (Stumm y Furrer, 1987; Prasad, 1994). El incremento detectado en las concentraciones de Al, Si, Ca (y en mucha menor medida Fe) disueltos en los sistemas con pH <5,5 parece confirmar esta hipótesis (Figura 4.1.13). Por ejemplo, la cantidad de Al disuelto experimentó un aumento de 0,05 mg/100 g a pH ~7 a 987 mg/100 g a pH ~4. De manera similar, la

cantidad de Si disuelto aumentó de 22 a 1021 mg/100g en el mismo intervalo de pH, mientras que la cantidad de Fe disuelto experimentó un aumento mucho menor (de 4 a 33 mg/100g), de acuerdo con la estabilidad de los óxidos de Fe del lodo rojo, mayoritariamente cristalinos. Estudios previos de disolución de cationes en el lodo rojo por adición de ácido (Wong y Ho, 1988) han mostrado que el producto de desilicación (DSP) se disuelve a valores de pH inferiores a 5,4. Los estudios de disolución y de neutralización de ácidos llevados a cabo en el presente estudio refuerzan este argumento. La disminución en la proporción de especies $HAsO_4^-$ y aumento de las especies neutras H_3AsO_4 con la disminución del pH puede considerase despreciable a pH <5 y no contribuye a la disminución observada en la adsorción. Únicamente a pHs extremos (pH <2) esta contribución puede ser importante (Goh y Lim, 2004). A valores de pH alcalinos, la concentración de Al disuelto también experimentó un aumento, pero mucho menor que a pH < 5,5, aumentando de 0,05 a 42 mg/100 g al aumentar el pH de ~7 a ~12. Aunque el comportamiento de solubilidad del Al indica que este elemento es soluble a pH alcalino, es importante recordar que el Al presente en el lodo rojo es remanente de un proceso de extracción alcalina a elevada temperatura y presión, por lo que este Al es resistente a la extracción alcalina (como ha quedado evidenciado anteriormente con la extracción limitada de Al en NaOH 0,5M).

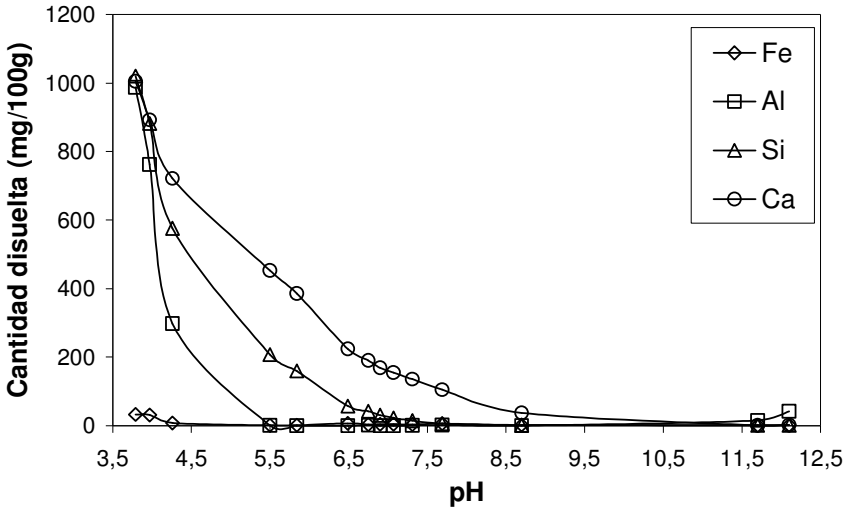


Figura 4.1.13 – Componentes del lodo rojo disueltos en función del pH para el sistema lodo rojo/As(V). Densidad de la suspensión = 20 g/l. I = 0,1M NaCl.

Un comportamiento similar ha sido descrito para hematites (Prasad, 1994), alúmina mesoporosa (Kim *et al*., 2004) y suelos oxídicos (Goh y Lim, 2004). Estos

autores atribuyeron la disminución observada en la adsorción de As en el intervalo de pH ácido a la disolución del adsorbente, que puede liberar los iones de As (V) adsorbidos o bien reducir su adsorción.

Puesto que parte de los componentes del lodo rojo son liberados a la disolución durante el proceso de adsorción, es posible que alguno de estos componentes disueltos interaccione con las especies de As(V) en disolución, produciendo la precipitación del mismo. En este caso, el mecanismo de retención de As(V) por lodo rojo no sería simplemente un proceso de adsorción sino que incluiría también un proceso de precipitación (siendo denominado el proceso global por el término *sorción*). Para conocer si la precipitación interviene en el proceso de retención de As(V) por lodo rojo se llevaron a cabo cálculos de especiación mediante el programa MINTEQA2 (Allison *et al*., 1990). Las entradas utilizadas en el programa fueron el pH, la temperatura (20 ºC), la fuerza iónica (0,1 M NaCl) y las concentraciones de As (0,2 mM), Fe, Al, Si, Ca y Mg medidos experimentalmente. Los resultados de disolución/precipitación de las especies de As (V) obtenidos se muestran en la tabla 4.1.8, expresados como el logaritmo del producto de actividad iónica (log *IAP*) y como el índice de saturación (*SI*) para cada sólido, que se define como:

$$SI = \log IAP - \log K_s \qquad [4.1.29]$$

Siendo K_s la constante de solubilidad corregida teniendo en cuenta la temperatura. Un valor del $SI > 0$ indica sobresaturación, un valor del $SI < 0$ indica no saturación y $SI \sim 0$ indica un estado de equilibrio aparente con respecto al sólido.

Como se muestra en la tabla 4.1.8 los cálculos realizados no indican sobresaturación de las especies sólidas de As(V) en todo el intervalo de pH estudiado, de acuerdo con los valores del *SI* calculados, muy inferiores a 0, lo que sugiere que la ausencia de precipitación y por tanto la no intervención de este mecanismo en la retención de As(V) por lodo rojo. Las predicciones del programa MINTEQA2 fueron comprobadas experimentalmente mediante un experimento consistente en hacer reaccionar durante 60 minutos una concentración de As(V) (0,02 mM) con un extracto filtrado de lodo rojo en NaCl 0,1M cuyo pH fue ajustado en el intervalo 4 – 12, y posterior determinación de la concentración de As en disolución. Los resultados obtenidos mostraron la ausencia de precipitación de As en todo el intervalo de pH estudiado, con una concentración media de As en el equilibrio de 0,021 ± 0,001 mM.

Estos resultados sugieren que la precipitación no es un mecanismo principal en la retención de As(V) por lodo rojo, aunque la complejidad de la composición del adsorbente no permite descartar completamente este proceso, y probablemente la retención de As(V) por lodo rojo no se produce únicamente por adsorción, sino que otros procesos como la precipitación superficial y la difusión también se encuentran implicados.

Tabla 4.1.8 - Índices de saturación para los minerales de arsénico calculados mediante el programa MINTEQ para la curva de adsorción de As(V) por lodo rojo en función del pH. [As] = 0,2 mM; T = 20 ºC; I = 0,1M NaCl; tiempo de reacción = 60 minutos.

pH	$AlAsO_4 \cdot 2H_2O$		As_2O_5		$Ca_3(AsO_4)_2 \cdot 4H_2O$	
	log IAP	*SI*	*log IAP*	*SI*	*log IAP*	*SI*
3,79	-17,976	-2,176	-29,525	-36,299	-37,849	-18,949
3,97	-17,715	-1,915	-28,797	-35,570	-37,253	-18,353
4,26	-17,513	-1,713	-27,625	-34,399	-36,309	-17,409
5,5	-17,899	-2,099	-22,709	-29,483	-31,960	-13,060
5,84	-17,855	-3,055	-21,415	-28,189	-30,872	-11,972
6,49	-18,304	-2,504	-19,147	-25,920	-29,307	-10,407
6,75	-18,180	-2,380	-18,358	-25,132	-28,732	-9,832
6,90	-19,875	-4,075	-17,938	-24,712	-28,464	-9,564
7,07	-20,296	-4,496	-17,491	-24,264	-28,129	-9,229
7,31	-19,732	-3,932	-16,903	-23,676	-27,711	-8,811
7,69	-20,359	-4,559	-16,047	-22,820	-27,191	-8,291
8,70	-24,702	-8,902	-13,961	-20,735	-26,462	-7,562
11,70	-32,276	-16,476	-9,490	-16,264	-27,322	-8,422
12,10	-33,404	-17,604	-9,414	-16,188	-25,833	-6,932

En resumen, la curva de adsorción obtenida para el lodo rojo es consecuencia de los siguientes factores interrelacionados:

(1) Carga superficial del lodo rojo: a medida que aumenta el pH aumenta la carga superficial negativa del lodo rojo, con lo cual la adsorción de los iones de As(V) se ve dificultada por la repulsión coulómbica a medida que aumenta el pH. El máximo de adsorción fue observado a pH 5,5 – 6. A este valor de pH el lodo rojo presenta carga superficial predominantemente positiva, puesto que el pH_{pzc} = 7,6 para I = 0,1M, por lo que la adsorción de las especies de As(V) se verá favorecida electrostáticamente.

(2) Especiación: la distribución de especies en disolución acuosa para el As(V) muestra que a medida que aumenta el pH aumenta la concentración de especies $HAsO_4^{2-}$, las cuales se verán más repelidas que las correspondientes especies monovalentes, que predominan en el intervalo de pH 2 – 7.

(3) El aumento en la concentración de iones OH^- a medida que aumenta el pH, que pueden competir con los oxianiones de As(V) por los sitios activos del lodo rojo, puede contribuir a la reducción de la adsorción observada en sistemas con pH alcalino.

(4) Disolución: la disminución de los sitios activos para la adsorción a pH <5,5, como consecuencia de la disolución de algunos de los componentes del lodo rojo por debajo de ese pH, tiene como resultado una disminución de la adsorción a pHs ácidos.

(5) La considerable adsorción observada a valores de pH mucho mayores que el pH_{pzc} se atribuye a interacciones de tipo específico (complejos de esfera interna, enlace covalente), sin olvidar la contribución de los carbonatos a pH >9.

4.1.1.1.3. Efecto de la fuerza iónica.

El efecto de la fuerza iónica (*I*) en la adsorción de As(V) por lodo rojo fue estudiado mediante la obtención de curvas de adsorción *versus* pH para fuerzas iónicas de 0,01, 0,1 y 1M NaCl y para el intervalo de pH ~4 – 12. La concentración inicial de As(V) fue de 0,02 mM y la dosis de lodo rojo fue de 20 g/l. Las curvas obtenidas se muestran en la figura 4.1.14. Como se observa, el efecto de la fuerza iónica sobre la adsorción de As(V) por lodo rojo es pequeño en el intervalo de pH estudiado, únicamente a valores de pH fuertemente alcalinos se observan efectos apreciables para una fuerza iónica de 1M NaCl.

Diversos estudios han mostrado que un aumento en la fuerza iónica aumenta la carga neta negativa, por disminución de la carga positiva, a valores de pH inferiores al punto cero de carga (pH_{pzc}) y por aumento de la carga negativa a valores de pH por encima del pH_{pzc} (Naidu *et al*., 1994). Por tanto, si en la adsorción de un anión intervienen únicamente fuerzas de tipo coulómbico, el aumento en la fuerza iónica provocaría una disminución en la adsorción por encima del pH_{pzc} y un aumento por debajo del pH_{pzc} (Smith *et al*., 1999). Sin embargo, diversos estudios (Barrow *et al*., 1980; Bolan *et al*., 1986) han mostrado que el aumento de la fuerza iónica siempre aumenta la adsorción de fosfato por encima del pH_{pzc}, y disminuye la adsorción por

debajo del pH_{pzc}. Barrow *et al*. (1980) han sugerido que si el aumento en la fuerza iónica aumenta la adsorción de un anión, entonces el potencial en el plano de adsorción debe ser positivo (y viceversa, si la disminuye, entonces será negativo). Por lo tanto, un aumento en la adsorción de As(V) con el aumento de la fuerza iónica se puede relacionar con una disminución en el potencial superficial negativo en el plano de adsorción (es decir, la superficie se hace más positiva), mientras que una disminución de la adsorción con el aumento de la fuerza iónica supone un aumento del potencial superficial negativo, es decir, la superficie se hace más negativa y la adsorción de As(V) se reduce (Smith *et al*., 1999). A valores de pH por encima del pH_{pzc}, el aumento de la fuerza iónica aumenta el potencial negativo en el plano de adsorción y por lo tanto disminuye la afinidad del As(V) por la superficie del lodo rojo.

Aunque se requieren evidencias directas de tipo espectroscópico, se considera que un comportamiento en la adsorción independiente de la fuerza iónica es una evidencia macroscópica de adsorción de tipo específico (Manning y Goldberg, 1997). Por el contrario, una fuerte dependencia de la adsorción con la fuerza iónica es típica de iones que forman complejos de esfera externa, que implican mecanismos de tipo electrostático, mientras que una independencia de la fuerza iónica se relaciona con la formación de complejos de esfera interna, que implican la intervención de enlaces más fuertes, generalmente de tipo covalente (Stumm, 1992), con poca adsorción competitiva de los contraiones.

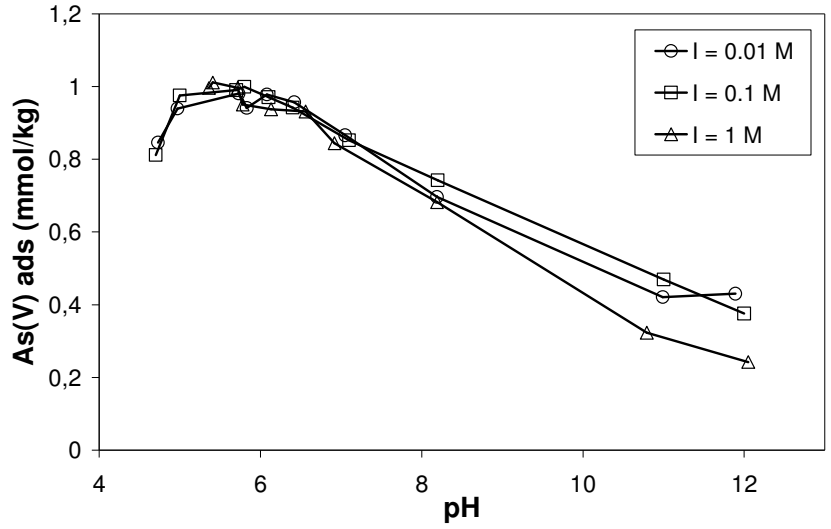


Figura 4.1.14 – Efecto de la fuerza iónica (*I*) en la adsorción de As(V) por lodo rojo. C_0 = 0,02 mM As(V). Densidad de la suspensión = 20 g/l.

La formación de un complejo de esfera interna con coordinación superficial puede expresarse para el As (V) según la reacciones de intercambio de ligando (García – Sánchez *et al*., 2002):

$$\equiv S - OH + H_2AsO_4^- \leftrightarrow \equiv S - AsO_4H_2 + OH^-$$

O, para las reacciones binucleares:

$$\begin{matrix} \equiv S - OH \\ \\ \equiv S - OH_2^+ \end{matrix} + H_2AsO_4^- \leftrightarrow \equiv S_2 - AsO_4H_2 + OH^- + H_2O$$

Donde $\equiv S - OH$ es un grupo superficial hidroxilo.

Estas reacciones se ven favorecidas a bajo pH, puesto que se liberan iones OH^- a la disolución.

El comportamiento observado se muestra de acuerdo con la carga superficial del lodo rojo en función del pH y de la fuerza iónica, determinada por métodos potenciométricos, que muestran un aumento de la carga superficial negativa con el aumento de la fuerza iónica en el intervalo de pH alcalino ($pH > pH_{pzc}$), siendo este aumento mucho más notable para la concentración de electrolito más alta (1M). Así por ejemplo, a pH 10,5, la carga superficial del lodo rojo σ (C/m^2) presentó valores de -0,58, -1,08 y -2,91 C/m^2 para una fuerza iónica de 0,01, 0,1 y 1 M NaCl, respectivamente. A este mismo valor de pH, la cantidad de As(V) adsorbida fue de 0,52, 0,46 y 0,36 mmol/kg para una fuerza iónica de 0,01, 0,1 y 1 M NaCl, respectivamente, lo que supone una disminución del 12% y del 31% en la cantidad de As(V) adsorbida, al aumentar la fuerza iónica de 0,01M NaCl a 0,1M NaCl y 1M NaCl, respectivamente. A valores de $pH < pH_{pzc}$ (pH_{pzc} = 7,5 – 8,3), la adsorción específica de As(V) se ve favorecida también electrostáticamente, por lo que las diferencias de adsorción con la fuerza iónica son insignificantes. Así por ejemplo, a pH 6 ($\sim pH_{max}$), la carga superficial del lodo rojo σ fue de 1,21, 0,81 y 0,80 C/m^2 para I = 0,01, I = 0,1 e I = 0,01, respectivamente, lo que muestra una disminución de la carga superficial positiva con el aumento de la fuerza iónica, mientras que las cantidades de As(V) adsorbida fueron 0,978, 0,970 y 0,951 mmol/kg, es decir, experimentaron también una ligera disminución.

En general, el comportamiento observado para el lodo rojo sugiere un mecanismo de tipo específico para la adsorción de arsénico, por formación de complejos de esfera interna, predominante en todo el intervalo de pH, excepto a valores de pH muy alcalinos, donde la contribución electrostática parece ser también importante. Los resultados obtenidos concuerdan con el mecanismo apuntado por los estudios cinéticos y se muestran de acuerdo con otros estudios de adsorción de As (V) por lodo rojo y Bauxsol™ (Genç *et al*., 2003; Genç – Fuhrman *et al*., 2004). De hecho, se han obtenido evidencias espectroscópicas de que la adsorción de As(V) por óxidos ocurre mediante la formación de complejos de esfera interna, predominantemente binucleares bidentados (Fendorf *et al*., 1997). Considerando la composición del lodo rojo (óxidos de Fe, Al y Ti) es plausible que el mismo tipo de mecanismo sea responsable de la retención de As(V) por lodo rojo.

4.1.1.1.4. Efecto de la concentración de arsénico(V): isotermas de adsorción.

La retención de As(V) por lodo rojo fue estudiada a varias concentraciones iniciales de As(V) (comprendidas entre 2 y 1000 μM) y a dos valores de pH (~6 y 9,2) manteniendo constante la temperatura (20 ± 2 ºC). Los resultados se muestran en la figura 4.1.15. Como se puede observar, la cantidad (q, en mmol As/kg lodo rojo) de arsénico retenido por unidad de masa (peso seco) de lodo rojo aumenta con la concentración (C_0, en mmol/l) de arsénico en la disolución inicial, obteniéndose las siguientes relaciones en el intervalo de concentración 0 – 1 mM As (V), para pH 6 y pH 9,2, respectivamente:

$$q = 0{,}4058 + 0{,}0421\ C_0 \qquad (R^2 = 0{,}9953) \qquad [4.1.30]$$

$$q = 0{,}7966 + 12{,}104\ C_0 \qquad (R^2 = 0{,}9629) \qquad [4.1.31]$$

Al comparar ambas figuras, se observa que para un valor de pH de 9,2, la relación obtenida muestra curvatura a medida que aumenta la concentración inicial de adsorbato, tendiendo a nivelarse con el aumento en la concentración, mientras que a pH 6 la relación entre la concentración inicial de As(V) y la cantidad adsorbida fue prácticamente lineal en el intervalo de concentración estudiado.

El lodo rojo redujo la concentración de As(V) en la disolución a valores por debajo de la concentración máxima admitida por la legislación Europea y la OMS para aguas de consumo humano (10 μg/l) para una concentración inicial de As de hasta 1500

µg/l y de 150 µg/l, para un valor de pH de 6 y 9,2, respectivamente. Es importante señalar que el lodo rojo no fue capaz de retirar de la disolución el 100% del As(V) inicial, incluso a bajas concentraciones de As(V), aunque para una concentración inicial de As(V) de 150 µg/l la concentración remanente en la disolución tras la reacción con lodo rojo fue inferior a 1 µg/l a pH 6 y de 9,7 µg/l a pH 9,2.

De lo explicado anteriormente se pueden extraer dos conclusiones: que el lodo rojo presenta gran afinidad por el As(V) incluso a elevadas concentraciones iniciales de As(V) y que la capacidad máxima de retención y, por tanto la eficiencia del proceso, depende del pH.

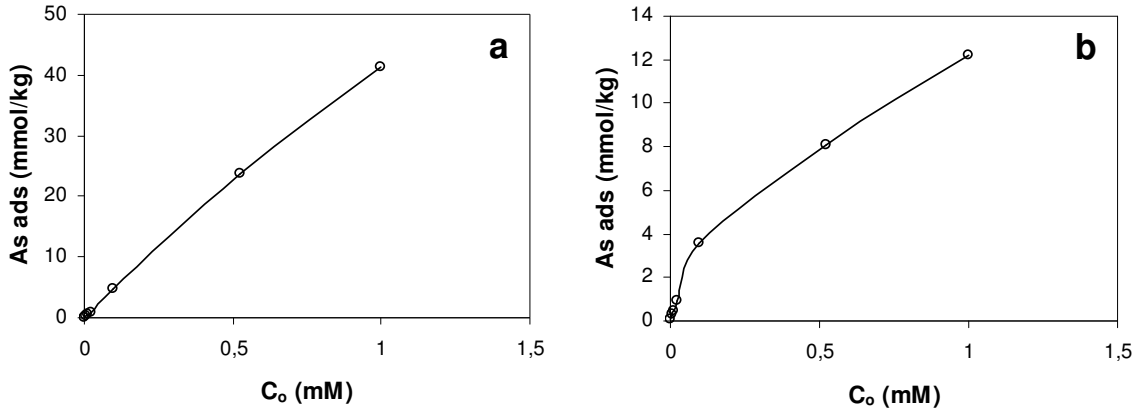


Figura 4.1.15 – Relación entre As(V) adsorbido sobre lodo rojo y concentración inicial de As(V). (a) pH = 6, (b) pH = 9,2. Densidad de la suspensión = 20 g/l. *I* = 0,1M NaCl. Tª = 20 ± 2 ºC.

Con la finalidad de obtener información adicional que permita explicar los mecanismos implicados en la retención de As(V) por lodo rojo se llevó a cabo un análisis de las curvas de equilibrio obtenidas. Este análisis proporciona datos físico – químicos esenciales para evaluar la aplicabilidad del proceso de adsorción y permite optimizar el diseño de un sistema de adsorción para la eliminación de metales de lixiviados y efluentes (Kim *et al*., 2004). Generalmente, para realizar este estudio se utilizan relaciones de equilibrio denominadas isotermas de adsorción. Una curva o isoterma de adsorción es una representación gráfica que muestra la cantidad de soluto adsorbido por un adsorbente en función de la concentración de equilibrio de soluto. Esta relación se define cuantitativamente por algún tipo de función o ecuación de isoterma de

adsorción, que se aplica a los datos de adsorción con la finalidad de generalizar estos datos (USEPA, 1992).

En estudios relacionados con la adsorción de gases por sólidos se han utilizado más de cuarenta ecuaciones para describir el proceso; sin embargo, se ha encontrado que solo unas pocas ecuaciones son aplicables a los sistemas sólido – líquido. Entre estas últimas, las más simples y más utilizadas para describir la adsorción de solutos en sólidos son la isoterma de Freundlich y la isoterma de Langmuir. Una revisión completa de otras ecuaciones y modelos de adsorción se puede encontrar en Kinniburgh (1986) y Bradl (2004). En el presente estudio, los datos de equilibrio fueron analizados utilizando las expresiones de adsorción de Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin–Radushkevich. Estas ecuaciones modelizan, respectivamente, cuatro procesos de reacción diferentes:

(i) retención monocapa,

(ii) *sorción* en una superficie heterogénea, no limitada por la capacidad de monocapa y generalmente mostrando una retención máxima para disoluciones diluidas,

(iii) distribución uniforme de energías de enlace y,

(iv) adsorción sobre sólidos microporosos para los cuales la capacidad de adsorción máxima generalmente es análoga a la capacidad monocapa (Feo *et al*., 2007).

En la figura 4.1.16 se muestran las isotermas de adsorción obtenidas para la retención de As(V) por lodo rojo a pH ~9,2 y pH ~6. Como se puede observar, la adsorción de As(V) en lodo rojo depende de la concentración de equilibrio de As(V); a medida que aumenta la concentración de As(V) disminuye el porcentaje de adsorción (Tabla 5.1.10), lo que hace que la curva de adsorción tienda a nivelarse. Esta disminución es mayor a pH 9,2 que a pH 6, lo que se muestra de acuerdo con los resultados obtenidos en el estudio del efecto del pH. A pH 9,2 la carga superficial del lodo rojo es predominantemente negativa, mientras que a pH 6 el lodo rojo presenta carga superficial predominantemente positiva, por lo que a pH 9,2 la adsorción no se ve favorecida electrostáticamente. Además, a esto hay que añadir la especiación del arseniato en disolución: mayoritariamente especies $AsO_4H_2^-$ a pH 6 y especies AsO_4H^{2-} a pH 9,2. Como resultado, la cantidad de As(V) adsorbida en el equilibrio es inferior a pH 9,2 que a pH 6 (pH_{max}).

Tabla 4.1.9 – Porcentaje de adsorción de As(V) por lodo rojo en función de la concentración de As(V) a pH 6 y pH 9,2.

	pH 6		pH 9,2	
C_0 (μM)	C_e (μM)	% adsorción	C_e (μM)	% adsorción
2	0,004	99,80	0,129	93,55
6	0,0223	99,62	0,456	92,40
10	0,126	98,75	0,711	92,90
20	0,205	98,98	1,824	90,88
100	2,035	97,96	27,08	72,64
500	14,22	97,16	359,48	31,26
1000	153,72	84,63	755,86	24,41

C_0 = concentración inicial de As(V); C_e = concentración de equilibrio de As(V)

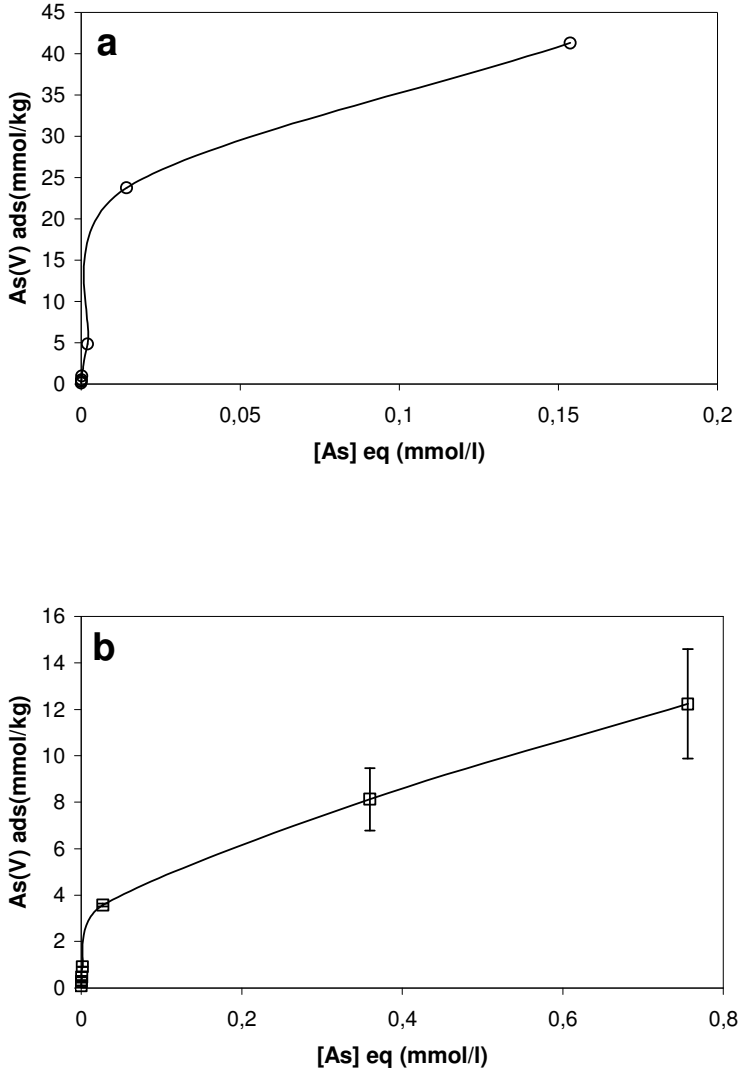


Figura 4.1.16 – Isoterma de adsorción de As(V) sobre lodo rojo (a) pH 6, (b) pH 9,2. Densidad de la suspensión = 20 g/l. *I* = 0,1M NaCl. Tª = 20 ± 2 ºC. Las barras de error muestran la desviación estándar de tres réplicas.

Isoterma de Freundlich

La ecuación de Freundlich (Freundlich, 1909) es una ecuación empírica utilizada para describir sistemas heterogéneos, caracterizados por el factor de heterogeneidad 1/*n*, considera que la adsorción es reversible y que no está restringida a la formación de la monocapa:

$$q = K_f C^{1/n} \qquad [4.1.32]$$

Donde q es la concentración de soluto adsorbido, C es la concentración de soluto en el equilibrio, K_f es la constante de Freundlich y $1/n$ es el factor de heterogeneidad.

La ecuación de Freundlich se usa frecuentemente probablemente por su sencillez. Contiene dos constantes (K_f y $1/n$), ambas positivas, que pueden ser resueltas fácilmente cuando la ecuación se expresa en forma logarítmica:

$$\log q = \log K_f + 1/n \log C \qquad [4.1.33]$$

Entonces, las constantes K_f y $1/n$ pueden resolverse como una ecuación lineal, $y_i = a + bx_i$, donde $\log q = y_i$, $\log K_f = a$, $1/n = b$, $\log C = x_i$.

En la tabla 4.1.10 se muestran los valores de las constantes de la ecuación de Freundlich calculados para la adsorción de As(V) por lodo rojo a pH 6 y pH 9,2. En la figura 4.1.17 se muestra la isoterma de Freundlich para la adsorción de As(V) por lodo rojo. Los elevados valores de R^2 obtenidos sugieren que la ecuación de Freundlich describe adecuadamente el proceso.

La ecuación de Freundlich fue propuesta originalmente como una expresión empírica sin fundamento teórico. Sin embargo, algunos investigadores han asociado la constante de Freundlich (K_f) con la capacidad o afinidad del adsorbente (Al-Degs *et al*., 2006). El término exponencial puede ser un indicador de la intensidad de la adsorción o de cómo la capacidad del adsorbente varía con la concentración de equilibrio del soluto (Suffet y McGuire, 1980). El valor de K_f fue mayor para el sistema a pH 6 que para el sistema a pH 9,2 (Tabla 4.1.10), lo que refleja la mayor capacidad del lodo rojo para adsorber As(V) a ese pH. Los valores de n obtenidos (n = 1,63 y n = 1,90 para pH 6 y pH 9,2, respectivamente) se encontraron en el intervalo 1 – 10, lo que indica adsorción favorable (Özcan y Özcan, 2004; Vadivelan y Kumar, 2005). Un valor de $1/n$ (pendiente de la recta) $<<1$ indica que la intensidad de la adsorción es favorable en todo el

intervalo de concentraciones estudiado (Frimmel y Huber, 1996; McKay, 1980). En los dos sistemas de adsorción, los valores de 1/*n* son <1, lo que indica que la intensidad de la adsorción es favorable en todo el intervalo de concentración estudiado. Valores similares de 1/*n* han sido obtenidos para la adsorción de As(V) en Bauxsol™ y Bauxsol™ activado (Genç – Fuhrman *et al*., 2004).

Algunos investigadores sugieren que la ecuación de Freundlich puede ser explicada en términos de una superficie no homogénea (O´Neill, 1995). Esta es la situación esperada para el lodo rojo, un material con estructura porosa, con diversos componentes, cada uno con propiedades superficiales particulares.

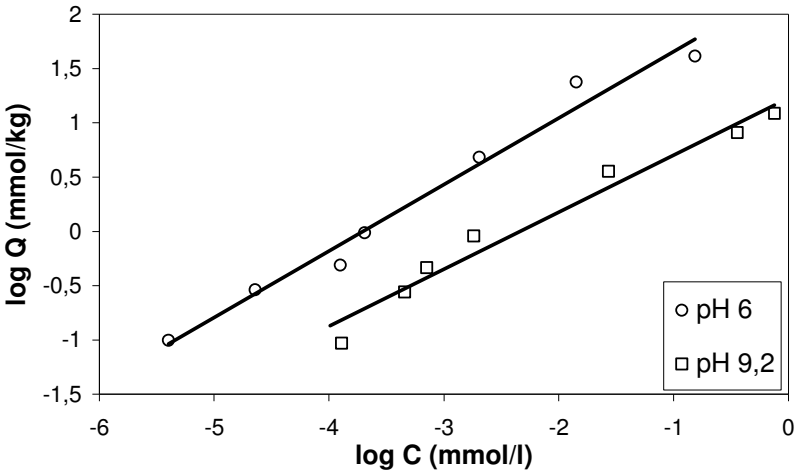


Figura 4.1.17 – Isoterma de Freundlich (representación logarítmica) para la adsorción de As(V) sobre lodo rojo a pH 6 y pH 9,2. Densidad de la suspensión = 20 g/l. I = 0,1M NaCl. Tª = 20 ± 2 ºC.

La ecuación de Freundlich proporciona una buena descripción de los datos experimentales; ahora bien, se debe ser cauteloso a la hora de extrapolar mecanismos de esta ecuación. La ecuación de Freundlich supone adsorción infinita a infinitas concentraciones. Una adsorción infinita no solo es termodinámicamente inconsistente, sino que la experiencia ha demostrado que la adsorción se ve limitada en último extremo por la superficie del adsorbente. Por tanto, existen dos impedimentos en el empleo de la ecuación de Freundlich: (i) no puede ser extrapolada con fiabilidad más allá de los datos experimentales y (ii) no proporciona un término de adsorción máxima, que en muchos casos es un valor que permite estimar la máxima capacidad de adsorción del adsorbente.

Isoterma de Langmuir

La ecuación de Langmuir describe la situación donde la superficie del sólido consta de un grupo de sitios de adsorción de igual energía con capacidad cada sitio para adsorber una especie. La expresión más frecuentemente usada para esta ecuación tiene la forma:

$$Q = \frac{bQ_m C}{1 + bC} \qquad [4.1.33]$$

Donde Q es la cantidad de soluto (As) adsorbido en el equilibrio, C es la concentración de equilibrio, Q_m es la cantidad máxima de adsorción y b es una constante relacionada con la energía de enlace entre el ion adsorbido (As) y el adsorbente (lodo rojo). Las ecuaciones de tipo Langmuir se usan frecuentemente por su fácil aplicación. Como la ecuación de Freundlich, esta ecuación contiene solo dos constantes, ambas positivas.

En la tabla 4.1.10 se muestran los valores de las constantes de la ecuación de Langmuir obtenidas para la adsorción de As(V) por el lodo rojo. La figura 4.1.18 muestra la isoterma de Langmuir junto con los datos de adsorción experimentales para los sistemas a pH 6 y pH 9,2. Los elevados valores de R^2 obtenidos para el sistema lodo rojo–As(V) muestran la aplicabilidad de la ecuación de Langmuir para describir el proceso.

La ecuación de Langmuir ha sido utilizada previamente para describir la adsorción de arsénico por gran número de adsorbentes sólidos, entre otros óxidos e hidróxidos (Anderson *et al*., 1976; Pierce y Moore, 1980), por suelos (Manning y Goldberg, 1997), alúmina (Kim *et al*., 2004), lodo rojo (Altundoğan *et al*., 2000, 2002) y Bauxsol™ (Genç *et al*., 2003, 2004). Estos trabajos mostraron que el modelo de Langmuir ha demostrado ser superior a otros modelos de adsorción para describir la adsorción de As(V) por lodo rojo y Bauxsol™, a pesar de los inconvenientes teóricos que puede suponer la aplicación de esta ecuación a un sólido heterogéneo como el lodo rojo. La aplicación de la ecuación de Langmuir a los sistemas sólido-líquido ha sido motivo de controversia en los últimos años, sin embargo esta controversia no se refiere a la capacidad de la ecuación para simplemente describir los datos, sino a las interpretaciones de los mecanismos de adsorción basados en los resultados de la

aplicación de la ecuación de Langmuir (Barrow, 1978). Desde el punto de vista práctico, la ecuación de Langmuir es útil porque facilita la estimación de la capacidad máxima de adsorción de un sólido. Los valores obtenidos de Q_m para el sistema lodo rojo–As(V) muestran que el lodo rojo adsorbe ~4 veces más As(V) a pH 6 que a pH 9,2, y se muestra de acuerdo con los valores de K_f obtenidos de la ecuación de Freundlich.

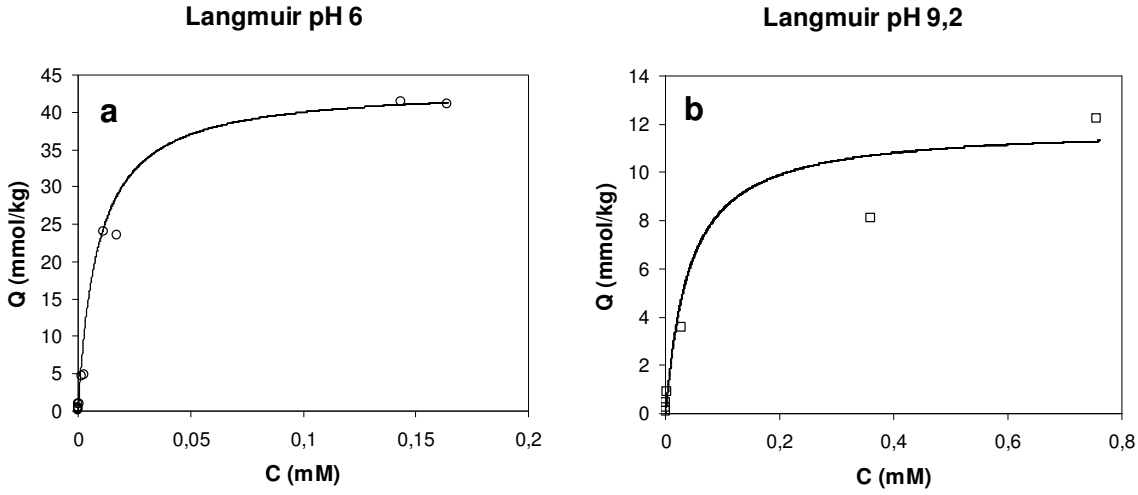


Figura 4.1.18 – Isoterma de Langmuir para la adsorción de As(V) sobre lodo rojo (a) pH 6, (b) pH 9,2. Densidad de la suspensión = 20 g/l. I = 0,1M NaCl. Tª = 20 ± 2 ºC.

Algunos estudios han puesto de manifiesto que el cambio observado en la curva de adsorción con el aumento de la concentración se produce antes de que el número de sitios de la superficie constituya un problema, es decir, lejos de la saturación (entendida ésta como total ocupación de los sitios superficiales) (Pierce y Moore, 1980). Barrow (1987) ha sugerido que la reducción en la adsorción de arseniato, y su análogo fosfato, con la concentración, es consecuencia del aumento progresivo en la carga negativa superficial del sólido causado por la adsorción específica de aniones. Diversos estudios han mostrado que la adsorción específica de aniones provoca un aumento en la carga superficial negativa y disminución del punto isoeléctrico (Stumm, 1992). La adsorción máxima estimada considerando el número medio de sitios superficiales propuesto por Davies y Kent (1990) para los óxidos (2,31 sitios/nm^2) conduce a un valor de adsorción máximo de 92,4 mmol/kg considerando un enlace de tipo monodentado y de 46,2 mmol/kg considerando un enlace de tipo binuclear bidentado (como se ha comentado anteriormente, estudios espectroscópicos mediante EXAFS (Fendorf *et al*., 1997) han

mostrado que la interacción entre los iones arseniato y los grupos superficiales de los óxidos se producen principalmente por formación de este último tipo de enlaces). Esta estimación coincide aproximadamente con la capacidad máxima de adsorción del lodo rojo a pH 6 obtenida de la ecuación de Langmuir (Tabla 4.1.10), que es ~4 veces superior al valor máximo determinado a pH 9,2. Esto sugiere que a pH 9,2 el valor máximo de adsorción (meseta de la curva de adsorción) es consecuencia no solo de la ocupación de los sitios superficiales sino que también contribuye el aumento progresivo de la carga superficial negativa a medida que la adsorción progresa.

Las características esenciales de una isoterma de Langmuir pueden ser expresadas en términos de un factor de separación constante adimensional o parámetro de equilibrio R_L, que permite determinar si el proceso de adsorción de As(V) por lodo rojo es favorable o desfavorable, expresado como (Weber y Chakravorti, 1974):

$$R_L = \frac{1}{(1 + bC_0)}$$

Donde C_0 es la concentración inicial de As(V) (mM) y b es la constante de Langmuir (l/mmol). El parámetro R_L expresa la forma de la isoterma de adsorción de acuerdo a:

Valor de R_L	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorable
$R_L = 1$	Lineal
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 0$	Irreversible

Un valor de R_L comprendido entre 0 y 1 se corresponde con un proceso de adsorción de alta afinidad. Los valores de R_L calculados a diferentes concentraciones iniciales de As(V) se muestran en la figura 4.1.19 para los dos valores de pH estudiados. En esta figura se puede observar que la adsorción es más favorable a concentraciones más altas. El valor de R_L estuvo comprendido entre 0 y 1 para todas las concentraciones iniciales de As(V) y para los dos valores de pH. Así por ejemplo, para una concentración inicial de 100 μM As(V) se obtuvo un valor de R_L de 0,080 y 0,288 para

pH 6 y pH 9,2, respectivamente. Altundoğan *et al*. (2000) obtuvieron un valor similar (R_L = 0,057) para la adsorción de As(V) por lodo rojo a pH 3,5. Esto confirma la retención favorable de As(V) por lodo rojo. También, los valores más altos de R_L obtenidos a pH 9,2 que a pH 6 muestran que la adsorción es más favorable a este último valor de pH.

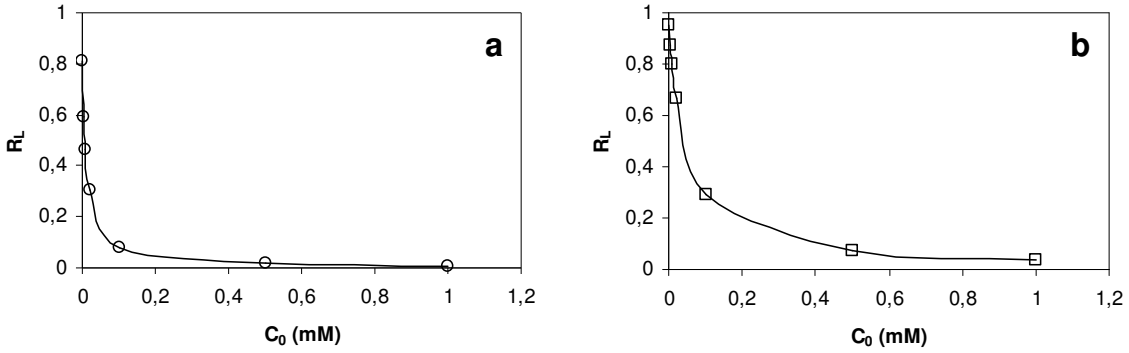


Figura 4.1.19 – Valor de R_L calculado en función de la concentración inicial de As(V) para la adsorción de As(V) sobre lodo rojo (a) pH 6, (b) pH 9,2.

La capacidad máxima de adsorción de As(V) del lodo rojo estudiado fue similar o superior a la capacidad de adsorción (calculada por aplicación de la ecuación de Langmuir) de As(V) citada para lodo rojo originario de Turquía (Altundoğan *et al*., 2000), lodo rojo activado (Altundoğan *et al*., 2002) y Bauxsol™ no activado (Genç *et al*., 2003). Con fines comparativos, en la tabla 4.1.11 se muestra una relación de la capacidad de algunos adsorbentes utilizados para la eliminación de As en sistemas acuosos, junto con los valores obtenidos en este estudio. Es importante señalar que la comparación directa de estos valores de capacidad de adsorción es difícil, debido a las diferentes metodologías y condiciones experimentales empleadas en esos estudios. Aunque el lodo rojo utilizado en este estudio es capaz de retener importantes cantidades de As(V), esta capacidad notable no puede compararse con otros adsorbentes diseñados especialmente para tal fin, por ejemplo, hidróxido de Fe granular (GFH, Bayoxide™). Sin embargo, estos adsorbentes son caros y están dirigidos al tratamiento de agua destinada al consumo humano o para el tratamiento de efluentes que requieran un tratamiento especial. El lodo rojo puede compararse con otros adsorbentes como hematites, bauxita activada, alúmina activada y carbón activo. La alúmina activada y la bauxita activada se encuentran entre los adsorbentes más frecuentemente utilizados para

la eliminación de As(V), y sus capacidades de adsorción son 67 y 52 mmol/kg, respectivamente, para un pH entre 6 y 7 (Gupta y Chen, 1978). Huang y Fu (1984) reportan valores de Q_m inferiores a 53 mmol/kg a pH 4,5 para una gran variedad de tipos de carbón activo. Un estudio comparativo reciente de diferentes adsorbentes de As (V) puede encontrarse en Daus *et al*. (2004). Estos autores obtuvieron capacidades de adsorción de 37,4, 26,7 y 69,4 mmol/kg para carbón activo modificado con Zr, un medio adsorbente de nombre comercial *Absorptiosmittel 3*™, e hidróxido de Fe granular, respectivamente. Estos valores son comparables a los obtenidos en el presente estudio. En lo que respecta a la capacidad de adsorción de As(V) de arcillas naturales, utilizadas generalmente como materiales impermeabilizantes en vertederos, García- Sánchez et al. (2002) obtuvieron valores de 16,02 y 12,15 mmol/kg para bentonita (de Almería) y sepiolita (de Zaragoza), respectivamente. Estos valores son ~2,7 veces y ~3,6 veces inferiores a los obtenidos en este estudio para el lodo rojo a pH 6. Es importante subrayar que el lodo rojo es de por sí un residuo y que se encuentra disponible en enormes cantidades con coste nulo.

Tabla 4.1.11 – Comparación de diversos adsorbentes propuestos en la bibliografía para la retención de arsénico.

Adsorbente	Sistema experimental	pH	Adsorción máxima (mmol/kg)	Referencia
Alúmina activada	Batch	6,5	54,7	Gupta y Chen (1978)
Alúmina activada	Batch	5,2	46,7	Lin y Wu (2001)
Alúmina activada	Batch	7,7	14,7	Wang *et al*. (2002)
Bauxita activada	Batch	6,4	26,7	Gupta y Chen (1978)
Carbón activo	Batch	4,0	46,7	Huang y Fu (1984)
Carbón activo	Batch	3,2	4,0	Gupta y Chen (1978)
Lodo rojo	Batch	3,2	6,9 – 10,8	Altundoğan *et al*. (2000)
Lodo rojo activado	Batch	2 – 3,5	12,6 – 17,7	Altundoğan *et al*. (2002)
Bauxsol™ activado	Batch	4,5	102,8	Genç – Fuhrman *et al*. (2004)
Bauxsol™ activado	Batch	7,1	40,0	Genç – Fuhrman *et al*. (2004)
ABCS	Batch	7,1	28,0	Genç – Fuhrman *et al*. (2004)
ABCS	Columna	7,4	21,4	Genç – Fuhrman *et al*. (2004)
Bauxsol™	Batch	6,3	14,7	Genç et al. (2003)
BCS	Batch	7,1	21,4	Genç – Fuhrman *et al*. (2004)
BCS	Batch	4,5	44,1	Genç – Fuhrman *et al*. (2004)
BCS	Columna	5,7	82,8	Genç – Fuhrman *et al*. (2004)
Goethita	Batch	9	53,4	Lenoble *et al*. (2002)
GFH	Columna	7,8	113,5	Driehaus *et al*. (1998)
GFH	Batch	7,8	113,5	Driehaus *et al*. (1998)
Hematites	Batch	4,2	2,7	Singh *et al*. (1996)
Fe^0	Batch	-	9,8	Su y Puls (2001)
Ferrihidrita	Batch	4,6	6000	Raven *et al*. (1998)
GIH	Batch	8	69,4	Daus *et al*. (2004)
GIH	Columna	8 - 9	30,7	Daus *et al*. (2004)
Absorptiosmittel 3™	Columna	8 – 9	26,7	Daus *et al*. (2004)
Carbón activo – Zr	Columna	8	37,4	Daus *et al*. (2004)

Tabla 4.1.11 – Continuación

Adsorbente	Sistema experimental	pH	Adsorción máxima (mmol/kg)	Referencia
Alúmina mesoporosa	Batch	5	1620	Kim *et al*. (2004)
Akaganéita	Batch	-	1790	Deliyanni *et al*. (2003)
Chitosan modificado	Batch	2 – 3	3070	Dambies *et al*. (2002)
Zr – LDA	Batch	4	656	Balaji *et al*. (2005)
Carbón activo granular	Batch	4,7	0,5	Gu *et al*. (2005)
GAC - Fe	Batch	4,7	39,5	Gu *et al*. (2005)
Cenizas volantes	Batch	7	139,6	Diamadopoulos *et al*. (1993)
IOCS	Batch	7,6	0,6	Thirunavukkarasu *et al*. (2003)
Zeolita modificada	Batch		72,0	Sullivan et al. (2003)
Óxido de Fe – Ce (IV)	Batch	5	940	Zhang *et al*. (2003)
Alúmina – Fe_2O_3	Batch	7,15 – 7,2	179 – 489	Labia y Polyák (2005)
Bentonita	Batch		16,02	García – Sánchez *et al*. (2002)
Sepiolita	Batch		12,15	García – Sánchez *et al*. (2002)
Montmorillonita	Batch	5,0	8,68	Frost y Griffin (1977)
Lodo rojo	Batch	6	43,5	Este estudio
Lodo rojo	Batch	9,2	11,9	Este estudio

ABCS: arena recubierta con Bauxsol activado; BCS: arena recubierta con Bauxsol; GIH: hidróxido de Fe granular; GAC – Fe: carbón activo recubierto con Fe; Zr – LDA: resina cargada con Zr(IV)

Isoterma de Temkin

La isoterma de Temkin ha sido utilizada para describir la adsorción de As(V) por óxidos (Raven *et al*., 1998; Kim *et al*., 2004) y es útil para representar un gran intervalo de concentraciones. A diferencia de la isoterma de Langmuir, la isoterma de Temkin incorpora un factor que tiene en cuenta explícitamente las interacciones adsorbato – especies que se adsorben. En la isoterma de Temkin, el calor de adsorción de todas las moléculas en el plano de adsorción disminuye de manera lineal con la ocupación superficial (Kim *et al*., 2004). Este modelo asume que la adsorción se caracteriza por una distribución uniforme de energías de enlace, hasta una energía de enlace máxima. La isoterma de Temkin generalmente es utilizada en la forma:

$$q_e = \frac{RT}{b}\ln(AC_e) \qquad [4.1.34]$$

Donde A es la constante de enlace de equilibrio correspondiente a la energía de enlace máxima. Los valores calculados de la constante de Temkin A para la adsorción de As(V) por lodo rojo a pH 6 y pH 9,2 se muestran en la tabla 4.1.10 y esta isoterma se muestra gráficamente en la figura 4.1.20.

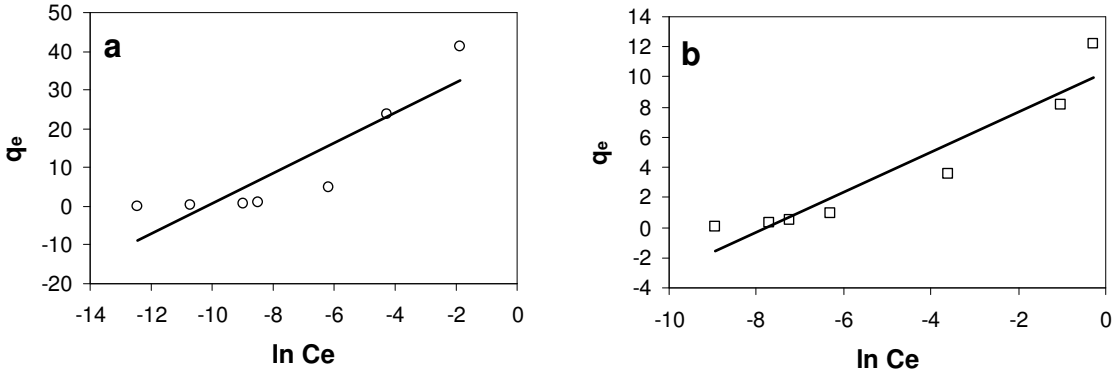


Figura 4.1.20 – Isoterma de Temkin para la adsorción de As(V) sobre lodo rojo (a) pH 6, (b) pH 9,2. Densidad de la suspensión = 20 g/l. I = 0,1M NaCl. Tª = 20 ± 2 ºC.

El valor de A obtenido para la adsorción a pH 6 fue mayor que el valor obtenido para la adsorción a pH 9,2, lo que indica un proceso menos favorable a este último valor de pH. Los valores de A obtenidos fueron del mismo orden, aunque ligeramente inferiores, a los obtenidos por Kim *et al*. (2004) para alúmina mesoporosa ($26{,}81 \times 10^{-3}$

y 2,42 × 10^{-3} para lodo rojo a pH 6 y pH 9,2, respectivamente, y 39,34 × 10^{-3} para alúmina). La isoterma de Temkin ofrece una peor descripción del proceso que los modelos de adsorción de Freundlich y de Langmuir en base a los menores R^2 obtenidos. Como se muestra en la figura 4.1.20 se observa una desviación de la linealidad de las gráficas q_e versus ln C_e a bajas concentraciones de As(V).

Isoterma de Dubinin – Radushkevich (D – R)

Las isotermas de Freundlich y Langmuir no aportan información acerca del tipo de retención, por lo que los datos de equilibrio fueron analizados utilizando la isoterma de Dubinin y Raduskevich (Dubinin y Radushkevich, 1947). Esta isoterma es una conocida ecuación utilizada para el análisis de isotermas con un alto grado de rectangularidad y ha sido utilizada para describir la adsorción de arsénico (Kim *et al*., 2004; Feo *et al*., 2007). Este modelo asume que la cantidad retenida de soluto es una función gaussiana del potencial Polanyi (Hasany and Saeed, 1992),

$$\ln q_e = \ln q_m - k\,\varepsilon^2 \qquad [4.1.35]$$

Siendo

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \qquad [4.1.36]$$

Donde ε es el potencial Polanyi, k es una constante relacionada con la energía de adsorción, R es la constante de los gases (kJ mol^{-1} K^{-1}), T es la temperatura absoluta (K), q_e es la cantidad de As (V) adsorbida en el equilibrio y C_e es al concentración de As (V) en ele equilibrio. Las constantes de D-R, k y q_m fueron calculadas de la pendiente y el intercepto de la gráfica de ln q_e frente a ε^2. Los valores calculados de estas constantes para el sistema As (V) – lodo rojo se muestran en al tabla 4.1.10 y las isotermas de D-R se muestran, junto con los datos experimentales, en la figura 4.1.21. A la vista de los valores de R^2 obtenidos, la isoterma de D-R se ajusta adecuadamente el proceso de adsorción de As(V) por lodo rojo. Los valores de la constante q_m, relativamente altos, indican que el lodo rojo presenta una elevada afinidad por el As(V), y que esta afinidad es mayor a pH 6 que a pH 9,2, de acuerdo con el mayor valor de q_m a pH 6 (3,2 veces mayor). Esto se muestra de acuerdo con los estudios del efecto del pH y con la

capacidad máxima del adsorbente estimada por la ecuación de Langmuir (3,6 veces más alta a pH 6 que a pH 9,2).

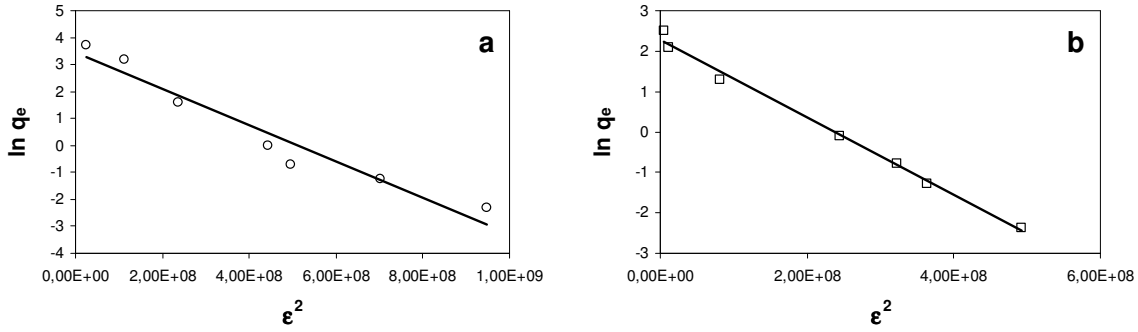


Figura 4.1.21 – Isoterma de Dubinin y Radushkevich para la adsorción de As(V) sobre lodo rojo (a) pH 6, (b) pH 9,2. Densidad de la suspensión = 20 g/l. I = 0,1M NaCl. Tª = 20 ± 2 ºC.

Una ventaja adicional de la isoterma de D-R es que el parámetro *k* puede ser usado para calcular un valor de energía libre media para el sistema adsorbente – soluto. La energía libre de retención media *E*, definida como el cambio de energía libre cuando 1 mol de ion es transferido desde el infinito en la disolución a la superficie del sólido, fue calculada a partir del valor de *k* utilizando la siguiente ecuación (Hobson, 1969):

$$E = \frac{1}{\sqrt{2k}} \qquad [4.1.37]$$

La magnitud de *E* es útil para evaluar el tipo de retención. Así, si el valor de *E* se encuentra entre 8 y 16 kJ/mol, el tipo de retención puede explicarse por un proceso de quimisorción (Saeed *et al*., 2003). Valores de *E* <8 kJ/mol se corresponden con el rango de energía de la retención física, atribuida principalmente a fuerzas de van der Waals. Los valores calculados de *E* fueron de 8,5 y 7,1 kJ/mol para los sistemas lodo rojo – As(V) a pH 6 y pH 9,2, respectivamente. Esto significa que la retención de As(V) puede ser explicada como un proceso de quimisorción a pH 6 y como un proceso de quimisorción, con contribución de fuerzas de van der Waals, a pH 9,2 (E < 8 kJ/mol), lo que se muestra de acuerdo con el comportamiento observado de la adsorción en función de la fuerza iónica y el pH. Los valores de *E* obtenidos para el lodo rojo fueron similares

al valor obtenido para el sistema alúmina – As(V) por Kim *et al*. (2004) (8,6 kJ/mol), lo que sugiere un comportamiento similar de ambos adsorbentes.

Tabla 4.1.10 – Parámetros de las isotermas de Freundlich, Langmuir, Temkin y Dubinin – Radushkevich (D – R) para la adsorción de As (V) en lodo rojo.

Ecuación	pH	Parámetros			
Freundlich		K_f	$1/n$	R^2	*SE*
	6	185,99	0,612	0,979	8,462
	9,2	16,95	0,526	0,968	1,416
Langmuir		Q_m (mmol/kg)	b (l/mmol)	R^2	*SE*
	6	43,48	115	0,992	2,160
	9,2	11,91	24,71	0,959	1,358
Temkin		b	A (l/mol)	R^2	*SE*
	6	638	$26{,}81\ 10^3$	0,7903	7,386
	9,2	1875	$2{,}42\ 10^3$	0,8989	1,659
D – R		q_m	E (kJ/mol)	R^2	*SE*
	6	31,28	8,5	0,9927	7,320
	9,2	9,68	7,1	0,9418	1,391

Comparación de los modelos de adsorción

Los resultados mostrados en la tabla 4.1.10 muestran que los modelos utilizados describen adecuadamente el proceso de retención de As(V) por lodo rojo, exceptuando el modelo de Temkin y el modelo de D – R para elevadas concentraciones de equilibrio, pero para diferentes intervalos de concentración y pH. En la figura 4.1.22 se muestran gráficamente los datos experimentales y las predicciones de adsorción de los cuatro modelos, calculadas por sustitución de las constantes de cada ecuación por sus respectivos valores (Tabla 4.1.10). En general, la ecuación de Langmuir proporcionó una mejor descripción de la isoterma experimental en todo el intervalo de concentración estudiado. La disminución en la curvatura de la isoterma, mostrando un aumento considerable en la concentración de equilibrio para un aumento pequeño de la adsorción q_e, para las concentraciones de As(V) más altas, puede ser explicada debido a la menor disponibilidad de sitios activos al final del proceso de adsorción, con las especies de arseniato cubriendo parcialmente los sitios superficiales (alta ocupación superficial). La ecuación de Freundlich se ajusta bien en la región de bajas concentraciones de As(V), mientras que a elevadas concentraciones se desvía apreciablemente. Es importante señalar que el lodo rojo posee una capacidad de adsorción limitada, por lo tanto la isoterma de Langmuir define mejor el proceso de adsorción de As(V) que la isoterma de Freundlich, ya que en este modelo se asume que la adsorción aumenta de manera

exponencial. La isoterma de Temkin presentó el peor ajuste de los modelos ensayados en todo el intervalo de concentraciones, infravalorando la adsorción de As(V) en el intervalo de concentraciones alto. Las isotermas obtenidas por aplicación del modelo de Dubinin y Radushkevich ascienden rápidamente en la etapa inicial correspondiente a bajos valores de C_e y q_e, lo cual indica que existe una gran cantidad de sitios superficiales fácilmente accesibles, pero progresivamente se alcanza una meseta, indicando que el adsorbente alcanza la saturación. Como se observa la isoterma de Dubinin y Raduskevich infravalora el máximo de adsorción, especialmente a pH 6 (como se aprecia también en la desviación de la linealidad de la representación ln q_e vs ε^2 a altas concentraciones).

Estudio termodinámico

El proceso de adsorción de As(V), como cualquier otra reacción, sucede en respuesta a un cambio en la energía libre de Gibbs favorable, ΔG^0_{ads}. A partir de las ecuaciones de Langmuir y de Temkin se pueden obtener datos termodinámicos como la energía de adsorción, utilizando la siguiente expresión:

$$K = e^{-\Delta G^0_{ads} / RT} \qquad [4.1.38]$$

Para la ecuación de Langmuir:

$$\ln\left(\frac{1}{b}\right) = \frac{\Delta G^0_{ads}}{RT} \qquad [4.1.39]$$

Y para la ecuación de Temkin:

$$\ln\left(\frac{1}{A}\right) = \frac{\Delta G^0_{ads}}{RT} \qquad [4.1.40]$$

Donde b es la constante de Langmuir que se relaciona con la energía del proceso de adsorción, R es la constante de los gases (8,3145 J/mol K), T es la temperatura absoluta (K) y A es la constante de Temkin (L/mol).

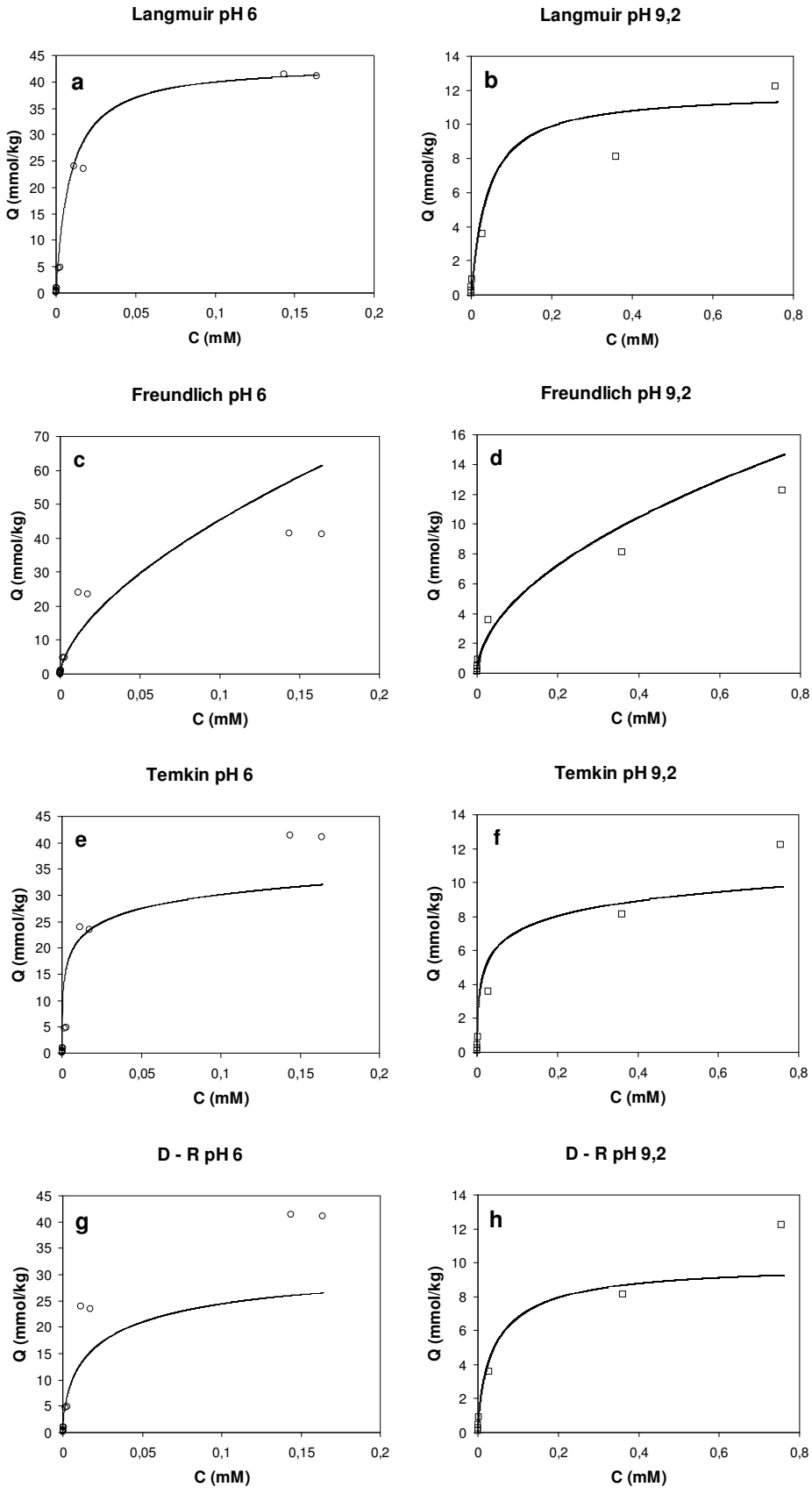


Figura 4.1.22 – Isotermas de adsorción de As(V) sobre lodo rojo calculadas por aplicación de los diferentes modelos de adsorción utilizados.

Los valores de ΔG^0_{ads} del proceso de adsorción calculados a partir de la isoterma de Langmuir fueron -28,4 y -24,6 kJ/mol para pH 6 y pH 9,2, respectivamente. Los valores de ΔG^0_{ads} calculados a partir de la constante *A* de la isoterma de Temkin fueron -25,3 y -19,3 kJ/mol. Los valores negativos de energía libre de Gibbs calculados indican que el proceso de adsorción es espontáneo a ambos valores de pH. También indican que la adsorción de As(V) se ve más favorecida a pH 6 que a pH 9,2, de acuerdo con los valores más negativos de ΔG^0_{ads} obtenidos.

La energía libre de adsorción fue también calculada en función del pH, a partir de las curvas de adsorción versus pH, utilizando la ecuación de Stern – Grahame (Grahame, 1947), utilizada por Prasad (1994) para la adsorción de As(V) por hematites:

$$q_e = 2rC_e \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}\right) \qquad [4.1.41]$$

Donde *r* es el radio del ión arseniato (0,237), calculado utilizando la ecuación de Kapustinskii, q_e es la densidad de adsorción (mol/m^2), C_e es la concentración de As(V) de equilibrio (M), *R* y *T* significan lo mismo que en las ecuaciones anteriores.

Los valores de ΔG_{ads} obtenidos utilizando esta ecuación para la adsorción de As(V) en función del pH y para concentraciones de As(V) de 0,02 y 0,2 mM, se muestran en la tabla 4.1.12.

Tabla 4.1.12 – Valores de ΔG_{ads} (kJ/mol) para la adsorción de As (V) en función del pH y de la concentración calculados mediante la ecuación de Stern – Grahame.

pH	ΔG_{ads} (C_0 = 0,02 mM)	ΔG_{ads} (C_0 = 0,2 mM)
4,7	-37,98	-41,39
5	-37,88	-41,49
5,5	-37,91	-48,68
6	-37,89	-45,27
6,5	-37,92	-42,52
7	-37,85	-39,48
8	-37,88	-37,55
9	-37,87	-37,29
11	-37,86	-36,84
12	-37,79	-35,22

Los valores obtenidos fueron similares a los obtenidos por Genç *et al*. (2003) para la adsorción de As(V) por Bauxsol™ e indican que la adsorción de As(V) es espontánea en todo el intervalo de pH, y que la reacción se ve favorecida a pH 5,5 – 6 y menos favorecida a pH alcalino, donde se observan valores de ΔG_{ads} menos negativos para las dos concentraciones de As(V). A pH 12, la disminución de la adsorción más intensa para la concentración de 0,2 mM As(V) se refleja en el menor valor de $-\Delta G_{ads}$ obtenido para esta concentración en comparación con la concentración más baja (0,02 mM). Para esta última, aunque los valores de $-\Delta G_{ads}$ también disminuyeron al aumentar el pH, los valores fueron más uniformes en todo el intervalo de pH estudiado, lo que resulta en una curva de adsorción en función del pH más suavizada.

4.1.1.1.5. Efecto del tamaño de partícula: isoterma de la fracción arcilla.

La isoterma de la fracción arcilla (tamaño de partícula < 0,002 mm) del lodo rojo fue estudiada para un intervalo de concentraciones de As(V) de 5 – 500 μM. Como se muestra en la tabla 4.1.13, la fracción arcilla del lodo rojo adsorbe más As(V) que el lodo rojo íntegro. La causa de este aumento se debe probablemente a que un menor tamaño de partícula aumenta la superficie específica del sólido, potenciando la adsorción. Este comportamiento es típico de la mayoría de adsorbentes, pues la reducción en el tamaño de partícula supone un aumento en el ratio superficie específica – volumen de las partículas. Por el contrario, sorprendentemente Genç – Fuhrman *et al*. (2004) observaron un aumento en la adsorción de arsénico por Bauxsol™ con el aumento en el tamaño de partícula. Estos autores atribuyeron este comportamiento al aumento de la superficie específica medido al aumentar el tamaño de partícula del lodo rojo y a que las partículas más grandes de lodo rojo son en realidad agregados porosos de partículas mucho más pequeñas, los cuales presentan más sitios de adsorción disponibles que las partículas más pequeñas cristalinas. En cualquier caso, en el presente estudio se observó un aumento de la adsorción para esta fracción <0,002 mm. La isoterma obtenida se muestra en la figura 4.1.23 en forma de ecuación de Freundlich. El proceso no fue adecuadamente descrito por la isoterma de Langmuir (R^2 = 0,366). La capacidad máxima de adsorción no fue alcanzada, como muestra la ausencia de curvatura de la isoterma de adsorción, para la concentración de As(V) más alta utilizada (500 μm). La adsorción máxima observada para esta concentración fue de 107,06 mmol/kg a pH ~9,2. La isoterma de Freundlich describió adecuadamente los datos experimentales (R^2 = 0,977). El valor de la constante de Freundlich K_f obtenido

(indicativo de la capacidad de adsorción del adsorbente) fue de 422,96, muy superior a la K_f obtenida para la fracción íntegra del lodo rojo al mismo pH (K_f = 16,95)

Tabla 4.1.13 – Isoterma de adsorción para la fracción <2 µm. Tª = 20 ºC; I = 0,1 M NaCl; dosis de LR = 20 g/l; pH ~9,2

C_0 (µM)	C_e (µM)	C_{ads} (mmol/kg)
5	3,362	0,634
10	7,444	0,945
25	16,285	3,352
50	29,122	7,578
100	57,023	15,92
250	160,96	31,91
500	237,70	107,06

C_0 = concentración inicial; C_e = concentración de equilibrio; C_{ads} = concentración de As(V) adsorbido.

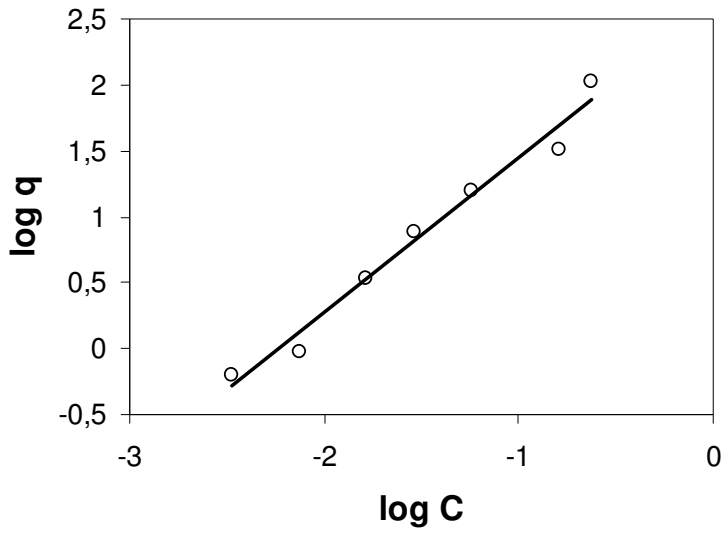


Figura 4.1.23 – Isoterma de adsorción de As(V) sobre la fracción arcilla (>2 µm) del lodo rojo. Densidad de la suspensión 20 g/l. *I* = 0,1M NaCl. pH ~9,2. Tª = 20 ºC.

4.2.1.6. Efecto del fósforo en la adsorción de As(V)

El arsénico y el fósforo presentan configuraciones electrónicas similares y ambos forman ácidos tripróticos con constantes de disociación muy parecidas, siendo pK_1 = 2,20 (2,124), pK_2 = 6,97 (7,20), pK_3 = 11,53 (12,40) (valores en paréntesis para el fosfato). Esto sugiere que a un pH determinado se encontraran presentes especies

iónicas análogas de ambos elementos. El fosfato y el arseniato son ambos oxianiones tetraédricos, y ambos se adsorben a los óxidos de hierro y aluminio por un mecanismo de complejación de esfera interna (adsorción específica). Por consiguiente, especies de As y P cargadas de manera similar competirán por los sitios de adsorción del sólido. El menor tamaño de las especies de fosfato, comparado con el de las especies de arseniato análogas, y su mayor carga, hace suponer que las especies de fosfato se enlazarán más fuertemente que las especies de arsénico (O'Neill, 1995). Ahora bien, se deben tener también en cuenta las concentraciones relativas entre ambos elementos, puesto que, como en todas las reacciones de equilibrio, la posición del equilibrio puede ser desplazada en función de la concentración.

Los resultados obtenidos (Tabla 4.1.14) muestran que la adsorción de As(V) se redujo en 0,18 mmol/kg en los sistemas binarios con relación molar As(V)/P de 1:1. Esto supone una reducción del ~20% en la adsorción. En los sistemas con una relación molar As (V)/P de1:10, la reducción fue de 0,26 mmol/kg, lo que supone una reducción del ~30%. Estos resultados confirman que la presencia de P reduce la adsorción de As(V) por lodo rojo, y están de acuerdo con los resultados de estudios previos sobre adsorción competitiva de As(V) y P (Livesey y Huang, 1981; Barrow, 1989). En cualquier caso se debe mencionar que incluso cuando la relación molar As(V)/P fue de 1:10, el lodo rojo adsorbe a pH ~9 el 60% (0,65 mmol/kg) del As(V) presente inicialmente en la disolución.

En estos experimentos, la cantidad de As(V) adsorbido fue de 0,73 mmol/kg en los sistemas binarios equimolares, lo que supone un 6,13% del máximo estimado por la ecuación de Langmuir a pH 9,2. Para los sistemas binarios con relación molar As(V)/P 1:10 la cantidad de As(V) adsorbido fue de 0,65 mmol/kg, lo que representa un 5,46% del máximo de Langmuir. En los sistemas binarios 1:10 (0,02 mM As(V): 0,2 mM P), la ocupación superficial por P en el lodo rojo fue de $2,4 \times 10^{-7}$ mol P/m^2 (5,77 mmol/kg). Algunos autores diferencian dos regiones separadas en la adsorción de fósforo, que se corresponden con diferentes sitios o mecanismos de adsorción, por encima y por debajo de ocupaciones superficiales de aproximadamente 10^{-6} mol/m^2 (baja y alta afinidad, respectivamente) (Manning y Goldberg, 1996). Esto supone que la competición observada entre As(V) y P para el lodo rojo probablemente ocurrió en sitios de adsorción de alta afinidad. Es probable que el efecto de reducción de la adsorción de As(V) sea más marcado a ocupaciones superficiales en el lodo rojo más altas.

Los resultados obtenidos indican que en los sistemas As(V)/P equimolares la adsorción de P es 0,21 mmol/kg mayor que la adsorción de As(V). En los sistemas binarios 1:10 As (V)/P la cantidad de P adsorbido fue de 5,77 mmol/kg, frente a 0,65 mmol/kg para la adsorción de As(V), lo que representa aproximadamente 1/10 de la cantidad total de anión adsorbida (P + As) en el lodo rojo, de acuerdo con la relación de concentraciones iniciales As : P utilizada (1:10).

Barrow (Barrow, 1989, 1992) ha sugerido que la competición en la adsorción observada entre aniones no se debe únicamente a la competición física por los sitios de adsorción específicos para el anión, sino que es consecuencia también de efectos en el potencial eléctrico de la superficie. Esto es, la reacción con un anión hace la superficie más negativa y por lo tanto menos favorable para reaccionar con otro anión. Según la capacidad máxima de adsorción de As(V) obtenida de la isoterma de Langmuir a pH 9,2, la adsorción total de anión (As + P) en el experimento con relación molar As:P 1:10 (6,42 mmol/kg) representa una ocupación del 54% del Q_m (11,91 mmol/kg). Esto indica la disponibilidad de sitios de adsorción para ambos aniones, a la concentración total de anión utilizada, lo que sugiere la intervención de un mecanismo de tipo eléctrico como el propuesto por Barrow (1989, 1992) para explicar la disminución en la adsorción de arsénico causada por el ión fosfato.

Los resultados obtenidos sugieren que en el caso de lixiviados con altas concentraciones de As(V) y P, y elevados ratios P:As (como es de esperar en la mayoría de lixiviados), se debe considerar la reducción de la adsorción de As(V) por competición con el ión fosfato. En el caso de bajas concentraciones de As(V) y P, y para concentraciones equivalentes de ambos aniones, el efecto de reducción esperado es inferior.

Tabla 4.1.14 – Adsorción competitiva de As(V) y P en sistemas binarios As:P. pH ~9,2; I = 0,1 M NaCl, Tª = 20 ºC.

	As(V) ads.	% As(V) ads.	P ads.	% P ads.
As(V)/P 1:1	0,727	73,65	0,939	91,70
As(V)/P 1:10	0,650	58,83	5,773	59,22

As(V) y P ads, en mmol/kg

4.1.1.1.7. Mecanismos de adsorción: propiedades superficiales y adsorción de arsénico (V).

En los apartados anteriores se han obtenido resultados (adsorción independiente de la fuerza iónica, valores negativos de energía de adsorción, aplicabilidad de modelos cinéticos basados en la quimisorción, adsorción a valores de pH > pH_{pzc}) que sugieren un mecanismo de adsorción específica del ión arseniato por el lodo rojo. En este sentido, el estudio de las propiedades superficiales del lodo rojo y de cómo éstas se ven modificadas tras la reacción con los oxianiones de As(V), aporta información esencial para entender los procesos y mecanismos que gobiernan la interacción del As(V) con el lodo rojo. Para ello se realizaron dos tipos de experimentos: (i) valoraciones potenciométricas en presencia de As(V) y (ii) experimentos electrocinéticos (medidas de microelectroforesis) en presencia de As(V).

(i) Valoraciones potenciométricas en presencia de As (V).

La carga neta de la superficie de un óxido hidratado depende de las reacciones de transferencia de protones y la complejación superficial (adsorción específica) de iones metálicos y ligandos (Stumm, 1992). Esta carga puede determinarse a partir de una curva de valoración alcalimétrica – acidimétrica y de una medida del grado de adsorción de los iones adsorbidos específicamente. Los aniones adsorbidos específicamente disminuyen el pH del punto cero de carga (pH_{pzc}) (punto de carga cero, pH donde la carga superfical neta es 0) o el punto isoeléctrico (medida electrocinética) (pH donde el potencial $\xi = 0$) pero aumentan el pH de condición protónica cero (pznpc) (punto de carga protónica neta cero, pH donde la carga debida al enlace de iones H^+ u OH^- es cero), y viceversa en el caso de un catión que se adsorbe específicamente.

En presencia de iones que se adsorben específicamente, los iones determinantes del potencial no son solo únicamente los iones H^+ y OH^-. La adición de un ligando que se adsorbe específicamente, a pH constante, aumenta la protonación superficial (Stumm, 1992). La adsorción específica de un ligando en la superficie de un óxido produce una liberación de iones OH^-, que se traduce en un desplazamiento de las curvas de valoración alcalimétricas – acidimétricas hacia valores de pH más altos (Sigg y Stumm, 1981):

$$S - OH + A^{-2} = S - A^- + OH^-$$

Sigg y Stumm (1981) observaron un desplazamiento de las curvas de valoración de α – FeOOH en presencia de F^- hacia valores de pH más altos (en el intervalo de valoración ácida) a medida que aumenta la concentración de F^-, acompañada por un aumento en la protonación de la superficie (por desplazamiento de OH^-), consecuencia de la adsorción específica del anión F^-. En el intervalo de valoración alcalina las diferencias entre las curvas fueron prácticamente inexistentes. Por tanto, si un anión es adsorbido específicamente, entonces provocará un desplazamiento de las curvas de valoración hacia valores de pH mayores y éste desplazamiento será proporcional a la concentración de anión.

Las curvas de valoración potenciométricas obtenidas para suspensiones de lodo rojo en presencia de concentraciones crecientes de As(V) (0 – 10 mM) se muestran en la figura 4.1.24. En presencia de arseniato, las curvas de valoración ácida fueron desplazadas hacia valores de pH más altos a medida que la concentración de As(V) aumentó de 0,2 a 10 mM. Este desplazamiento puede ser atribuido a la adsorción específica de los iones arseniato (Stumm, 1992).

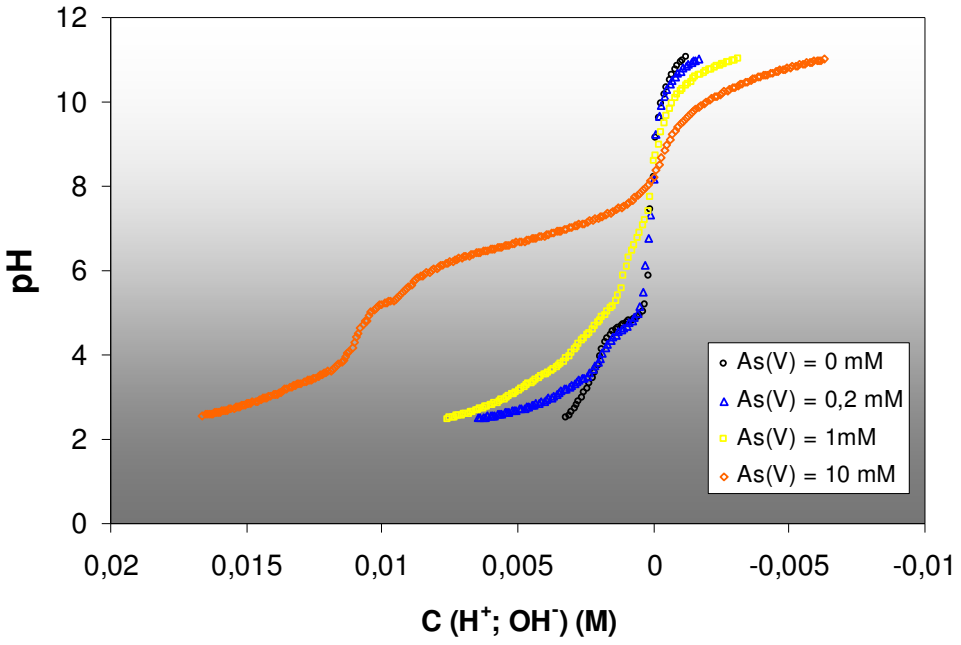


Figura 4.1.24 – Curvas de valoración potenciométrica ácido – base de suspensiones de lodo rojo (1 g/l) en presencia de diferentes concentraciones de As(V). *I* ~0,1M NaCl. Valores positivos (negativos) en el eje X indican concentración de ácido (base) añadida.

El comportamiento observado en este intervalo fue similar al observado por Sigg y Stumm (1981) para la adsorción de F^- en goethita. A valores de pH > pznpc las curvas de valoración básica se desplazaron hacia valores de pH más bajos al aumentar la concentración de As(V), lo que sugiere que la adsorción de arseniato a esos valores de pH tan alcalinos ocurre, al menos en parte, por formación de complejos de esfera externa (lo que concuerda con el comportamiento observado para la adsorción en función del pH y de la fuerza iónica).

(ii) Experimentos electrocinéticos en presencia de As (V)

La adsorción específica de aniones incrementa la carga negativa de la superficie de un óxido. Esto da lugar a una disminución del punto isoeléctrico, que se desplaza a valores de pH más bajos. Por tanto, si el ión arseniato se adsorbiera específicamente en el lodo rojo, se debería observar un valor del punto isoeléctrico más bajo (Deliyanni *et al*., 2003). El pH del punto isoeléctrico (pH_{iso}) en ausencia y en presencia de As(V) (100 μM) fue determinado mediante métodos electrocinéticos por extrapolación a potencial ζ cero. En la figura 4.1.25 se presentan las medidas electrocinéticas del sistema investigado.

Anderson *et al*. (1973) mostraron que la adsorción de oxianiones de As(V) produce una disminución en el valor del pH_{iso} en un óxido de aluminio amorfo. Manning y Goldberg (1996) observaron el mismo fenómeno para la adsorción de As (V) en goethita y gibbsita. En ambos estudios la magnitud de la disminución en el pH_{iep} o PZC fue mayor que la observada en este estudio, si bien esos estudios fueron realizados con sólidos homogéneos bien caracterizados, mientras que en nuestro estudio se empleó un adsorbente heterogéneo, con diversos componentes, con propiedades muy diferentes entre sí. Recientemente, Deliyanni *et al*., (2003) observaron una disminución similar del pH_{iso} (de aproximadamente 1 unidad de pH) en presencia de arseniato para nanocristales de akaganeita.

Los resultados obtenidos de los experimentos electrocinéticos en ausencia y en presencia de As(V) se muestran de acuerdo con los resultados de las valoraciones potenciométricas ácido–base en presencia de arseniato. La adsorción de arseniato disminuyó los valores de potencial zeta en el intervalo de pH 4 – 10, aunque esta disminución fue más marcada en la región alcalina, en la cual predominan las especies AsO_4H^{2-}.

Una disminución en el potencial zeta como consecuencia de una reacción de adsorción es una evidencia macroscópica de la adsorción de un anión mediante un mecanismo de tipo específico de esfera interna. Un metal enlazado mediante un mecanismo de esfera interna es una entidad totalmente diferente al mismo metal enlazado por un mecanismo de esfera externa o presente en la parte difusa de la doble capa y posee propiedades químicas diferentes (Stumm, 1992).

Esta disminución se debe a un incremento en la carga superficial negativa (Manning y Goldberg, 1996). Otros estudios de adsorción de aniones en óxidos de Fe y de Al indican que el As(V), igual que el P, es adsorbido en los óxidos por un mecanismo de esfera interna (Fendorf *et al*., 1997).

De los desplazamientos en las curvas de valoración ácido–base y de la disminución de los valores de potencial zeta en la interfase lodo rojo/arseniato se puede deducir un proceso de adsorción específica, más que un proceso puramente electrostático, para la adsorción de este anión por el lodo rojo.

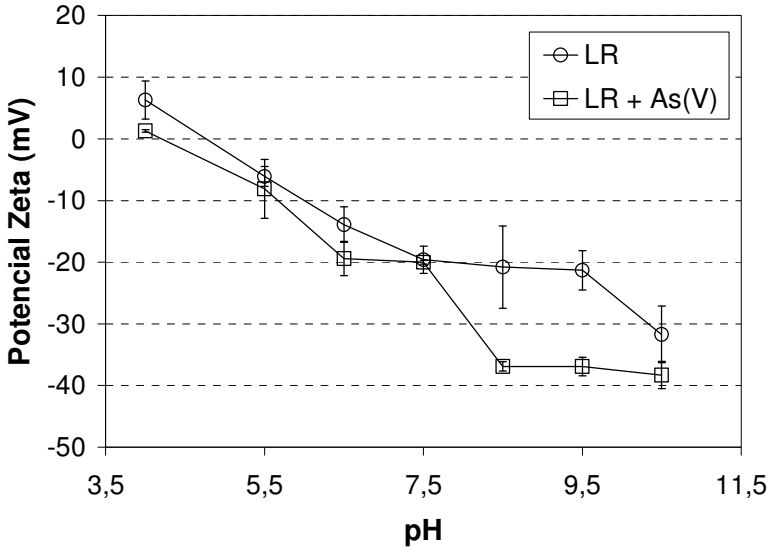


Figura 4.1.25 – Potencial ζ del lodo rojo en función del pH en ausencia y en presencia de As(V). I = 0,1M NaCl. As(V) = 100 µM. Dosis de lodo rojo 2 mg : 20 ml disolución.

4.1.1.1.8. Distribución del arsénico (V) adsorbido en el lodo rojo.

El lodo rojo es un sólido heterogéneo con diferentes componentes por los cuales las especies de As(V) en disolución pueden mostrar diferente afinidad. Por tanto, las especies de As(V) pueden adsorberse preferentemente sobre aquellos componentes del

lodo rojo por los cuales muestren mayor afinidad. A medida que la concentración de As(V) en disolución aumenta, y el lodo rojo se aproxima a su saturación, el As(V) también se adsorberá sobre los componentes de *baja afinidad* del lodo rojo. Es posible que este aspecto se pueda reflejar en la distribución de las especies de As(V) adsorbidas entre los diferentes componentes del lodo rojo en función de la ocupación superficial. Es más, la naturaleza y la fuerza de los enlaces establecidos entre las especies de As(V) y las diferentes fases del adsorbente puede ser diferente. También los componentes del lodo rojo presentan diferente comportamiento de solubilidad. Este aspecto podría afectar directamente a la removilización del As(V) asociado, que finalmente afectaría a la eficiencia neta del proceso de retención.

Para estudiar la distribución de As(V) adsorbido en el lodo rojo, primero se equilibraron durante 24 horas (pH ~9,2, I = 0,1M NaCl) una serie de muestras de lodo rojo con concentraciones crecientes de As(V), comprendidas entre 0,02 y 1 mM As(V). Con el procedimiento de adsorción utilizado se obtuvieron muestras de lodo rojo con concentraciones de As(V) adsorbido de 0,39, 1,91, 3,58, 6,68 y 7,86 mmol/kg. Estos valores representan el 4,9, 24,1, 45,3, 84,5 y 99,4 % de la capacidad máxima de adsorción de As(V) del lodo rojo, calculada por ajuste de los datos experimentales a la isoterma de Langmuir.

Las muestras así obtenidas fueron extraídas utilizando el procedimiento de extracción selectiva secuencia propuesto por Lombi *et al*. (1999), que se describe en la sección *Materiales y métodos*.

Las cantidades de arsénico extraídas en cada etapa del fraccionamiento secuencial para las muestras de lodo rojo conteniendo As(V) se muestran en la tabla 4.1.15. El arsénico recuperado con el procedimiento de extracción secuencial fue del 74 – 99 % del As(V) adsorbido. La distribución de As(V) entre las diferentes (definidas operacionalmente) fases del adsorbente, expresada como porcentaje de arsénico recuperado, se muestra en la figura 4.1.26.

A la vista de esta distribución, se deben destacar dos aspectos principales. Primero, la mayoría del As(V) adsorbido en el lodo rojo fue extraído en las etapas 4 (por oxalato de amonio) y 5 (oxalato de amonio + ácido ascórbico), aunque también fueron extraídas cantidades significativas en la etapa 2 (desplazadas por fosfato de amonio). Segundo, la distribución de As(V) adsorbido se encuentra relacionada con la concentración de As(V) en el lodo rojo.

El sulfato de amonio (etapa 1) extrajo la menor cantidad de As. Este hecho es importante, puesto que este extractante desplaza aniones de los sitios de intercambio (Lombi *et al*., 1999); por lo tanto, esta fracción representa el As enlazado débilmente, que es considerado como la fracción más biodisponible y la más fácilmente liberada en agua (Lombi *et al*., 2000). Sin embargo, a medida que la concentración de As adsorbido en el lodo rojo aumentó de 0,39 a 7,86 mmol/kg, el porcentaje de As intercambiable también aumentó del 0,4 (0,3) al 5,2 (0,4) % del As adsorbido total (desviación estándar en paréntesis). Esto significa que, a medida que el lodo rojo se aproxima a la saturación con As, una mayor fracción del As adsorbido es susceptible de movilizarse fácilmente. En cualquier caso, la cantidad de As adsorbido correspondiente a esta fracción es pequeña, en comparación con las cantidades de As extraídas en las etapas 4 y 5.

El fosfato de amonio (etapa 2) extrajo considerablemente más As que el sulfato de amonio. Esto no es sorprendente, puesto que la capacidad del ión fosfato para desplazar al As es un hecho bien documentado (Jackson y Miller, 2000). El porcentaje de As adsorbido desplazado por fosfato de los sitios de adsorción del lodo rojo también varió con la concentración de As. Cuando la concentración de As adsorbido aumentó de 0,39 a 1,91 mmol/kg se observó un aumento marcado en el As extraído en esta fracción. Para concentraciones de As por encima de 1,91 mmol/kg las diferencias no fueron significativas. Esto debe ser tenido en cuenta en el caso de que el lodo rojo sea utilizado para retener As en disoluciones que también poseen altas concentraciones de fosfato, especialmente para el caso de sistemas altamente contaminados con arsénico.

La etapa 3 (NH_4F 0,05M) extrajo menos As que la etapa 2 y, para las dos concentraciones de As más altas, las cantidades de As extraído fueron comparables, o ligeramente inferiores, a la fracción de As intercambiable. El porcentaje de As adsorbido asociado a esta fracción no dependió de la concentración de As superficial y representó solamente un ~3 – 4% del As extraído total. El As extraíble en NH_4F se ha asociado con aluminosilicatos poco cristalinos (Lombi et al., 2000) y materia orgánica, si bien esto último no es aplicable al lodo rojo, pues no contiene materia orgánica. Las cantidades de Al y Si disueltas en esta fracción fueron pequeñas (82 ± 11 y 124 ± 14 mg/kg, respectivamente) en comparación con las cantidades de Al y Si disueltas en la etapa 4.

La mayor parte del As fue extraído en oxalato de amonio (etapa 4) (entre 24,1 ± 0,6 y 43,8 ± 3,0 %) y en oxalato de amonio + ácido ascórbico (etapa 5) (entre 24,7 ± 2,6 y 59,0 ± 1,4 %). La distribución del As adsorbido en esas dos fracciones se relacionó

con la concentración de As en el lodo rojo (Figura 4.1.26). A medida que la ocupación superficial aumentó del 4,9 al 45,3 %, el porcentaje de As extraído en la etapa 4 también aumentó del 24,1 ± 0,6 al 42,9 ± 4,7 %. Para ocupaciones superficiales >45,3 %, las diferencias en el porcentaje de As asociado con esta fracción no fueron significativas. El oxalato de amonio disuelve los compuestos de Fe y Al amorfos (Schwertmann, 1964); por tanto, el As extraído en esta fracción representa el As asociado con los óxidos amorfos del lodo rojo. Las cantidades de Al y Si extraídas en la etapa 4 fueron 26 ± 1,4 y 2,5 ± 0,4 mg/g respectivamente. La capacidad de los óxidos amorfos para adsorber As es un hecho bien conocido (Anderson *et al*., 1976) y diversos trabajos han encontrado una correlación entre el contenido en óxidos amorfos y los parámetros de adsorción de As(V) en suelos y sedimentos (Livesey y Huang, 1981).

El porcentaje de As extraído con oxalato + ácido ascórbico disminuyó desde ~60 al ~25 % del As extraído total, a medida que la concentración de As adsorbido aumentó de 0,39 a 7,86 mmol/kg, y, específicamente, se observó una disminución brusca en el As extraído al aumentar la ocupación superficial de 0,39 a 1,91 mmol/kg (Figura 4.1.26).

Al comparar los porcentajes de As extraídos en las etapas 4 y 5, se observa una reducción en la relación de extracción de 2,5 a ~0,6 a medida que aumenta la ocupación superficial (Tabla 4.1.15) Esto muestra una asociación preferencial del As(V) con los óxidos cristalinos del lodo rojo a bajas concentraciones de As(V). Se ha mostrado que el As(V) se enlaza preferentemente a los óxidos de Fe en suelos, y en menor grado a los óxidos de Al (Wauchope, 1975). Para ocupaciones superficiales > ~30 %, a medida que los sitios de las superficies de los óxidos cristalinos se ocupan, el As(V) tiende a adsorberse preferentemente en los óxidos amorfos del lodo rojo, probablemente como consecuencia de su mayor superficie específica y estructura porosa. Esto sugiere una mayor capacidad de adsorción de As(V) de los óxidos amorfos que de los óxidos cristalinos del lodo rojo. En este sentido, se han citado mayores capacidades de adsorción de As(V) para hidróxidos de Al amorfos que para óxidos de Fe cristalinos (García – Sánchez *et al*., 2002).

Una pequeña parte del As adsorbido en el lodo rojo no fue extraído con el esquema de extracción secuencial utilizado. Esto puede deberse a que el lodo rojo contiene un 20% TiO_2 en forma de rutilo. La capacidad del rutilo para adsorber arseniato en cantidades importantes ha sido descrita (Fordham y Norris, 1979). El TiO_2

en el lodo rojo es extremadamente estable, permaneciendo insoluble (85 %) incluso en disoluciones concentradas de ácido fuerte (HCl 6M).

En el presente trabajo se observó que el 80% del As adsorbido se encuentra asociado a las dos fracciones de oxalato para bajas concentraciones de As, mientras que este porcentaje disminuyó hasta ~60 % para concentraciones superficiales de As altas. El As asociado con las fracciones extraíbles en oxalato representa formas de As menos móviles (Lombi *et al*., 1999); por tanto, la reducción observada en el porcentaje de As adsorbido asociado a esas fracciones para altas concentraciones de As debe ser considerada.

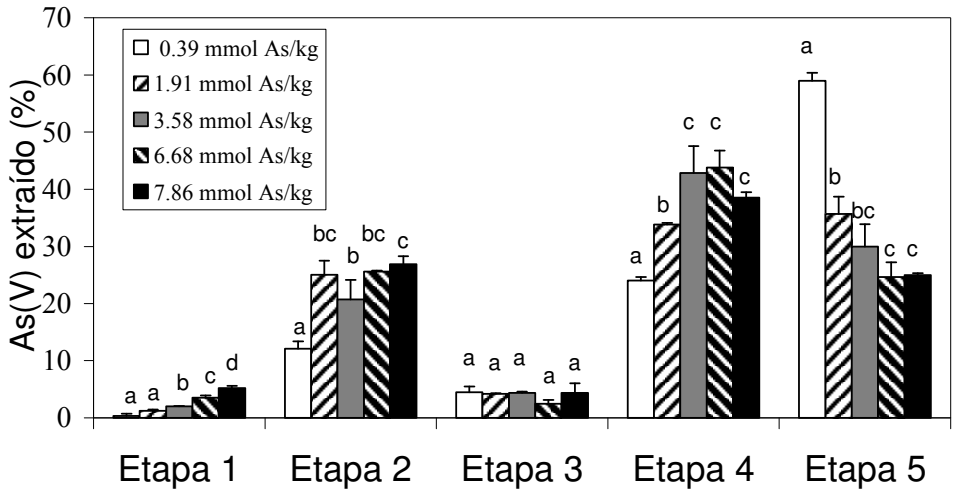


Figura 4.1.26 – Distribución (% de As total extraído) de As(V) adsorbido sobre lodo rojo en función de la concentración superficial de As(V). Las barras de error representan la desviación estándar de tres réplicas. Letras diferentes en cada etapa del método de extracción representan diferencias estadísticamente significativas (LSD test) a *P* <0,05 entre los porcentajes de As(V) extraído para cada concentración de As(V) adsorbido sobre el lodo rojo.

Los análisis de disolución selectiva del lodo rojo mostraron una relación Al_{ox}/Al_{TOT} = 0,38 y una relación Fe_{ox}/Fe_{TOT} = 0,007, es decir, el contenido de óxidos de Fe amorfos del lodo rojo representa <1% del Fe total, mientras que las formas de Al amorfas representan ~38% del Al total. Puesto que a ocupaciones superficiales de As > ~30%, el As es extraído principalmente en la etapa 4, y considerando el bajo contenido en óxidos de Fe amorfos del lodo rojo, la contribución relativa de los componentes de Al amorfos al proceso global de adsorción aumenta por encima de esta ocupación superficial. La asociación predominante a altas concentraciones del As(V) con la

fracción de componentes de Al amorfos es muy importante, ya que algunos compuestos de Al amorfos en el lodo rojo son aluminosilicatos integrados en el denominado producto de desilicación (DSP). El DSP se forma durante el proceso Bayer por reprecipitación de los silicatos disueltos como aluminosilicatos de Na. El DSP no es un compuesto único, sino que está formado por una serie de compuestos de tipo zeolítico. Glenister y Thornber (1985) observaron que a pH <5, el Al y Si del lodo rojo experimentan un aumento marcado en su solubilidad, sugiriendo la disolución de los materiales de tipo zeolítico del lodo rojo a este pH. Por tanto, si parte de los compuestos de Al amorfos se disuelven a estos valores de pH, el As asociado puede ser potencialmente liberado. Esta distribución explicaría también la disminución observada en la adsorción de As(V) a pHs ácidos (pH< 5).

Finalmente, se utilizó un método de extracción secuencial para evaluar las fracciones de As(V) enlazadas al lodo rojo con diferentes fuerzas de enlace. El procedimiento seguido fue el utilizado por Sun y Doner (1996) para estudiar las diferentes formas de enlace de As en goethita. Este método considera tres fracciones de As extraíble, correspondientes cada una de ellas a una fuerza de enlace: (1) KCl 0,25 M, (2) NaOH 0,1M, (3) NaOH 1M a 70 ºC. La figura 4.1.27 muestra la distribución del As(V) adsorbido en el lodo rojo que fue extraído por los diferentes extractantes (como porcentaje de As extraído del total adsorbido). La fase residual fue calculada por diferencia entre la cantidad de As adsorbida (calculada a su vez por diferencia entre la cantidad de As añadida y la cantidad de As en disolución determinada experimentalmente) y la cantidad total extraída.

Las cantidades de As(V) extraídas por KCl 0,1M fueron pequeñas, entre el 2,2 y el 4,5% del As(V) total. No se observaron diferencias significativas en función de la ocupación superficial del lodo rojo para esta fracción. Esta fracción representa la fracción cambiable, adsorbida por enlaces de tipo electrostático. Mayores cantidades de de As fueron extraídas por NaOH 0,1M, representando porcentajes del total de As(V) adsorbido comprendidos entre el 23,6 y el 51,1%; se observó una disminución significativa de esta fracción a medida que aumentó la concentración de As(V) adsorbido en el lodo rojo. Esta fracción representa el As(V) adsorbido específicamente con afinidad débil, como complejos mononucleares (Sun y Doner, 1996). Estudios EXAFS han mostrado que el arseniato mononuclear representa aproximadamente el 30% de todas las interacciones As – Fe de la superficie de la ferrihidrita (Waychunas et al., 1993). Los complejos mononucleares también han sido observados a bajos ratios

As/Fe (0,001–0,01) para goethita. Los ratios As/Fe calculados para el lodo rojo estuvieron comprendidos en el intervalo 0,0003 – 0,008 en el presente estudio de extracción. Fendorf *et al*. (1997), mediante EXAFS, observaron que, a bajas ocupaciones superficiales de As en goethita, se ve favorecida la formación de un complejo monodentado. Teniendo presente las diferencias de composición entre estos óxidos y el lodo rojo, es posible que este último presente un comportamiento similar al descrito para los óxidos puros, considerando que el lodo rojo es una mezcla de óxidos, principalmente de Fe y Al.

La fracción de As extraíble en NaOH 1M a 70 ºC siguió la misma tendencia que la fracción NaOH 0,1M, si bien las cantidades de As extraídas fueron ligeramente inferiores. Esta fracción representó entre el 14 y el 46 % del As total adsorbido. Según Sun y Doner (1996), el As extraído en esta fracción puede asociarse principalmente con complejos binucleares. Termodinámicamente, la fuerza de los enlaces binucleares es mayor que la de los enlaces mononucleares (Hingston *et al*., 1974). Sin embargo, los estudios de Waychunas *et al*. (1993) y de Fendorf *et al*. (1997) sugieren que, a bajas ocupaciones superficiales, los sitios presentan una geometría que permite la formación de enlaces mononucleares y binucleares con el ión arseniato. La fracción residual representó porcentajes de As extraídos comprendidos entre el 2 y el 58% del As total adsorbido, y la cantidad de As en esta fracción aumentó de manera significativa con la ocupación superficial. Esta fracción podría incluir complejos trinucleares y /o As precipitados en la superficie de los óxidos (Sun y Doner, 1996). Sin embargo, se requieren estudios espectroscópicos directos para realizar conclusiones definitivas. En cualquier caso, el porcentaje de As(V) enlazado mediante enlaces fuertes (binucleares – trinucleares) fue muy elevado, con valores comprendidos entre el 47,5 y el 72,2% del As(V) adsorbido total, aumentando este porcentaje con al ocupación superficial. Fendorf *et al*. (1997) han observado que para ocupaciones superficiales elevadas, el As(V) se enlaza principalmente mediante la formación de complejos binucleares bidentados con la superficie de los óxidos de Fe. Los resultados obtenidos muestran que, si bien la mayoría del As(V) adsorbido en el lodo rojo establece enlaces de tipo binuclear bidentado o tridentado, a pH 9,2 (pH del lodo rojo) y para ocupaciones superficiales bajas, aproximadamente la mitad del As(V) forma enlaces de tipo monodentado, más débiles. Los resultados obtenidos se muestran de acuerdo con los estudios realizados con óxidos puros por Sun y Doner (1996) y Fendorf *et al*. (1997).

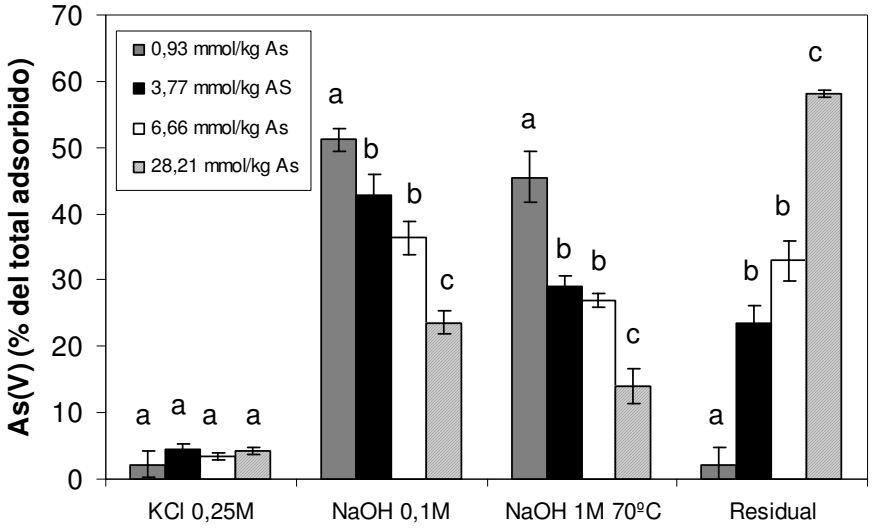


Figura 4.1.27 – As(V) extraído (% del total adsorbido sobre lodo rojo) en función de la concentración superficial de As(V) por diferentes extractantes selectivos para extraer As(V) enlazado por enlaces de tipo monodentado, bidentado o bidentadobinuclear a la superficie del lodo rojo. Las barras de error representan la desviación estándar de tres réplicas. Letras diferentes en cada etapa del método de extracción representan diferencias estadísticamente significativas (LSD test) a *P* <0,05 entre los porcentajes de As(V) extraído para cada concentración de As(V) adsorbido sobre el lodo rojo.

Tabla 4.1.15 – Arsénico extraído en cada etapa del procedimiento de fraccionamiento secuencial para muestras de lodo rojo conteniendo As (V) (valores µmol As kg^{-1} lodo rojo). También se incluye la relación entre As extraído (% del total extraído) en las etapas 5 y 4 (desviación estándar en paréntesis, *N* = 3).

$As(V)_{RM}$[1]	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Etapa 5	As_{ASC}/As_{OX} (%)[2]
388	1,4 (1,3)	46,7 (5,4)	17,2 (4,2)	92,7 (1,3)	227,3 (3,2)	2,45 (0,00)
1909	17,3 (4,5)	352,3 (50,4)	58,8 (4,3)	474,7 (25,8)	499,9 (19,2)	1,06 (0,10)
3580	55,1 (9,9)	556,8 (19,0)	119,4 (18,6)	1189,9 (129,3)	807,8 (55,7)	0,71 (0,17)
6680	168,2 (23,8)	1227,9 (11,4)	117,8 (30,9)	2102,5 (178,9)	1181,8 (102,7)	0,57 (0,10)
7855	7555 (56,9)	1908,0 (28,9)	316,8 (139,1)	2739,7 (120,8)	1779,0 (145,1)	0,65 (0,02)

[1]$As(V)_{RM}$ es As (V) adsorbido en el lodo rojo. [2]As_{ASC} y As_{OX} son As (%) extraído en las etapas 5 y 4, respectivamente.

4.1.1.1.8.2. Estudios EDX

Las microfotografías SEM del lodo rojo obtenidas tras la interacción con As(V) (10 mM), bajo las mismas condiciones que las utilizadas en las isotermas de adsorción, se muestran en la figura 4.1.28. No se observó modificación en la forma y tamaño de las partículas de lodo rojo tras la interacción con As(V). Los análisis de SEM – EDX mostraron que el As(V) se distribuye de manera homogénea en el lodo rojo, no encontrándose asociación de esta distribución con alguno de los componentes del lodo rojo, tal y como se puede observar por comparación de las figuras 4.1.28c y 4.1.28d, que muestran el análisis EDX de Fe y As, respectivamente, en el lodo rojo (correspondiente a la fotografía SEM mostrada en la figura 4.1.28a). Una distribución similar (homogénea en el adsorbente) ha sido observada mediante EDX para el As(V) por Dambies *et al*. (2002).

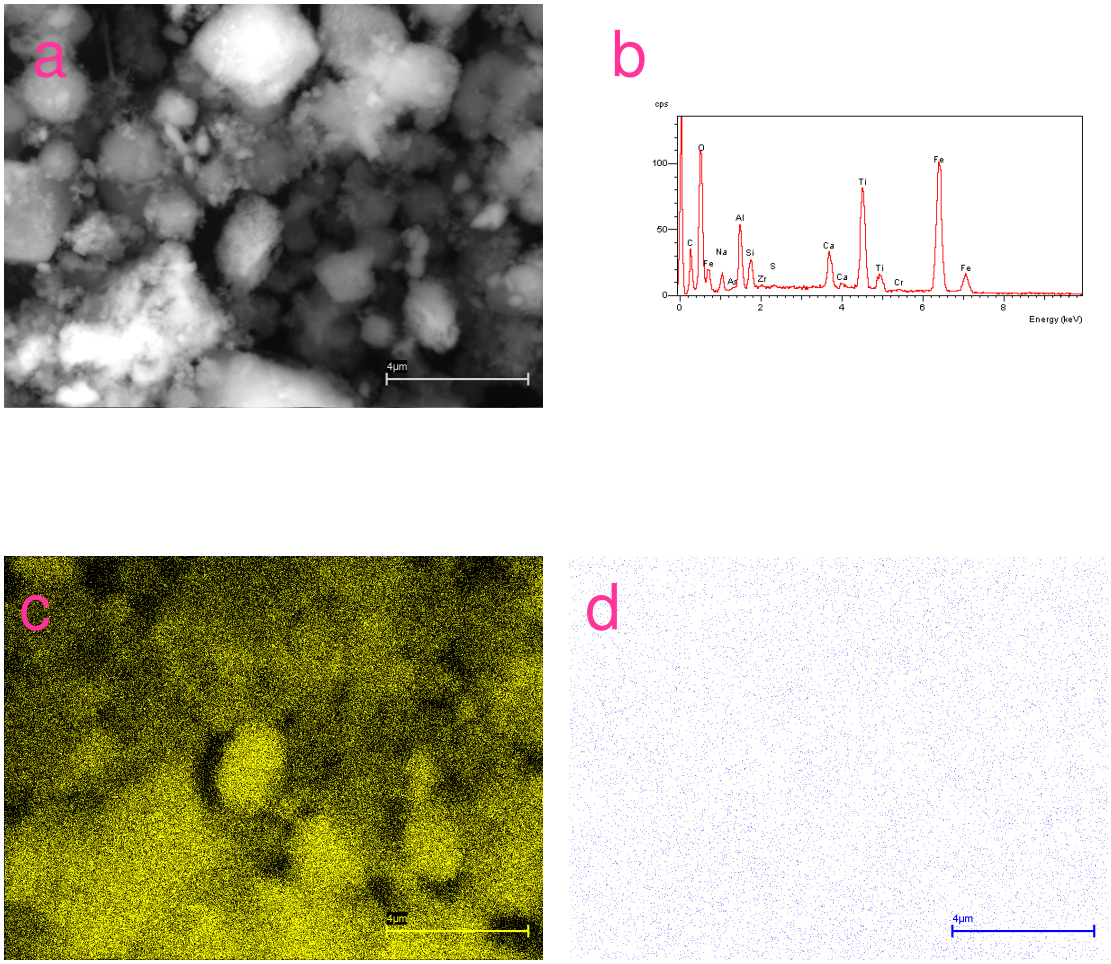


Figura 4.1.28 – Microfotografías SEM y análisis EDX de lodo rojo tras su interacción con 10 mmol/l As(V). (a) Imagen SEM de lodo rojo; (b) Espectro EDX obtenido de (a); (c) Distribución de Fe en (a); (d) Distribución de As en (a).

4.1.1.2. Estudios de desorción de arsénico (V).

Para su utilización como barrera de aislamiento es deseable que un material combine una gran capacidad de adsorción de arsénico con una pequeña liberación del arsénico retenido, al entrar en contacto de nuevo con las fases acuosas que percolen a través de la barrera (Ladeira *et al*., 2004). Por esta razón, se estudió el proceso de liberación de As(V) adsorbido previamente en el lodo rojo. Como en el caso del proceso de adsorción, el proceso de desorción se ve afectado por diversas variables (tiempo, pH, etc.), cuyo estudio aporta información esencial para caracterizar el proceso y para evaluar los mecanismos implicados en el proceso de retención. Los parámetros estudiados que pueden afectar a la desorción fueron: el efecto del tiempo (es decir, la cinética de la desorción), el efecto del pH y el efecto de la concentración de As(V) adsorbido. Además, la liberación del As(V) adsorbido por el lodo rojo fue estudiada empleando el método estándar de lixiviación TCLP (que simula la movilización bajo condiciones de un vertedero sanitario).

4.1.1.2.1. Cinética de la desorción de arsénico (V).

La cinética de la desorción fue estudiada utilizando lodo rojo conteniendo tres concentraciones de As(V): 0,82, 4,13 y 26,68 mmol/kg, respectivamente. El período de desorción estudiado fue de 18 horas, y el medio de liberación fue NaCl 0,1M, para mantener la misma fuerza iónica que en la etapa de adsorción. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.1.16 y gráficamente en la figura 4.1.29.

Tabla 4.1.16 – Desorción de As(V) en función del tiempo de liberación.

	C_0 (0,82 mmol/kg)		C_0 (4,13 mmol/kg)		C_0 (26,68 mmol/kg)	
t (min)	As(V) des	%	As(V) des	%	As(V) des	%
5	0,0449	5,28	0,188	4,55	3,415	12,80
60	0,0167	3,32	0,376	9,11	4,504	16,89
240	0,0221	2,87	0,577	13,97	5,561	20,85
1080	0,0022	0,28	0,693	16,78	6,008	22,52

C_0 = concentración de As(V) en el lodo rojo; % = porcentaje de la concentración inicial desorbido; As(V) des =cantidad de As desorbida a tiempo *t* (mmol/kg).

La desorción de As(V) dependió de la concentración de As(V) en el lodo rojo, aumentando la cantidad desorbida a medida que aumentó la concentración de As(V) adsorbido. Para la concentración de As(V) más baja (0,82 mmol/kg), la desorción mostró una histéresis marcada, con muy poca cantidad de As(V) liberada después de 18

horas de resuspensión del lodo rojo. Es más, después de la desorción inicial detectada en los primeros minutos (44,9 μmol/kg; 5,28% del As adsorbido), se produjo una readsorción del As(V) liberado, resultando en una cantidad neta liberada de 2,2 μmol/kg (0,28% del As adsorbido). Se ha descrito un comportamiento similar para la desorción del anión fosfato (Barrow, 1979), especialmente cuando el adsorbato (PO_4^{3-}) había sido incubado previamente con el sólido durante poco tiempo y para bajas relaciones sólido:líquido. Barrow (1983) ha sugerido que este comportamiento puede deberse a un proceso de difusión en el sólido del anión adsorbido, de tal forma que inicialmente, la concentración superficial del anión se reduce ligeramente como consecuencia del desequilibrio inicial inducido por la diferencia de concentración entre el sólido y la disolución. Después, tras este movimiento neto inicial hacia la disolución, el gradiente de concentración inducido por la difusión en el sólido hace que la reacción continúe en el sentido de la adsorción.

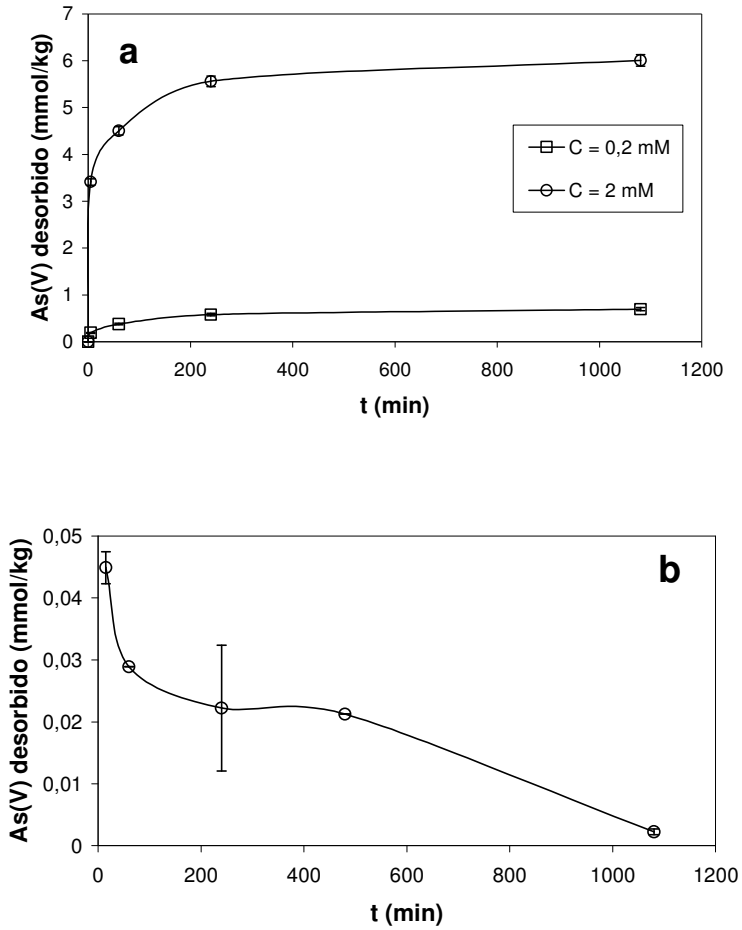


Figura 4.1.29 – Cinética de desorción de As(V) para lodo rojo (a) $C_{As\ ads}$ = 4,1 mmol/kg (C_0 = 0,2 mM) y $C_{As\ ads}$ = 26,7 mmol/kg (C_0 = 2 mM), (b) $C_{As\ ads}$ = 0,8 mmol/kg (C_0 = 0,2 mM). *I* = 0,1M NaCl. Relación LR:NaCl 1:50. pH ~9. Tª = 20 ºC

Para las otras dos concentraciones de As(V) estudiadas, la cantidad de As desorbida aumentó a medida que aumentó la concentración superficial de As(V). Para una concentración de 4,13 mmol As/kg, la cantidad total liberada fue de 0,693 mmol As/kg lodo rojo, lo que supone un porcentaje de desorción de ~17% del As(V) adsorbido. Para la concentración de As(V) más alta (26,68 mmol/kg), la cantidad total liberada fue de 6,01 mmol As/kg lodo rojo, lo que supone un porcentaje de desorción de aproximadamente el 23% del As(V) adsorbido previamente. Este porcentaje de desorción, que es significativo, concuerda con los resultados obtenidos al estudiar el efecto de la fuerza iónica sobre la adsorción que sugerían que la retención de As(V) a pH >9 tiene lugar, al menos en parte, mediante la formación de complejos de esfera externa. También concuerda con la distribución del As(V) entre los diferentes componentes del lodo rojo, que mostraba un aumento del As fácilmente lixiviable con el aumento de la concentración. Los resultados obtenidos también sugieren la existencia de sitios con diferente afinidad, puesto que a elevadas concentraciones de As(V) el porcentaje de As liberado fue importante. Esto debe ser considerado en el caso de lixiviados con elevadas concentraciones de As(V), siendo deseable en estos casos que la ocupación superficial del lodo rojo no se aproxime a la saturación.

Modelización de la cinética de desorción.

Se han utilizado una gran diversidad de modelos para describir la desorción de iones en suelos y minerales (Sparks, 1989, Quaghebeur, 2005). Entre ellos, la ecuación de Elovich y la ecuación de Freundlich modificada (Kuo y Lotse, 1973) han descrito adecuadamente la liberación de fosfato y arsénico en suelos (Chien y Clayton, 1980; Elkhatib *et al*., 1984). Sin embargo, es importante señalar que la conformidad de una ecuación determinada a los datos cinéticos no significa que ese modelo sea el mejor modelo y no se pueden concluir mecanismos basándose solamente en este ajuste (Sparks, 1989). En este estudio, la ecuación de Elovich (ecuación 4.1.42) y la ecuación de Freundlich modificada (ecuación 4.1.43) fueron utilizadas para describir el proceso (excepto para la concentración de As(V) más baja, que no fue incluida en las modelizaciones debido a la pequeña cantidad de As liberada y al comportamiento peculiar observado para este concentración):

$$\frac{dq_{des}}{dt} = ae^{-\alpha q_{des}} \qquad [4.1.42]$$

$$q_{des} = K_{des} C_0 t^{1/m} \qquad [4.1.43]$$

Donde q_{des} es la cantidad de As (mmol/kg) liberada a tiempo t. a y α son las constantes de Elovich, K_{des} es la constante de velocidad de la desorción y 1/m es una constante.

Como se puede observar en la figura 4.1.29, la velocidad de la desorción de As disminuye con el tiempo, por lo que la pendiente de la curva se reduce progresivamente tendiendo a nivelarse. Durante la primera etapa de desorción (5 minutos), se liberó aproximadamente el 27 y el 57% de la cantidad total liberada, para una concentración de As en el lodo rojo de 4,13 y 26,68 mmol/kg, respectivamente. Con las consecutivas etapas de desorción, la interacción disminuye y la desorción se reduce (Hingston *et al*., 1967).

Si bien las ecuaciones de Freundlich modificada y de Elovich describen adecuadamente la cinética de desorción de As(V) del lodo rojo (Figura 4.1.30), en base a los R^2 obtenidos, la ecuación de Elovich ofrece una mejor descripción del proceso. Los valores calculados para los parámetros de ambas ecuaciones y los R^2 obtenidos se muestran en la tabla 4.1.17.

El valor de α puede ser utilizado para estimar la velocidad de reacción; así de acuerdo con la ecuación 1, una disminución en el valor de α conlleva un aumento en la velocidad de reacción, es decir, α es inversamente proporcional a la velocidad de liberación (Low, 1960; Chien y Clayton, 1980). Los valores de α obtenidos (Tabla 4.1.17) disminuyen al aumentar la concentración de As(V), por lo tanto, la velocidad de la reacción de desorción aumenta a medida que la concentración de As(V) en el lodo rojo aumenta. Un comportamiento similar ha sido observado para la desorción de As en suelos (Elkhatib *et al*., 1984).

El valor de la constante de velocidad de desorción K_{des} puede ser calculada aplicando los datos experimentales de la función potencial utilizada por Matera y Le Hécho (2001) para describir la cinética de desorción de As en suelos contaminados:

$$C_{des} = K_{des} t^{b} \qquad [4.1.44]$$

Donde K_{des} es la constante de velocidad de desorción. Los valores calculados de K_{des} fueron de 0,032 y 0,109 min^{-1}, respectivamente.

Tabla 4.1.17 – Parámetros de las ecuaciones de Freundlich modificada y de Elovich para la desorción de As(V) en lodo rojo

C_0	K_aC_0	$1/m$	R^2	α	a	R^2
4,13	0,1313	0,2509	0,9786	10,331	0,118	0,9834
26,68	2,8953	0,1095	0,9784	1,991	87,282	0,9810

C_0 = concentración de As en el lodo rojo (mmol/kg), correspondiente a una $[As]_0$ de 0,2 y 2 mM; K_aC_0 = constante de la ecuación de Freundlich modificada (mmol/l min); $1/m$ = constante exponencial de la ecuación de Freundlich modificada; α = constante de Elovich relacionada con la velocidad de reacción [(mmol As/kg)$^{-1}$]; a = constante de Elovich (mmol As (V)/kg min).

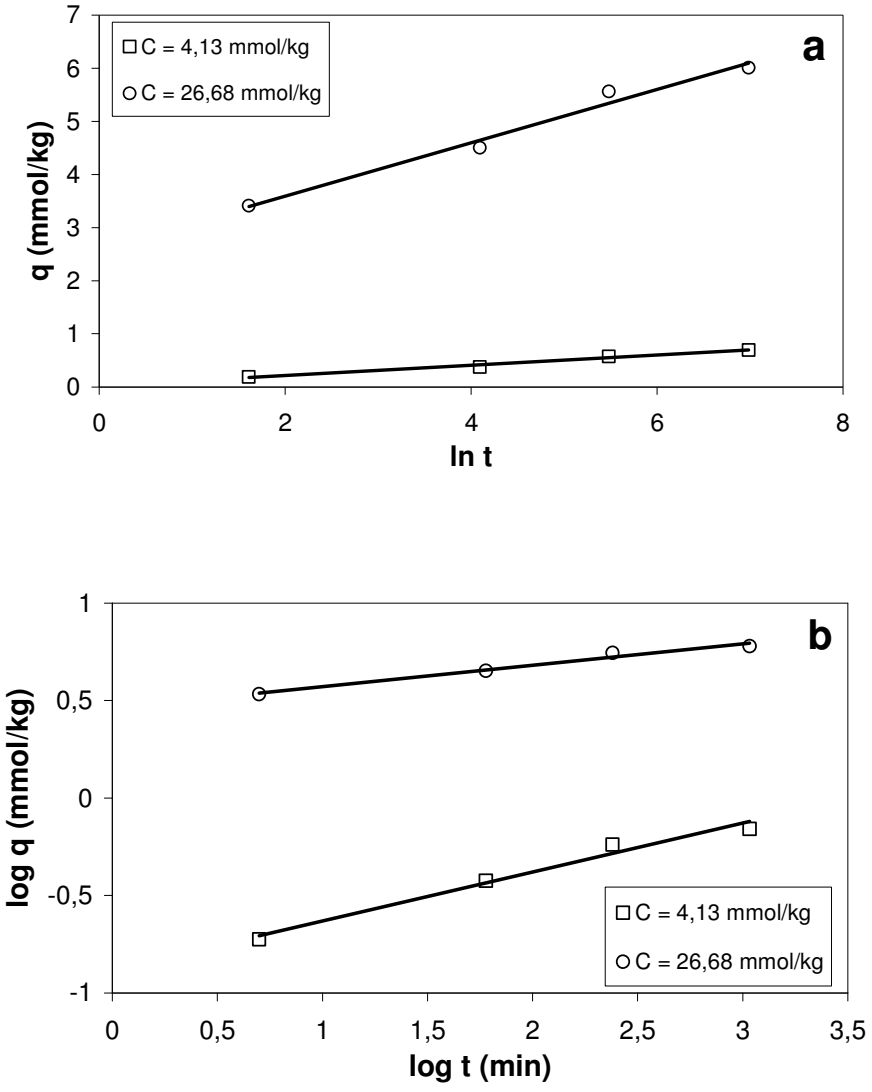


Figura 4.1.30 – Ecuación de Elovich (a) y de Freundlich modificada (b) para la desorción de As(V) en función de la concentración de As(V) adsorbida sobre el lodo rojo. *I* = 0,1M NaCl. Relación LR:NaCl 1:50. pH ~9. Tª = 20 ºC

4.1.1.2.2. Efecto del pH.

(i) Curva de desorción versus pH

Los resultados de los estudios de desorción realizados con lodo rojo incubado previamente con dos concentraciones de As(V) (0,02 y 0,2 mM, [As] = 0,40 – 0,93 y 2,44 – 9,82 mmmol/kg, respectivamente) se muestran en función del pH en la figura 4.1.31 y ponen de manifiesto que gran parte del As(V) adsorbido permanece fijado en el lodo rojo tras el lavado con disoluciones de pH comprendido en el intervalo 3,5 – 12. La cantidad de As(V) liberado fue inferior al 10% del As(V) adsorbido, excepto a valores de pH ácidos (≤4) o fuertemente alcalinos (>10,5). La liberación también dependió de la concentración, excepto a valores de pH próximos a la neutralidad, donde la cantidad de As(V) liberada fue mínima y similar para las dos concentraciones estudiadas, reflejando la estabilidad de los componentes activos para la adsorción a pH neutro.

Para una concentración inicial de 0,02 mM As(V), los porcentajes de As(V) liberado fueron inferiores al 10% en todo el intervalo de pH estudiado, excepto a pH >10, donde el porcentaje de As(V) desorbido fue de ~17%. Sin embargo, para la concentración inicial de As(V) 0,2 mM, los efectos del pH fueron más marcados, comportamiento similar al observado en el proceso de adsorción, y que se atribuyen a la mayor ocupación superficial del lodo rojo.

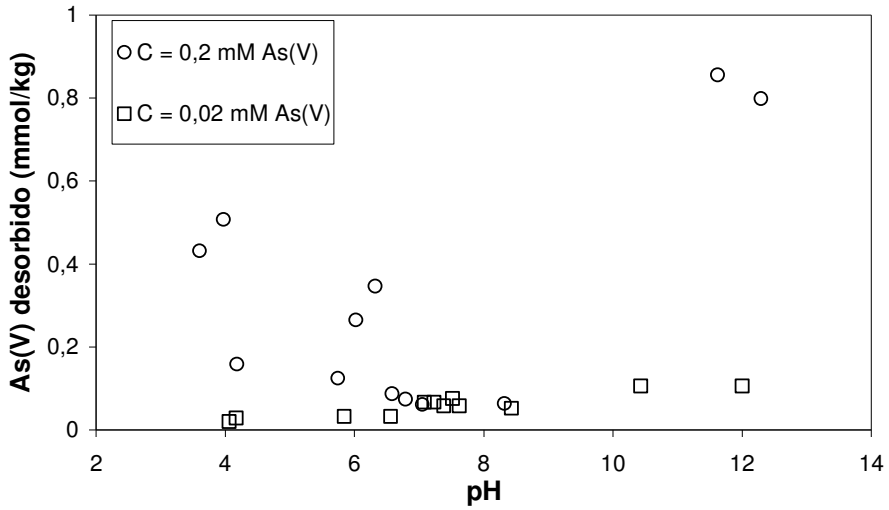


Figura 4.1.31 – Efecto del pH en la desorción de As(V) en función de la concentración de As(V) adsorbido sobre lodo rojo. *I* = 0,1M NaCl. Relación LR:NaCl 1:50. Tª = 20 ºC

La curva de desorción en función del pH para esta concentración presenta una forma inversa a la curva de adsorción, aumentando la desorción a pH ácido y sobre todo a pH fuertemente alcalino. Así, a pH 3,5 – 4 se liberó ~6,5% del As(V) previamente adsorbido, mientras que a pH 11,5 – 12 la liberación aumentó hasta un 33% del As(V) adsorbido. La liberación de As en sistemas alcalinos es un fenómeno conocido y bien descrito para medios naturales y adsorbentes utilizados en depuración de agua (WHO, OMS, 2001). La causa es la elevada concentración de iones OH^- los cuales pueden desplazar el As adsorbido (Jackson y Miller, 2000) y este desplazamiento es consecuencia del intercambio de ligando de las especies de As adsorbidas con los iones OH^- (estando desfavorecida la readsorción por la carga negativa resultante de la superficie del óxido) y de la disolución parcial del sólido, liberándose el As asociado.

El aumento de la desorción en medio alcalino ha sido observado también para Bauxsol™ activado y se ha propuesto el NaOH como agente desorbente para la regeneración de adsorbentes de As(V) agotados, incluyendo Bauxsol™ (Genç – Fuhrman *et al*., 2004).

La curva de desorción obtenida puede se explicada también en base al comportamiento de solubilidad de los componentes principales del lodo rojo y la distribución (especiación) del As(V) adsorbido en el lodo rojo. En la figura 4.1.32 se muestran las cantidades de Fe, Al Si y Ca disueltas en los experimentos de desorción de As(V) en función del pH.

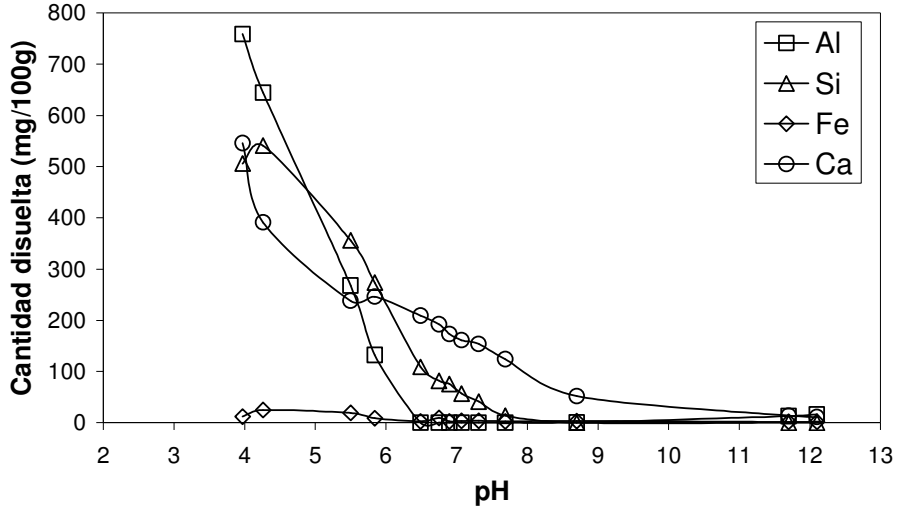


Figura 4.1.32 – Componentes del lodo rojo disueltos en el experimento de desorción de As(V) en función del pH. *I* = 0,1M NaCl. Relación LR:NaCl 1:50. Tª = 20 ºC

Como se puede observar, las cantidades de Al y Si disueltas fueron mucho mayores a pH ácido. Así, a pH 4, las cantidades de Al y Si disueltas representaron ~12 y ~50% del contenido total en óxidos de Al y Si, respectivamente, del lodo rojo. Este comportamiento de solubilidad concuerda con las observaciones de Glenister y Thornber (1985) y con los resultados del presente trabajo sobre la solubilidad de los principales componentes del lodo rojo en función del pH (ver apartado III). Por el contrario, las cantidades de Fe disuelto fueron extremadamente pequeñas para todo el intervalo de pH estudiado (con un máximo de tan solo el 0,12% del contenido total en óxidos de Fe disuelto a pH ~4), reflejando la estabilidad y baja solubilidad de los óxidos de Fe cristalinos del lodo rojo.

El aumento en la liberación de As(V) observado a pH ~4 para la concentración de As(V) 0,2 mM, pero no para la 0,02 mM, puede ser explicado considerando también la distribución (especiación) del As(V) adsorbido en el lodo rojo (Figura 4.1.26). Como se ha visto anteriormente, para bajas concentraciones de As(V), este se asocia preferentemente con los óxidos de Fe cristalinos. Puesto que estos componentes permanecen insolubles a pH ácido, el As asociado no se libera a la disolución. Por tanto, para bajas concentraciones de As(V) el principal factor que influye en la desorción de As(V) es la creciente concentración de iones OH^- en disolución a medida que aumenta el pH. Por otra parte, a medida que la concentración de As(V) aumenta, el As(V) adsorbido tiende a asociarse preferentemente con los compuestos de Al amorfos y DSP, los cuales, en parte, son solubles a pH ácido, liberando el As asociado. A pH alcalino, la liberación puede atribuirse de nuevo al desplazamiento del As por los iones OH^-.

El estudio de la desorción de As(V) en función del pH permite realizar una estimación de la eficiencia neta de retención de As(V) en el intervalo de pH estudiado (Figura 4.1.33). Como se puede observar, la retención es máxima a pH ~5,8 (porcentajes de retención neta del 92 y del 97%, para 0,02 mM y 0,2 mM As(V), respectivamente), y mínima a valores de pH extremos, sobre todo alcalinos, donde la retención neta (pH >12) fue inferior al 20% para la concentración de As(V) más alta. Por el contrario, la retención neta del lodo rojo a pH alcalino fue de ~50% para la concentración inicial de As(V) más baja (0,02 mM).

(ii) Liberación de As (V) en medio progresivamente ácido.

La liberación de As(V) fue estudiada también por acidificación progresiva de muestras de lodo rojo conteniendo As (~0,90 mmol/kg). Las muestras de lodo rojo

fueron resuspendidas y las suspensiones sometidas a la adición progresiva de HCl 0,1M desde un pH inicial de 9,3 ± 0,2 hasta un pH final de 7, 4 y 2. Las cantidades de As liberado se muestran en la tabla 4.1.18. Como se observa, las cantidades de As liberadas fueron bajas, con un máximo de As liberado del ~10% del As adsorbido a pH 2. La cantidad de As liberado aumentó a medida que el pH final de la suspensión fue más bajo, de acuerdo con el comportamiento de solubilidad de los óxidos de Fe y Al descrito para el lodo rojo. En cualquier caso, el As fijado o retenido por el lodo rojo tras la acidificación a pH tan bajo como pH 2 fue superior al 90%, lo que sugiere la formación de enlaces fuertes entre el As(V) y el lodo rojo. El porcentaje de As liberado a pH final de 2 (~10%) fue superior al porcentaje de As liberado a pH 3,5 (6,5%), para una concentración inicial de As(V) de 0,2 mM, observado en los ensayos de desorción en función del pH. Esto puede deberse a la cinética de disolución lenta de los óxidos de Fe y que éstos no son solubles a pH final 4 (Fe disuelto = 0,22 mg/g), mientras que a pH 2 la solubilidad de estos aumenta (Fe disuelto = 0,62 mg/g).

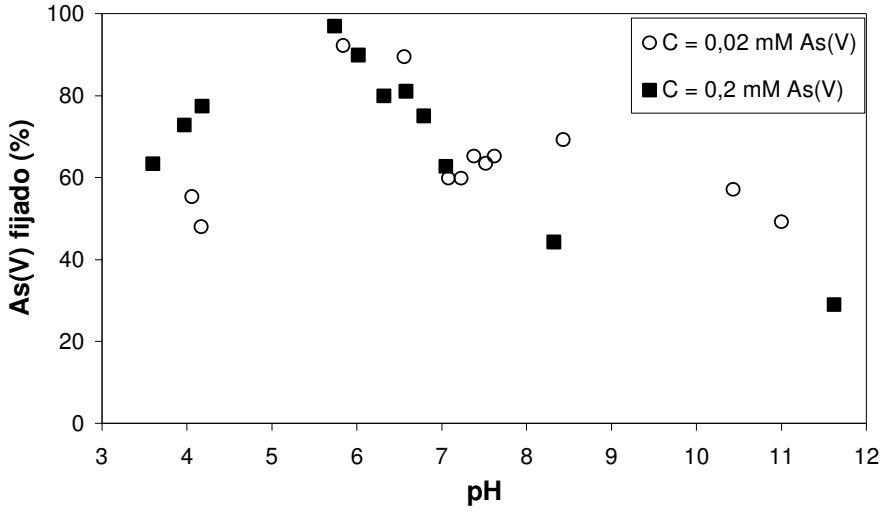


Figura 4.1.33 – Eficiencia neta (%, As ads – As des) en función del pH y de la concentración de As(V) para la retención de As(V) por lodo rojo

Tabla 4.1.18 – Arsénico liberado a pH final 7, 4 y 2 por acidificación progresiva de muestras de lodo rojo conteniendo As(V) adsorbido (~0,9 mmol/kg).

pH final	As desorbido (µmol/kg)	SD	As desorbido (%)[a]	SD
7,0	3,8	1,3	0,4	0,1
4,0	37,8	9,6	4,8	1,0
2,0	80,9	3,8	9,9	1,1

[a]% de As (V) adsorbido; SD = desviación estándar

4.1.1.2.3. Efecto de la concentración de As(V) adsorbido.

El efecto de la concentración superficial de As en el lodo rojo sobre la desorción fue estudiada para lodo rojo con concentraciones de As(V) en el intervalo 0,9 – 28 mmol/kg. Las muestras de lodo rojo fueron extraídas durante 18 horas con NaCl 0,1M. En la figura 4.1.34 se muestra la curva de desorción (As desorbido frente a concentración de equilibrio de As) obtenida. La cantidad de As desorbida aumentó con la concentración de As(V) adsorbido en el lodo rojo, mostrando un máximo de As desorbido del 27,9%. Este comportamiento se muestra de acuerdo con el comportamiento observado en la cinética de la desorción y la especiación del As(V) adsorbido. La isoterma de desorción obtenida fue descrita adecuadamente por una isoterma de tipo lineal (R^2 = 0,9984).

La baja reversibilidad de la adsorción de As(V) sobre lodo rojo, especialmente a bajas ocupaciones superficiales, sugiere una vez más que el mecanismo que gobierna el proceso de adsorción no puede ser solamente el intercambio iónico, sino que puede implicar la quimisorción y otras fuerzas de enlace mucho más fuertes, comparables a las conducentes a la formación de compuestos químicos (Genç – Fuhrman *et al*., 2004).

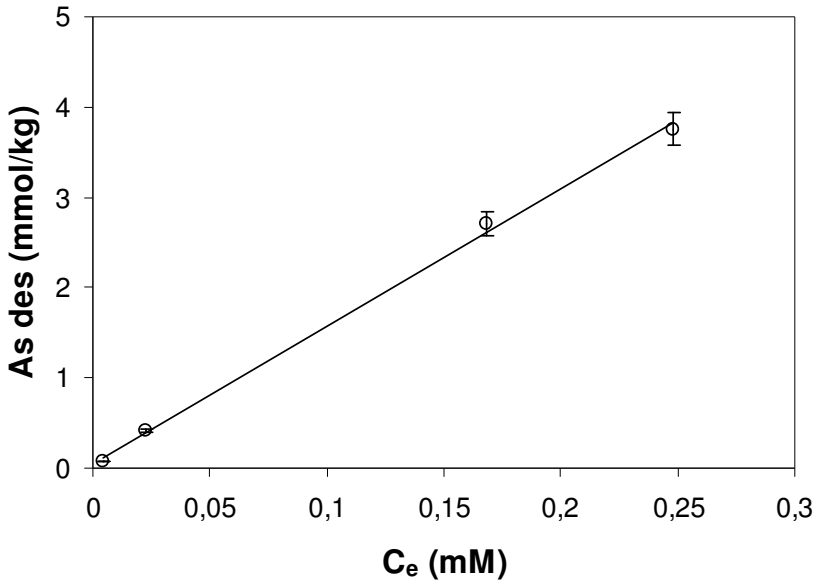


Figura 4.1.34 – Isoterma de desorción de As(V) para lodo rojo. *I* = 0,1M NaCl. Tiempo de desorción = 18 h. pH ~9. Tª = 20 ± 2 ºC. Concentración de As(V) en el lodo rojo = 0,9 – 28 mmol/kg.

4.1.1.2.4. Desorción TCLP (Toxicity characteristic leaching procedure).

El TCLP (USEPA, 1996) es un método de lixiviación dirigido a evaluar el potencial de un material sólido para liberar contaminantes químicos bajo las condiciones de un vertedero. Este método establece una concentración máxima permitida en la disolución extractiva de 5,0 mg/l de As total. Este método es utilizado en el presente estudio para determinar la lixiviación del As(V) retenido y para estimar la toxicidad para el medioambiente del lodo rojo saturado en As(V). Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.1.19. Para ocupaciones superficiales inferiores al 60% la concentración liberada fue inferior al límite TCLP establecido para el As. Para concentraciones próximas a la saturación, la concentración determinada superó el límite TCLP. Esto indica que el lodo rojo, una vez saturado en As(V), debe ser tratado como un residuo peligroso y almacenado en las condiciones adecuadas. En cualquier caso, los valores de As lixiviado por el método TCLP por encima del límite establecido se corresponden con una adición de As(V) tan alta como 300 g As/kg de lodo rojo.

Tabla 4.1.19 – Resultados del método de lixiviación TCLP para lodo rojo utilizado en función de la concentración de As(V) adsorbido.

As adsorbido (mmol/kg)	As desorbido (mmol/kg)	C_{As} (mg/l)
0,9	0,08	0,3
7,3	0,09	1,6
9,5	2,7	10,1
28,0	3,8	14,1

4.1.2. Retención de As(V) en sistemas complejos: adsorción en lixiviado de vertedero de residuos sólidos urbanos.

Estos experimentos tienen como finalidad evaluar la retención de As(V) por lodo rojo en sistemas naturales complejos. El comportamiento de un adsorbente puede ser muy diferente en condiciones de laboratorio, donde los procesos se suelen estudiar utilizando disoluciones puras con la finalidad de establecer los mecanismos y reducir el número de variables que puedan dificultar el estudio del proceso, y en condiciones "reales", donde difícilmente nos encontraremos con esta situación ideal, es decir, sin sustancias complejantes y otros elementos que compitan con el contaminante estudiado. Puesto que el lodo rojo se propone como constituyente de barreras químicas con capacidad para atenuar contaminantes en sistemas acuosos, el objetivo de este estudio es evaluar, con fines comparativos, la efectividad del lodo rojo para la retención de As(V) cuando se enfrenta a un sistema altamente complejo, como es un lixiviado de vertedero, y conocer el efecto de diversos parámetros sobre este proceso. Los resultados obtenidos fueron estructurados en cinco grupos: (i) caracterización del lixiviado, (ii) efecto del tiempo de contacto, (iii) efecto del pH (iv) efecto de la dosis de lodo rojo y (v) isoterma de adsorción.

4.1.2.1. Caracterización del lixiviado.

En la tabla 4.1.20 se muestra la composición química cuantitativa de los principales componentes del lixiviado utilizado. El lixiviado de vertedero utilizado en los experimentos de adsorción presentó una composición típica de lixiviado de vertedero operativo durante pocos años, con un pH alcalino, alta concentración de amonio y materia orgánica, de cloruros, sodio, potasio y sólidos disueltos. La concentración de metales pesados fue baja. El lixiviado fue contaminado en el laboratorio con concentraciones de As(V) (por adición de AsO_4HNa_2 $7H_2O$) similares a las utilizadas e los experimentos de adsorción con disoluciones acuosas puras (~0,02 y 0,2 mM).

4.1.2.2. Efecto del tiempo de contacto (cinética de adsorción).

La cinética de adsorción fue estudiada en el intervalo de tiempo de 0 a 24 horas para dos concentraciones iniciales de As(V), 0,02 y 0,2 mM. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.1.35.

Tabla 4.1.20 – Composición química del lixiviado de vertedero RSU

Parámetro	Unidades	RSU
pH		7,67
Eh	mV	-121
C.E.	mS/cm	15,3
Turbidez	NTU	302
COD	mg/l	2050
S.S.	mg/l	540
S.D.T.	mg/l	10140
DBO_5	mg/l	470
Amonio	mg/l	2000
Sulfato	mg/l	11,6
Cloruro	mg/l	1400
P soluble	mg/l	11,4
P total	mg/l	18,0
Si	mg/l	16,3
K	mg/l	796
Na	mg/l	1124
Ca	mg/l	43
Mg	mg/l	83
Fe	mg/l	3,42
Cu	mg/l	0,12
Cr	mg/l	0,18
Mn	mg/l	<0,05
Ni	mg/l	0,20
Al	mg/l	<1
Zn	µg/l	30
As	µg/l	19
Cd	µg/l	10
Se	µg/l	<1
Hg	µg/l	<0,5

C.E.: conductividad eléctrica a 25 ºC; COD : carbono orgánico disuelto; S.S.: sólidos en suspensión (>0,45 µm); STD: sólidos disueltos totales; DBO_5: demanda biológica de oxígeno.

Igual que en el caso de disoluciones puras, el proceso de adsorción fue un proceso rápido, completándose en la primera hora de contacto el 68 y el 54 % del proceso para una concentración inicial de As(V) de 0,02 y 0,2 mM, respectivamente. Tras dos horas de contacto lixiviado – lodo rojo, se completó el 92% y el 68% del proceso para las mismas concentraciones de As(V), respectivamente. A las 12 horas de contacto el proceso fue esencialmente completo (100 y 99,6% del proceso completo, para 0,02 y 0,2 mM As(V), respectivamente). En cuanto a la cantidad total retenida, la cantidad de As(V) retenido en el equilibrio para el lixiviado RSU fue 0,142 y 0,238 mmol As/kg inferior a la observada para las disoluciones de NaCl 0,1M, para una

concentración inicial de As(V) de 0,02 y 0,2 mM, respectivamente. Esto supone una reducción en la adsorción del ~14 y del ~4%, respectivamente. En cuanto a la cantidad de As(V) retenido por los sólidos u otros componentes del lixiviado, la concentración inicial de As medida en sistemas idénticos realizados con lixiviado a los que se añadió As(V), pero en ausencia de lodo rojo, fue de 0,023 y 0,203 mM, lo que significa que a pH ~9, la atenuación de los aniones de As(V) por los componentes del lixiviado es nula. Este comportamiento ha sido descrito previamente para los oxianiones de As(V) y Se(IV) en lixiviado RSU (Frost y Griffin, 1976).

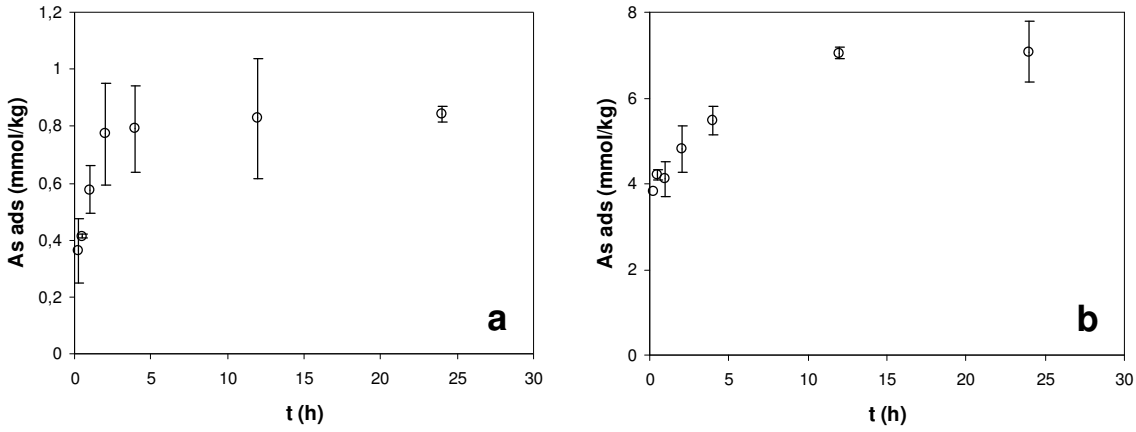


Figura 4.1.35 – Cinética de retención de As(V) por lodo rojo en lixiviado de vertedero de RSU para (a) C_0 = 0,02 mM As(V) y (b) C_0 = 0,2 mM As(V). Relación LR : disolución 1:50. pH ~9.

El proceso cinético fue descrito utilizando la ecuación de seudo – primer orden de Lagergren. La linealidad ($R^2 > 0,9$) de las rectas log ($q_e - q_t$) vs t obtenidas (Figura 4.1.36) sugieren la aplicabilidad del modelo para describir la retención de As(V) por lodo rojo en lixiviado de vertedero. Los valores de las constantes de la ecuación y los correspondientes R^2 se muestran en la tabla 4.1.21.

Tabla 4.1.21 – Parámetros cinéticos de la ecuación de Lagergren y coeficientes de correlación para la retención de As(V) por lodo rojo en lixiviado de vertedero RSU.

C_0 (mM)	K (h^{-1})	q_e (mmol/kg)	R^2
0,02	0,3279	0,7204	0,9565
0,2	0,4424	5,0223	0,9922

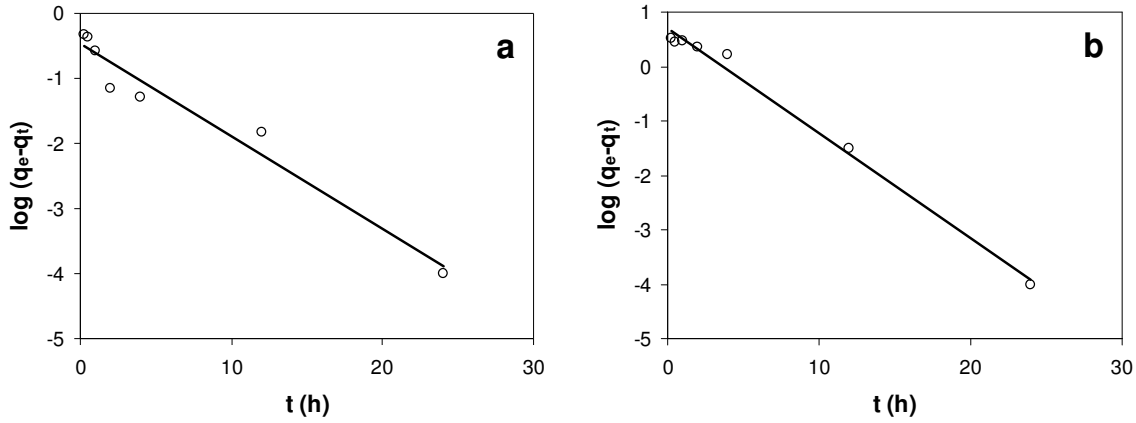


Figura 4.1.36 – Ajustes de la ecuación de Lagergren a la cinética de retención de As(V) por lodo rojo en lixiviado de vertedero de RSU para (a) C_0 = 0,02 mM As(V) y (b) C_0 = 0,2 mM As(V). Relación LR : disolución 1:50. pH ~9.

4.1.2.3. Efecto del pH.

La retención de As(V) por lodo rojo en lixiviado de vertedero RSU en función del pH fue estudiada en el intervalo de pH ~4 – 12,5 para dos concentraciones iniciales de As (~0,02 y 0,2 mM), utilizando el mismo procedimiento que para el estudio del efecto del pH en disoluciones de NaCl 0,1M. Las curvas de adsorción *versus* pH se muestran en la figura 4.1.37. En este caso, la retención de As(V) en función del pH mostró, para ambas concentraciones iniciales de As (V), una tendencia similar a la observada anteriormente en disoluciones electrolíticas simples. Esto es, aumento de la retención a medida que aumenta el pH en el intervalo de pH ácido hasta alcanzar un valor máximo (pH_{max}), y disminución progresiva de la retención por encima de este pH_{max}, a medida que aumenta el pH hasta alcanzar un valor mínimo a pH fuertemente alcalino. La retención fue máxima en el intervalo de pH ~5 – 6 y mínima a pH 12,5 para los dos sistemas estudiados.

Al comparar el comportamiento de retención del lodo rojo en función del pH en disoluciones simples y en lixiviado de RSU es importante comentar dos aspectos. En primer lugar, si bien el comportamiento de adsorción del lodo rojo fue similar en ambos sistemas, para los sistemas lodo rojo/lixiviado la disminución observada en la adsorción a pH > pH_{max} fue más marcada, alcanzándose porcentajes de adsorción prácticamente nulos a pH muy alcalino. En segundo lugar, en general, la adsorción fue inferior para los sistemas lodo rojo/lixiviado que para los sistemas lodo rojo/NaCl 0,1M (excepto en el caso de la concentración más baja de As(V) y solo para el intervalo de pH ácido) y esta

diferencia fue mayor a pH alcalino (Tabla 4.1.22). Así por ejemplo, para una concentración inicial de As de 0,02 mM, el porcentaje de adsorción fue del 93% a pH ~6, del 46% a pH ~9 y del 3% a pH >12 para el sistema lodo rojo/lixiviado, mientras que para el sistema lodo rojo/NaCl 0,1M y la misma concentración inicial de As, los porcentajes de adsorción fueron del 96% a pH ~6, del 79% a pH ~9 y del 60% a pH >12. Para una concentración inicial de As de 0,2 mM (10 veces más), los porcentajes de adsorción fueron del 85, 38 y <0,1 % para pH ~6, pH ~9 y pH >12, respectivamente, para el sistema lodo rojo/lixiviado, mientras que para el sistema lodo rojo/NaCl 0,1M, los porcentajes de adsorción fueron del 93, 42 y 24 % para los mismos valores de pH, respectivamente. El pH_{max} fue similar para ambos sistemas (5,9 – 5,8 para los sistemas 0,02 mM As/0,1M NaCl y 0,02 mM As/lixiviado, respectivamente, y 5,5 – 5,2 para los sistemas 0,2 mM As/0,1M NaCl y 0,2 mM As /lixiviado, respectivamente).

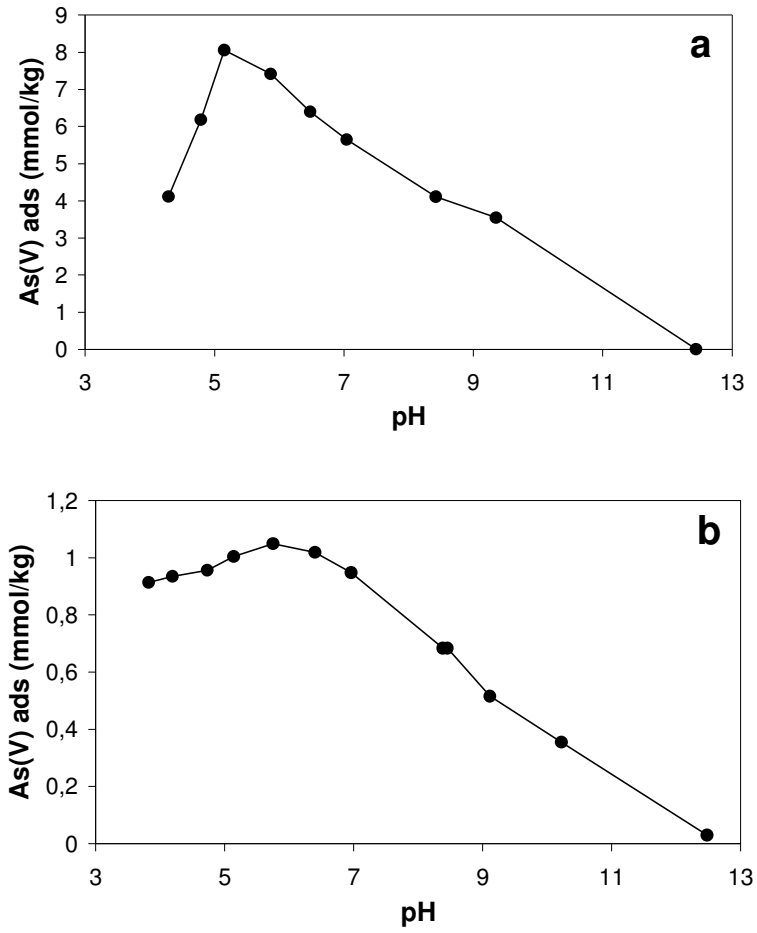


Figura 4.1.37 – Efecto del pH en la retención de As(V) por lodo rojo en lixiviado de vertedero RSU (a) C_0 = 0,2 mM As(V), (b) C_0 = 0,02 mM As(V). Relación LR : disolución 1:50.

Entre las causas responsables del comportamiento de adsorción observado para los sistemas lodo rojo/lixiviado podemos considerar en primer lugar la presencia en el lixiviado de elevadas concentraciones de fósforo, en cantidades aproximadamente equimolares con el As(V) para los sistemas con concentración 0,2 mM As(V), y con una relación molar As/P 1:10 para los sistemas con la concentración más baja de As(V). Como se ha visto anteriormente, el fósforo reduce la adsorción de As(V) por el lodo rojo incluso a relaciones equimolares, y esta reducción es mayor al aumentar la relación P/As, por procesos de competición y efectos sobre la carga del adsorbente (incremento de la carga negativa).

Por otra parte, es importante considerar la elevada concentración de carbono orgánico disuelto (DOC) en los sistemas lodo rojo/lixiviado, concentración que aumenta de 941 mg/l a pH ~4 hasta más de 2000 mg/l a pH ~11. Estudios recientes han demostrado la capacidad del DOC para reducir la adsorción de As(V) y As(III) en alúmina, goethita y hematites (Grafe *et al*., 2002; Redman *et al*., 2002). La materia orgánica natural disuelta (DOM) es un importante factor que influye sobre la biogeoquímica del As. Las fracciones de la DOM, definidas de modo operativo, conocidas como ácidos húmicos y fúlvicos pueden interferir intensamente con la adsorción de As en determinadas circunstancias, y la movilidad del As en el suelo puede aumentar por la materia orgánica añadida como enmienda. Las moléculas de materia orgánica natural poseen una combinación de grupos funcionales, incluyendo grupos carboxilo, éster, fenol, quinona, amino, nitroso, sulfhidrilo, hidroxilo, entre otros, la mayor parte de los cuales se encuentran cargados negativamente a pH neutro (Macalady y Ranville, 1998).

Xu *et al*. (1988) mostraron que una baja concentración de ácidos fúlvicos produce una reducción apreciable de la adsorción de As en alúmina. Esos ácidos orgánicos compiten con el As por los sitios de adsorción. Thanabalasingam y Pickering (1986) estudiaron la adsorción de As(V) en ácidos húmicos, mostrando que la adsorción depende del pH pero también de la concentración de ácidos húmicos. La adsorción máxima de As(V) observada en ese estudio se produjo a pH 5,5 y para pH más ácido la adsorción de As(V) disminuyó. Al aumentar el pH de los suelos, la solubilidad de los ácidos húmicos aumenta y su capacidad para retener As se reduce.

Por tanto, la DOM puede ser un factor que puede contribuir a la adsorción de As en medios relativamente ácidos (por un mecanismo de complejación ternaria adsorbente – DOM – As), mientras que las condiciones alcalinas incrementan su movilidad

(aumentando la complejación en disolución acuosa del metal). Esto se muestra de acuerdo con el comportamiento observado para el lodo rojo. Al disminuir el pH, el As(V) puede ser adsorbido por la DOM adsorbida sobre el lodo rojo, aumentando la adsorción a bajas concentraciones, mientras que a pH alcalino, la ya de por sí desfavorable adsorción del As(V) se ve desfavorecida por el aumento de la solubilidad de la DOM, que favorece la complejación del As en disolución y aumenta así su movilidad.

Redman *et al*. (2002) estudiaron el efecto de la DOM en la adsorción y la especiación de arsénico por hematites (componente mayoritario del lodo rojo) observando que la DOM (10 mg/l C) retrasaba en gran medida el tiempo de equilibrio de adsorción y disminuía la cantidad adsorbida de As(V) y As(III). Estos autores concluyeron que, a pesar del carácter predominantemente aniónico de la materia orgánica y del arseniato, puede producirse la complejación en disolución acuosa entre ambos –posiblemente a través de un proceso de complejación ternaria que implicaría también a cationes metálicos– aumentando así su movilidad. Es sabido que la materia orgánica natural forma complejos en disolución acuosa y complejos de esfera interna superficiales con cationes metálicos y óxidos metálicos (Redman *et al*., 2002). A su vez, los complejos DOM – metal pueden asociarse fuertemente con otros aniones disueltos, disminuyendo la tendencia de esos aniones para formar complejos superficiales. Además, los oxiácidos de As y la materia orgánica disuelta compiten intensamente por los sitios de adsorción del hematites, a concentraciones representativas de un escenario natural y también a elevadas concentraciones.

Teniendo en cuenta la importancia del hematites en el proceso de adsorción de As(V) por lodo rojo, es posible que un mecanismo similar tenga lugar para los sistemas lodo rojo – lixiviado, más aun considerando que la concentración de DOC en el lixiviado fue de ~100 – 200 veces la concentración utilizada por Redman *et al*. (2002). La adsorción de DOM del lixiviado por lodo rojo solo ocurrió a pH < pH_{pzc} del lodo rojo, y aumentó al disminuir el pH, condición para la cual en la superficie del lodo rojo predominan las cargas positivas, por lo que la asociación DOM – lodo rojo se ve favorecida electrostáticamente. Por tanto, en base a la ausencia de adsorción de DOM en el lodo rojo a pH alcalino y puesto que el As(V) fue añadido al lixiviado antes de la interacción con el lodo rojo, se puede asumir que a pH > pH_{pzc} la disminución observada en la adsorción de As(V) se debe principalmente, no a fenómenos de competición DOM – As (V) por los sitios de adsorción, sino a la complejación entre

ambos en disolución acuosa. A pH neutro y ácido, la adsorción de DOM en la superficie del lodo rojo puede favorecer la adsorción de As por un mecanismo de complejación ternaria, como en el caso de la concentración más baja de As(V). Además, la DOM ve reducida su carga a pH ácido y flocula, asociándose al lodo rojo mediante un proceso de adsorción física. Para una concentración inicial de As(V) 0,2 mM, la disminución observada en la adsorción a pH ácido se deba a procesos competitivos entre la DOM y el As(V) por los sitios de adsorción del lodo rojo para ocupaciones superficiales más altas, sin olvidar los procesos de disolución parcial del adsorbente que ocurren a pH ácido (principalmente de los componentes amorfos de Al y Si). A mayor ocupación superficial, mayor asociación del As(V) con estos componentes, y, por tanto, mayor influencia de estos procesos de disolución en la curva de adsorción versus pH.

Por último, hay que considerar el comportamiento de solubilidad de la DOM del lixiviado, cuya concentración se redujo progresivamente al disminuir el pH del lixiviado (por adición de HCl 1 M) y aumentó al aumentar el pH (por adición de NaOH 1M), lo que sugiere precipitación de la DOM a pH ácido. Esto significa que, si una parte significativa del As en disolución se encuentra complejado con la DOM, es posible que la precipitación contribuya significativamente a la reducción observada en la concentración de equilibrio de As total tras la interacción con el lodo rojo a pH ácido.

Para evaluar este efecto se midió la concentración de As(V) en muestras de lixiviado a las que se añadió As(V), pero no lodo rojo, y cuyo pH fue ajustado en el mismo intervalo que las muestras conteniendo adsorbente (blancos). La concentración de As medida experimentalmente se muestra en función del pH en la figura 4.1.38. Para la concentración más baja empleada, la concentración de As osciló entre 0,0199 y 0,0239 mM (valor medio = 0,022 ± 0,001), no detectándose precipitación de As ni una variación clara de la concentración de equilibrio con el pH del sistema. Para la concentración de As(V) 0,2 mM, la concentración de As en disolución osciló entre 0,156 y 0,203 mM (valor medio = 0,176 ± 0,017). En este caso, la concentración de As experimentó un aumento progresivo desde pH ~4 a pH ~8, a partir del cual se mantuvo más o menos constante (0,197 ± 0,009 mM). Esto supone una disminución de la concentración de As a pH ácido de ~23%. Estos resultados sugieren la posibilidad de coprecipitación de alguna fracción del As añadido, sin embargo, para el mismo intervalo de pH se produjo una disminución en la concentración de DOC de ~43%, un valor mucho mayor. Esto sugiere que la precipitación del As complejado no debe ser el único mecanismo implicado (aunque probablemente contribuya en el intervalo de pH ácido)

en la desaparición de As del lixiviado para concentraciones de As añadido más altas. Probablemente la curva obtenida es el resultado del efecto combinado de éste y otros aspectos relacionados con el adsorbente, como la disolución del mismo, adsorción de DOM, formación de complejos ternarios y efectos sobre la carga superficial.

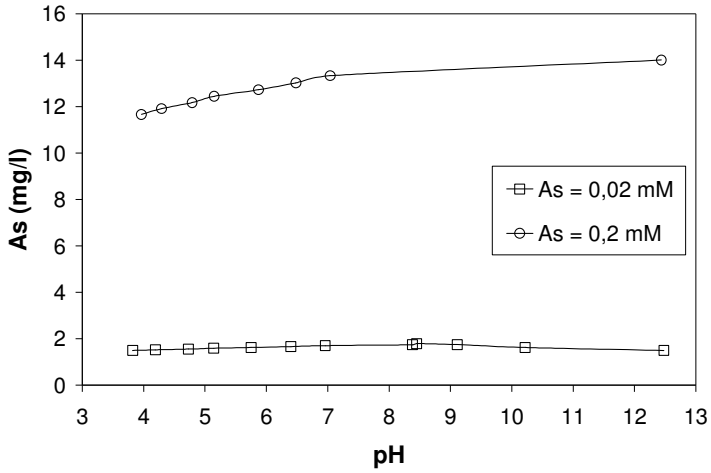


Figura 4.1.38 – Concentración de arsénico disuelto (determinada experimentalmente) en función del pH del lixiviado de RSU en ausencia de lodo rojo. Los valores se corresponden con la concentración inicial de As (C_0) considerada en los experimentos de retención de As por lodo rojo en función del pH

Para evaluar la posibilidad de precipitación del As(V) por combinación de éste con alguno de los componentes del lixiviado, se estudió la especiación del As(V) en disolución en función del pH del lixiviado, utilizando para ello el programa de especiación MINTEQA2. Los parámetros de entrada utilizados fueron las concentraciones de los componentes analizados en el lixiviado y la concentración de As(V) añadido. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.1.23, expresados como porcentajes de distribución de las especies de As(V). Los valores del índice de saturación (*SI*) para los minerales de As formados también se incluyen. Los resultados obtenidos no indican precipitación del As en disolución por combinación con otros componentes inorgánicos del lixiviado, como ponen de manifiesto los valores negativos de *SI* calculados. Como se muestra, las especies de As(V) predominantes en el intervalo de pH estudiado fueron las especies con carga negativa $H_2AsO_4^-$ (a pH <7) y $HAsO_4^{2-}$ a pH >7 – 11,5. A pH >11,5 las especies mayoritarias fueron las especies AsO_4^{3-}.

La complejación del As(V) en disolución con la DOM fue estudiada utilizando el modelo Stockholm Humic Model (SHM) de Gustafsson (2001), implementado en el software Visual MINTEQ (Gustafsson, 2001). El SHM proporciona una aproximación más realista a la complejación metal – DOM que el modelo *Gaussian DOM* incorporado originalmente en el programa MINTEQA2. El SHM se relaciona con otros modelos mecanísticos como el Model V/WHAM (Tipping, 1994) y Nica – Donnan. Una descripción completa y detallada del programa puede encontrarse en Gustafsson (2001). Brevemente, el SHM utiliza una aproximación de sitios discreta, similar a la utilizada por Tipping (1994), para describir la dependencia de la disociación de los grupos ácidos R – H de los ácidos húmicos (carboxílicos y fenólicos) con el pH, donde R se refiere a la molécula de ácido húmico. En el modelo se definen 8 sitios con diferente carácter ácido, con 8 constantes de disociación, agrupados en dos tipos: tipo A (los cuatro grupos fuertemente ácidos) y tipo B (los restantes). Los grupos tipo A representan grupos ácido carboxílico, mientras que los tipo B representan grupos fenólicos. La proporción de ambos tipos de grupos puede variar dependiendo de la naturaleza de la materia húmica. En el presente trabajo se asumió que para los ácidos fúlvicos la cantidad total de sitios de tipo B fue del 30% de la cantidad de sitios de tipo A, mientras que para los ácidos húmicos, la cantidad de sitios de tipo B fue del 50% (Gustafsson, 2001). Los parámetros característicos de la DOM utilizados fueron los valores medios determinados para nueve grupos de ácidos fúlvicos y húmicos determinados por Gustafsson (2001). Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.1.24. El modelo SHM no predice complejación significativa del ión arseniato en el intervalo de pH estudiado y para las concentraciones utilizadas, mientras que una parte significativa de la DOM forma complejos con otros cationes presentes en el lixiviado, Ca y Mg sobre todo, los cuales llegan a representar más del 20% de la DOM. Las predicciones del modelo SHM no indican complejación directa DOM – As(V), como es de esperar de la carga negativa de ambas moléculas, por tanto, estos resultados sugieren que la complejación DOM – As(V) debe ocurrir probablemente por asociación del As con estos complejos DOM – metal de acuerdo con el mecanismo propuesto por Redman *et al*. (2002). Sin embargo, se requieren más estudios para conocer el grado y tipo de interacción de la DOM con el As(V) en disolución y con el lodo rojo, y los efectos sobre la adsorción de As(V) por el lodo rojo.

En cualquier caso, desde un punto de vista aplicado, se ha de destacar que una fracción importante del As(V) añadido fue retenido por el lodo rojo y retirado

efectivamente del lixiviado para gran parte del intervalo de pH estudiado, especialmente en el intervalo de pH 4 – 8, para el cual los porcentajes de retención oscilaron entre el 80 y el 93 % del As(V) inicial, para la concentración de As(V) más baja (~0,02 mM), y entre el 45 y el 88% para la concentración de As(V) más alta (~0,2 mM). Incluso a pH moderadamente alcalino (pH 9 – 10), el porcentaje de retención fue del 30 – 40% del As(V) añadido. Únicamente en sistemas fuertemente alcalinos (pH >12), el lodo rojo resultó ineficaz para la retención de As(V).

Tabla 4.1.22 – Porcentaje de As(V) retenido (% del As inicial añadido) por el lodo rojo en función del pH del lixiviado RSU.

C_0 = 0,02 mM As(V)		C_0 = 0,2 mM As(V)	
pH	% retención	pH	% retención
4,2	80,3	4,0	65,4
4,7	84,3	4,3	45,1
5,1	90,0	4,8	67,8
5,8	91,3	5,2	88,2
6,4	92,9	5,9	84,6
7,0	78,9	6,5	70,8
8,4	34,2	7,0	63,0
9,1	45,5	8,4	40,9
10,2	30,8	9,4	38,4
12,5	2,7	12,44	0,1

Tabla 4.1.23 – Especiación de As(V) en lixiviado RSU en función del pH (intervalo de pH 3,5 – 12,5) calculada mediante el programa MINTEQA2. Los índices de saturación (*SI*) calculados para las especies minerales de As(V) también se incluyen

pH	*Especies* (%)				*SI*		
	H_3AsO_4	$H_2AsO_4^-$	$HAsO_4^{2-}$	AsO_4^{3-}	$Ca_3(AsO_4)_2$ $4H_2O$	$Cu_3(AsO_4)_2$ $2H_2O$	As_2O_5
3,5	33,898	96,032	0,073	-	-22,010	-14,093	
4,5	0,401	98,845	0,753	-	-17,984	-10,087	-33,295
5,5	0,038	92,884	7,078	-	-14,039	-6,326	-29,349
6,5	-	56,745	43,251	-	-10,472	-3,850	-25,777
7,5	-	11,603	88,365	0,032	-7,858	-3,690	-23,155
8,5	-	1,305	98,342	0,353	-5,771	-4,368	-21,050
9,5	-	0,135	96,688	3,177	-3,818	-4,641	-19,004
10,5	-	0,011	76,782	23,206	-2,172	-7,718	-17,146
11,5	-	-	25,133	74,866	-1,274	-14,801	-16,106
12,5	-	-	3,052	96,948	-1,511	-24,034	-15,982

Tabla 4.1.24. - Especiación y complejación con DOM de As y otros cationes metálicos en lixiviado de vertedero RSU en función del pH calculada mediante el modelo SHM.

Componente	Especie	%									
		pH 3,5	pH 4,5	pH 5,5	pH 6,5	pH 7,5	pH 8,5	pH 9,5	pH 10,5	pH 11,5	pH 12,5
AsO4-3	H3AsO4	4,116	0,425	0,04							
	HAsO4-2	0,064	0,66	6,236	39,916	86,9	98,233	97,085	77,999	26,023	3,124
	H2AsO4-	95,82	98,914	93,724	60,08	13,075	1,482	0,148	0,012		
	AsO4-3					0,025	0,285	2,767	21,989	73,976	96,876
FA-dum	FA-dum(aq)	45,339	39,442	35,118	32,752	32,259	32,569	33,736	34,167	33,743	33,961
	/FA-NH4+1G(aq)	6,866	7,712	8,453	8,897	8,913	8,056	4,057	0,692	0,076	
	/FA-Ni+2G(aq)	0,014	0,016	0,017	0,018	0,017	0,011				
	/FA-H+1G(aq)	0,25	0,028								
	/FA-Na+1G(aq)	30,222	33,945	37,206	39,189	39,726	40,443	43,024	45,64	46,569	46,517
	/FA-Ca+2G(aq)	4,482	4,451	3,415	2,522	2,246	1,787	1,026	0,477	0,213	0,142
	/FA-Fe+2G(aq)	0,24	0,267	0,292	0,297	0,284	0,278	0,224			
	/FA-K+1G(aq)	12,585	14,135	15,494	16,323	16,552	16,853	17,928	19,016	19,398	19,372
/PSId(6)	/FACa+(aq)	95,976	99,271	99,756	99,843	99,908	100,014	100,1	100,248	100,543	100,921
	/FA2Cu(aq)	3,588	0,677	0,225	0,148	0,101	0,032				
	/FACu+(aq)	0,347									
	/FACd+(aq)	0,089	0,044	0,018							
	/FA2Cd(aq)							0,018	0,041	0,087	0,049
/HFA	/HFA(aq)	66,626	51,326	36	25,675	21,757	15,33	6,595	1,5	0,231	0,028
	/FA-(aq)	33,184	47,702	61,113	70,087	73,351	77,688	83,172	87,275	89,753	90,96
	/FACa+(aq)	0,165	0,945	2,855	4,139	4,181	3,247	1,683	0,742	0,344	0,225
	/FA2Cu(aq)	0,025	0,026	0,026	0,025	0,017					
	/FA2Ca(aq)				0,072	0,684	3,708	8,522	10,456	9,644	8,76
	/FA2CuOH-(aq)						0,022	0,025	0,026	0,026	0,026
I		0,0696	0,0687	0,0677	0,0672	0,0674	0,0665	0,0636	0,0617	0,0631	0,0803
dQ		15,4	13,4	11,7	10,4	9,7	8,2	3,8	0,1	3,3	21,8

I = fuerza iónica calculada; dQ = diferencia de carga calculada

FA-M^{+}G = catión metálico en la fase gel de la DOM; PSId(6) = componente electrostático en el plano *d* (distancia de mayor aproximación de los contraiones); FAM^{+} = catión metálico adsorbido en la DOM.

4.1.2.4. Efecto de la dosis de lodo rojo.

El efecto de la dosis de adsorbente en la retención de As(V) fue estudiada utilizando dosis de lodo rojo comprendidas entre 5 y 200 g/l y los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.1.39. El porcentaje de retención de As(V) aumentó con el incremento de la dosis de lodo rojo. El porcentaje de As(V) retenido por el lodo rojo fue determinado a partir del cociente de la concentración de As(V) en disolución y en el sólido utilizando la ecuación:

$$\%As(V)\ retenido = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \qquad [4.1.45]$$

Donde C_0 y C_e son la concentración inicial y de equilibrio de As (V), respectivamente.

La concentración de equilibrio de As en el lixiviado disminuyó progresivamente de 4,95 (66 μM) a 0,77 (10 μM) mg/l, a medida que la dosis de lodo rojo aumentó de 5 a 200 g/l; sin embargo, la reducción en la concentración fue rápida para dosis bajas de adsorbente y más pequeña a dosis por encima de 20 g/l. El aumento de la dosis de lodo rojo por encima de los 20 g/l solo supuso un aumento en el porcentaje de retención de ~10%. Esto es coherente con el hecho esperado de que dosis de adsorbente más altas se corresponderán con valores de q_e (cantidad de As retenido por unidad de peso de adsorbente, mmol/kg) más bajas y este comportamiento supone que la adsorción depende de la disponibilidad de sitios de enlace en el lodo rojo (Genç-Fuhrman *et al*., 2004).

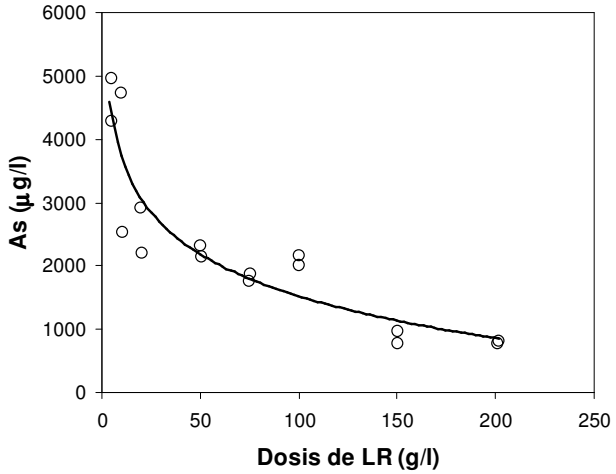


Figura 4.1.39 – Efecto de la dosis de lodo rojo en la retirada de As en lixiviado de vertedero de RSU. Tiempo de reacción = 24 horas.

Aunque el lodo rojo retiró efectivamente de la disolución gran parte (>90%) del As(V) presente inicialmente (~11 mg/l), la concentración final alcanzada utilizando la dosis de lodo rojo más alta (200 g/l) fue muy superior (~800 µg/l) al estándar establecido por la OMS (10 µg/l As) para agua potable. En un estudio previo, Altundoğan *et al*. (2000) mostraron que una dosis aproximada de lodo rojo de 100 g/l es suficiente para obtener una concentración final de As por debajo del límite OMS para disoluciones puras a pH 3,5 y para una concentración inicial de As(V) de 10 mg/l, a pesar de que el lodo rojo utilizado por estos autores presentó una capacidad máxima de adsorción inferior al lodo rojo utilizado en el presente estudio (Q_{max} = 6,9 y 44 mmol/kg, respectivamente). Esto sugiere que el lixiviado reduce significativamente la capacidad de adsorción del lodo rojo. Con los datos obtenidos, la siguiente expresión empírica puede ser utilizada para estimar la dosis de lodo rojo necesaria para disminuir la concentración de As (V) a un determinado valor.

$$C_e\ (\mu g/l) = -954{,}3 \ln X\ (g/l) + 5917{,}1 \qquad R^2 = 0{,}839 \qquad [4.1.46]$$

Según esta expresión, la dosis de lodo rojo requerida para reducir la concentración de As en el lixiviado <10 µg/l es de 487 g/l a pH 8,5 (pH de los sistemas lodo rojo – lixiviado RSU).

4.1.2.5. Isoterma de adsorción.

La isoterma obtenida para la retención de As(V) por lodo rojo en lixiviado de vertedero se muestra en la figura 4.1.40a. La isoterma obtenida fue del tipo *S*1 (forma sigmoidea) de la clasificación de Giles *et al*. (1974). Las isotermas de clase S pueden originarse por dos causas. En primer lugar, fuerzas atractivas soluto – soluto en la superficie pueden provocar adsorción cooperativa, lo que resulta en la forma S (Giles *et al*., 1974). En segundo lugar, y más probable en el presente estudio, la adsorción de un soluto puede ser inhibida por una reacción de competición en el seno de la disolución, como una reacción de complejación con un ligando (Hinz, 2001). En la mayor parte de los casos, incluido éste, se mide la concentración total de soluto (arsénico) y no la actividad de las diferentes especies. La isoterma, por tanto, describe la cantidad total de As en disolución *versus* la cantidad de As adsorbida en la fase sólida (lodo rojo). Las isotermas de clase *S* son menos frecuentes. Scheidegger *et al*. (1994) observaron una isoterma de este tipo para la interacción de H^+ con las superficies de los óxidos. Sposito (1984) observó este tipo de isoterma para la adsorción de Cu por arcilla, atribuyéndolo

al efecto de ligando y por lo tanto, consecuencia de un efecto multicomponente. Majone *et al*. (1993) observaron este tipo de isoterma para la adsorción de Pb por arcillas en lixiviado de vertedero. La adsorción de azul de metileno por cristobalita fue descrita también por una isoterma de clase *S* (Bürgisser, 1994) y la adsorción de surfactantes sigue también isotermas de forma sigmoidea (Rea y Parks, 1990).

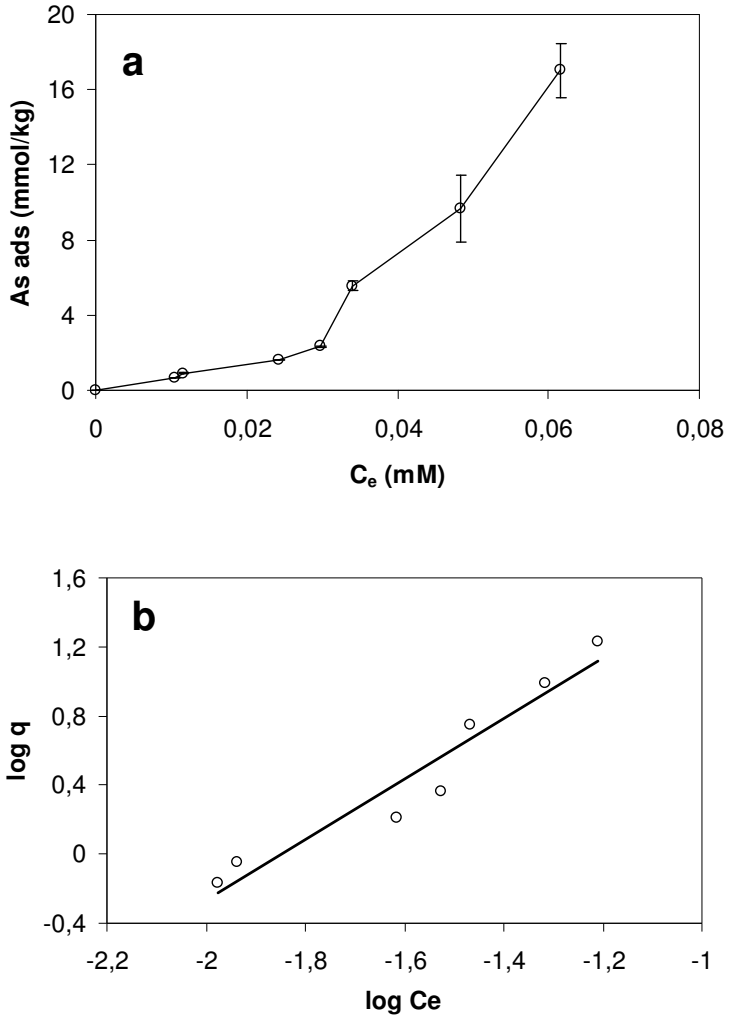


Figura 4.1.40 – (a) Isoterma de adsorción de As(V) sobre lodo rojo en lixiviado de vertedero de RSU y (b) Ecuación de Freundlich (representación logarítmica) para la isoterma mostrada en (a). Relación lodo rojo:lixiviado 1:50. pH ~9. t = 24 h. Tª = 20 ± 2 ºC.

Las isotermas de clase *S* pueden describirse utilizando la ecuación de Freundlich con un exponente mayor que 1 (Hinz, 2001). En la figura 4.1.40b se muestra la isoterma de Freundlich en forma lineal obtenida para el sistema lodo rojo/lixiviado + As(V). La ecuación de Freundlich describió adecuadamente el proceso, de acuerdo con el R^2

obtenido (R^2 = 0,932). La ecuación de Langmuir, como es previsible, no describió adecuadamente los datos experimentales. Los valores de la constante de Freundlich K_f y del exponente 1/n fueron 1722 y 1,7487, respectivamente. El valor del exponente 1/n fue >1, de acuerdo con Hinz (2001). La isoterma obtenida sugiere, por tanto, la existencia de procesos competitivos en el lixiviado, como complejación del As(V) con la DOM, pero probablemente también procesos de adsorción competitiva lodo rojo – DOM y adsorción de As en los coloides del lixiviado RSU (Baumann *et al*., 2006).

4.2. Retención de mercurio (II).

La retención de mercurio (II) por el lodo rojo fue evaluada siguiendo un protocolo similar al utilizado para estudiar la retención de arsénico (V). Las propiedades y composición del lodo rojo sugieren que el lodo rojo puede ser un candidato adecuado para la retención de Hg(II) en sistemas acuosos y que su capacidad de retención de este metal puede ser mucho mayor que la de las arcillas naturales frecuentemente utilizadas (principalmente montmorillonita) en sistemas de impermeabilización de unidades de contención de residuos. El Hg es un metal extremadamente tóxico, incluso a muy bajas concentraciones. Las propiedades físico–químicas y toxicológicas de este elemento, así como su comportamiento en disolución acuosa y de adsorción han sido descritas anteriormente y no serán repetidas aquí. Los objetivos de este estudio son:

(1) Investigar la efectividad del lodo rojo para retener mercurio en disoluciones acuosas.
(2) Examinar los efectos de diversos parámetros en el proceso: tiempo de contacto (cinética de adsorción), pH, fuerza iónica, concentración de Hg(II), efecto de ligandos inorgánicos y orgánicos, entre otros.
(3) Evaluar la liberación del Hg(II) retenido por el lodo rojo (desorción de Hg).
(4) Evaluar la efectividad de retención de Hg(II) en sistemas complejos (lixiviado de vertedero RSU).
(5) Examinar la aplicabilidad de modelos cinéticos e isotermas conocidos.

4.2.1. Retención de Hg(II) en sistemas acuosos simples.

4.2.1.1. Adsorción de Hg(II).

4.2.1.1.1. Cinética de adsorción de Hg(II).

La cinética de adsorción de Hg(II) por lodo rojo fue estudiada para tres concentraciones iniciales de Hg(II): 0,5 (0,1), 5 (1) y 50 (10) μM (mg/l) y para un período de reacción de 0 – 24 horas. Los estudios cinéticos fueron realizados al pH de equilibrio del lodo rojo con la disolución (pH ~9), sin adición de ácido o de base, para evitar la disolución del adsorbente. Como electrolito de fondo se utilizó una disolución de $NaNO_3$, en vez de NaCl, ya que el Hg forma complejos estables en disolución con el ión cloruro (Schuster, 1991).

Los resultados obtenidos para la retención de Hg(II) en función del tiempo de contacto se muestran en la figura 4.2.1. La adsorción de Hg(II) por el lodo rojo fue un

proceso muy rápido. Para una concentración inicial 0,5 µM Hg(II), el 97,5% del proceso completo ocurrió en los primeros 15 minutos de reacción, y el porcentaje de adsorción para este período alcanzó el 96,6%. Transcurridos 60 minutos de reacción, el porcentaje adsorbido fue del 97,8%, lo que supone el 99% del proceso completo. A tiempos por encima de este período no se observó aumento significativo de la adsorción para esta concentración inicial. Por otra parte, el lodo rojo (a una dosis de 20 mg/l) redujo la concentración de Hg(II) en disolución desde su valor inicial de 100 µg/l (0,5 µM) a <3 µg/l tras 60 minutos de contacto.

Para una concentración inicial de 5 µM Hg(II), ~99% del proceso completo ocurrió en los primeros 15 minutos de reacción y el porcentaje de Hg(II) adsorbido en este período fue del 98,9%. Tras 60 minutos de contacto lodo rojo – Hg(II), el porcentaje de Hg(II) adsorbido aumentó hasta el 99,5%, completándose en este período el 99,5% del proceso. Por encima de este período no se observó un aumento significativo de la adsorción. El lodo rojo redujo la concentración de Hg(II) en disolución desde su valor inicial de 1000 µg/l (5 µM) a ~11 µg/l tras 15 minutos y a ~5 µg/l tras 60 minutos de contacto.

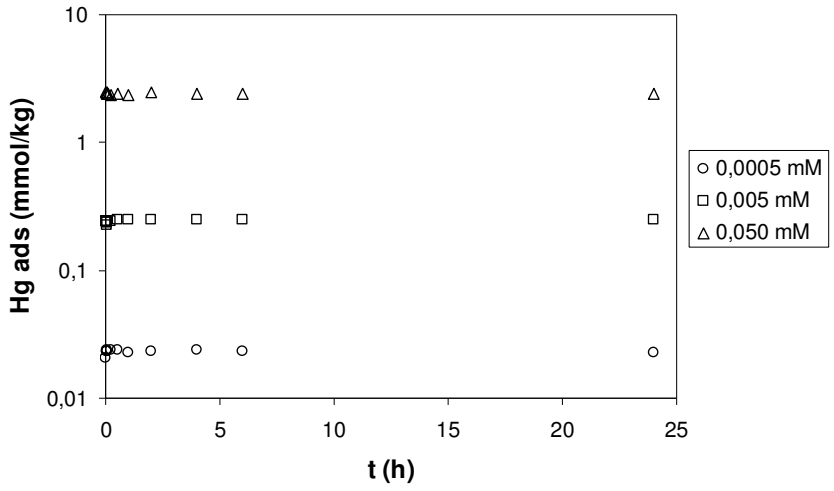


Figura 4.2.1 – Cinética de retención de Hg(II) sobre lodo rojo (gráfica semilogarítmica) en función de la concentración inicial de Hg(II). Densidad de la suspensión = 20 g/l. *I* = 0,01M $NaNO_3$. pH ~9. T^a = 20 ± 2 ºC.

Para una concentración inicial de Hg(II) diez veces mayor (50 µM), el 93,7% del proceso completo ocurrió en los primeros 15 minutos, con un porcentaje de retención para este período próximo al 100% (99,7%). Tras 60 minutos de reacción, el porcentaje

de Hg(II) retenido fue del 99,8% (equivalente al 95,4% del proceso completo). Por encima de este período no se observó variación de la retención de Hg(II) por el lodo rojo. En términos de concentración, el lodo rojo redujo la concentración de Hg(II) en disolución desde su valor inicial de ~10 mg/l (50 μM) hasta ~30 μg/l tras 15 minutos de contacto.

Los resultados obtenidos muestran la elevada velocidad de reacción para la interacción Hg(II) – lodo rojo, lo que sugiere una elevada afinidad del adsorbente por este metal, y reflejan el hecho de que la adsorción es un fenómeno superficial y que las superficies del lodo rojo son fácilmente accesibles para los iones de Hg(II) en disolución. De acuerdo con el criterio de USEPA (1992), que sugiere una variación del ±5% para el establecimiento del tiempo de equilibrio para la evaluación de la retención de contaminantes por sólidos utilizando procedimientos de tipo *batch*, un período de contacto lodo rojo – Hg(II) de 60 minutos es un período más que suficiente para alcanzar unas condiciones de seudo – equilibrio (se emplea el término *seudo – equilibrio* y no *equilibrio* puesto que, como se ha explicado anteriormente, para los metales, una reacción de adsorción inicial puede ir sucedida de procesos de difusión en los poros del adsorbente, lo que hace que la reacción pueda continuar durante largos períodos, de semanas o incluso meses (Yin *et al*., 1997; Eick *et al*., 2001)).

Un aspecto que cabe comentar es que se observó una relación proporcional entre la cantidad de Hg(II) adsorbida por el lodo rojo y la concentración inicial de Hg(II). Así, al aumentar la concentración inicial de Hg(II) de 0,5 a 5 μM (10 veces), la cantidad de Hg(II) adsorbida aumentó también ~10 veces, y este mismo aumento fue observado al pasar de una concentración inicial de Hg(II) de 5 a 50 μM. Esta relación es evidencia de una elevada afinidad del adsorbente por el adsorbato.

El comportamiento cinético observado en este estudio para la adsorción de Hg(II) por lodo rojo se muestra de acuerdo con el comportamiento cinético observado para la adsorción de Hg(II) en diferentes adsorbentes. Así, Feng *et al*. (2004) observaron un tiempo de equilibrio de 10 minutos para la adsorción de Hg(II) por cenizas de cáscaras de arroz. Yardim *et al*. (2003) observaron un tiempo de equilibrio inferior a 1 hora para la adsorción de Hg(II) por carbón activo. Arias *et al*. (2004) no observaron aumento de la adsorción de Hg(II) por complejos ácido húmico – caolinita para tiempos de reacción por encima de 1 hora. Por el contrario, la adsorción de Hg(II) por lodo rojo resultó ser más rápida y mayor en magnitud que la adsorción de Hg(II) por bentonita

sódica observada por Viravaghan y Kapoor (1994), quienes determinaron un período de equilibrio de 4 horas y un porcentaje de adsorción tras este período de tan solo el 18%.

Puesto que la interacción del Hg(II) con el lodo rojo ocurre muy rápidamente, teniendo lugar gran parte del proceso en los primeros minutos de contacto, fue llevado a cabo un experimento cinético de adsorción para el período inicial de la reacción con tiempos de contacto entre ~1 y 5 minutos y para las mismas concentraciones de Hg(II). El procedimiento utilizado fue el mismo que el utilizado para estudiar la cinética rápida de adsorción de As(V). Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.2.2. En el primer minuto de contacto fueron adsorbidos el 97,0, 99,3 y 99,7% del Hg(II) añadido, para una concentración inicial de 0,5, 5 y 50 μM, respectivamente. Tras este primer minuto de contacto, no se observó aumento en la cantidad de Hg(II) adsorbida, lo que muestra la extrema rapidez de la adsorción del Hg(II) en las superficies del lodo rojo y el alto grado de afinidad de éstas por el metal en disolución. La cantidad de Hg(II) adsorbida también experimentó un aumento proporcional constante (de ~10) con el aumento en la concentración de Hg(II) añadida. A la vista del comportamiento observado, se puede concluir que un tiempo de reacción del orden de minutos es un período suficiente para que la gran mayoría del Hg(II) se adsorba sobre el lodo rojo.

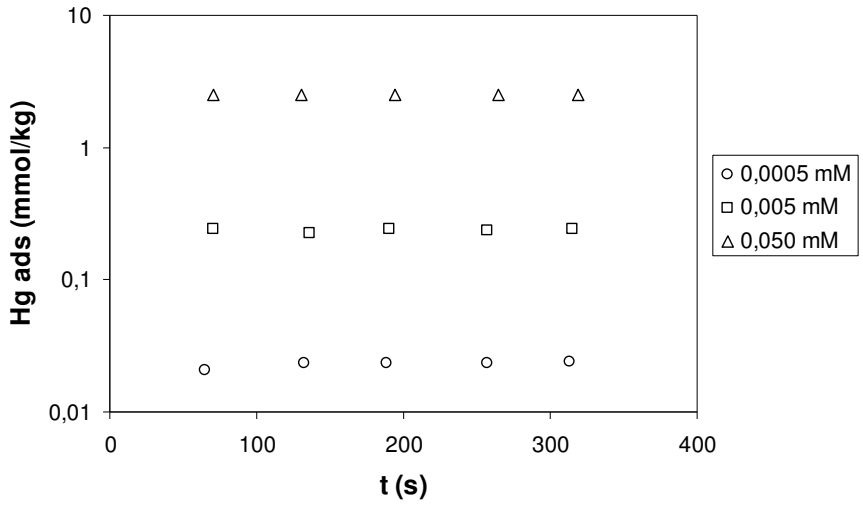


Figura 4.2.2 – Cinética de retención de Hg(II) sobre lodo rojo (gráfica semilogarítmica) para el período 0 – 5 minutos en función de la concentración inicial de Hg(II). Densidad de la suspensión = 20 g/l. *I* = 0,01M $NaNO_3$. pH ~9. Tª = 20 ± 2 ºC.

Modelización de la cinética de adsorción de Hg(II) por lodo rojo.

Diversos modelos cinéticos han sido utilizados para describir la cinética de adsorción de Hg(II) por diferentes adsorbentes (ecuación de primer orden, ecuación de Lagergren, ecuación de seudo –segundo orden, ecuación de Elovich, entre otros) (Singh et *al*., 1996; Chiron *et al*., 2003; Yardim *et al*., 2003). En este estudio se ha evaluado la aplicación de diversos modelos cinéticos, propuestos en la literatura para describir la cinética de adsorción de Hg(II), al sistema lodo rojo – Hg(II): la ecuación de primer orden de Levenspiel (Levenspiel, 1974; Viraraghavan y Kapoor, 1994) (ecuación 4.2.1); la ecuación de seudo – primer orden de Lagergren (ecuación 4.2.2) (Lagergren, 1898; Ho y McKay, 1999), la ecuación de seudo –segundo orden de Ho (ecuación 4.2.3) (Ho y McKay, 2000), la ecuación de Elovich (ecuación 4.2.4.) (Sparks, 1989), el modelo de difusión intrapartícula (ecuación 4.2.5.) (Weber y Morris, 1963), la ecuación de Bangham (ecuación 4.2.6) (Bei, 1983; Feng *et al*., 2004) y la ecuación de Avrami (ecuación 4.2.7) (Cestari *et al*., 2004).

$$-\ln (C_t/C_0) = kt \qquad [4.2.1]$$

$$\log (q_e - q_t) = \log (q_e) - (k_1/2.303)\, t \qquad [4.2.2]$$

$$dq_t/dt = k_2 (q_e - q_t)^2 \qquad [4.2.3]$$

$$q_t = (1/\alpha) \ln (a\alpha t) \qquad [4.2.4]$$

$$K_{id} = q_t / t^{0,5} \qquad [4.2.5]$$

$$q_t = K_{ip}\, t^{1/m} \qquad [4.2.6]$$

$$\alpha = 1 - \exp [-(k_{Av} t)]^n \qquad [4.2.7]$$

Donde, en la ecuación 4.2.1, C_t es la concentración de Hg a tiempo t (μM), C_0 es la concentración inicial de Hg (μM) y k es la constante de velocidad de reacción (h^{-1}). En la ecuación 4.2.2, q_e es la cantidad de Hg adsorbida en el equilibrio (mmol/kg), q_t es la cantidad de Hg adsorbida a tiempo t y k_1 es la constante de velocidad de adsorción de seudo – primer orden (h^{-1}). En la ecuación 4.2.3, q_e y q_t representan lo mismo que en la ecuación 4.2.2 y k_2 es la constante de velocidad de seudo – segundo orden (kg $mol^{-1}h^{-1}$). En la ecuación 4.2.4., q_t es la cantidad de Hg adsorbida a tiempo t, y α y a son constantes. En la ecuación 4.2.5, q_t es la cantidad de Hg retenido por unidad de masa de lodo rojo a tiempo t y K_{id} representa la velocidad de retención (mmol $kg^{-1}h^{-1/2}$). En la ecuación 4.2.6., q_t es la cantidad de Hg adsorbida a tiempo t y K_r es la constante de velocidad de adsorción, $1/m$ es una constante. En la ecuación 4.2.7., α es la fracción de

adsorción a tiempo t, k_{Av} es la constante cinética de Avrami, y n es una constante relacionada con el mecanismo de adsorción.

El fundamento teórico y el tratamiento matemático de las expresiones cinéticas han sido explicados anteriormente, excepto para las expresiones 4.2.1, 4.2.6 y 4.2.7. Brevemente, la expresión 4.2.1 es una expresión empírica de primer orden, por lo tanto la constante k obtenida mediante esta expresión es un parámetro empírico. Esta expresión ha sido utilizada para describir la cinética de adsorción de Hg(II) por bentonita (Viraraghavan y Kapoor, 1994). La ecuación cinética de Bangham (ecuación 4.2.6) es una expresión empírica que en su forma diferencial presenta la forma:

$$dq/dt = q_t/(mt) \qquad [4.2.8]$$

Integrando, se obtiene la expresión 4.2.6. La estimación de las constantes de esta ecuación es posible por transformación simple logarítmica, para obtener la ecuación:

$$\log q_t = \log K_r + (1/m) \log t \qquad [4.2.9]$$

La aplicabilidad de la ecuación de Bangham para el sistema considerado se basa en la linealidad de la recta log q_t frente al log t. Las constantes K_r y m pueden determinarse a partir del intercepto y de la pendiente de la recta, respectivamente. La ecuación de Bangham ha sido utilizada para describir la cinética de adsorción de Pb(II) y de Hg(II) por residuos agrícolas de arroz (Feng *et al*., 2004).

La función exponencial de Avrami (ecuación 4.2.7) es una ecuación cinética resultante de la adaptación de la modelización de la cinética de descomposición térmica (Cestari *et al*., 2004). Las constantes de la ecuación pueden ser calculadas fácilmente por linealización de la ecuación 4.2.7, para obtener la expresión:

$$\ln (-\ln(1 - \alpha)) = n \ln k_{Av} + n \ln t \qquad [4.2.10]$$

Una representación gráfica del ln (– ln(1 – α)) *versus* ln t debe ser lineal con pendiente n. La constante de velocidad k_{Av} puede obtenerse del intercepto de la recta. La ecuación de Avrami ha sido utilizada y validada recientemente para describir la adsorción de Hg(II) en membranas en sílice - difeniltiocarbazona (Cestari *et al*., 2004).

Los parámetros, las constantes de velocidad obtenidas de las diferentes expresiones cinéticas y los correspondientes coeficientes de correlación se muestran en la tabla 4.2.1. Únicamente para el modelo de seudo –segundo orden, y en menor medida, para los modelos de Lagergren y de Avrami, se observó un buen ajuste a los datos experimentales. Yardim *et al*. (2003) observaron una buena descripción de la cinética de adsorción de Hg(II) en carbón activo por la ecuación de seudo – primer orden de Lagergren. Estos autores observaron una disminución de la constante de velocidad con el aumento de la concentración inicial de Hg(II), que atribuyeron a la saturación progresiva de los sitios de adsorción disponibles. La constante de velocidad de seudo – primer orden obtenida para la adsorción de Hg por lodo rojo (Tabla 4.2.1) experimentó una disminución con el aumento en la concentración inicial de Hg(II). Sin embargo, aunque se observó una buena linealidad de las rectas log ($q_e - q_t$) *versus t* del modelo de seudo–primer orden de Lagergren, los valores teóricos de q_t calculados por sustitución de los valores correspondientes de los parámetros determinados en la ecuación 4.2.2 no presentaron un buen ajuste en relación a los valores de q_t experimentales, un comportamiento observado también en otros estudios de adsorción (Cestari *et al*., 2004). Cuando la adsorción no sigue una cinética de seudo – primer orden como la indicada por la ecuación 4.2.2 generalmente se observan dos diferencias importantes: (i) k_1 ($q_e - q_t$) no representa en número de sitios disponibles, y (ii) el ln q_e no es igual al intercepto de la gráfica ln ($q_e - q_t$) frente al t. En estos casos, se debe asumir una cinética de adsorción de seudo –segundo orden (Gupta y Bhattacharyya, 2005). Los valores de q_t calculados mediante la ecuación de Lagergren difieren en gran medida de los valores determinados experimentalmente. Al considerar la ecuación de seudo – segundo orden, se observó que el ajuste de esta ecuación a los datos experimentales fue excelente ($R^2 > 0{,}99$) y los valores de q_t estimados mediante esta ecuación fueron muy próximos a los valores determinados experimentalmente (Figura 4.2.3). Esto sugiere que la adsorción de Hg(II) por lodo rojo sigue una cinética de seudo–segundo orden y que el mecanismo implicado en el proceso de retención es la quimisorción, mecanismo subyacente a la ecuación de seudo –segundo orden (Ho y McKay, 2000).

El efecto de la difusión en los poros en el proceso de adsorción fue estudiado mediante la representación gráfica de q_t vs $t^{0,5}$. Las gráficas no fueron lineales, indicando que la difusión de poro o intrapartícula no es el factor que controla la cinética de adsorción de Hg(II) por el lodo rojo.

La ecuación de Avrami describió moderadamente bien el proceso de adsorción. Los valores obtenidos de la constante cinética K_{Av} y de la constante n de la ecuación de Avrami fueron del mismo orden a los obtenidos para la adsorción de Hg(II) en sílice modificado por Cestari *et al*. (2004).

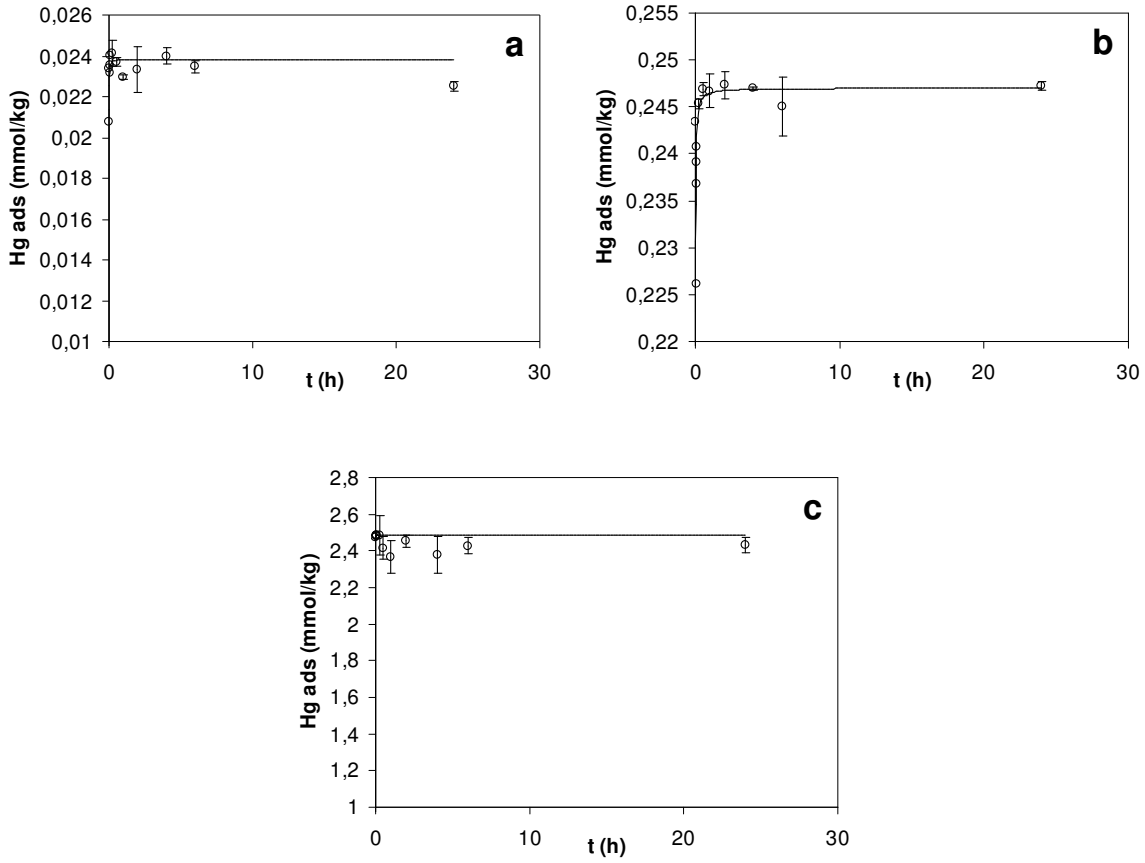


Figura 4.2.3 – Descripción de la cinética de adsorción de Hg(II) sobre lodo rojo por la ecuación de seudo – segundo orden de Ho y McKay (ecuación 4.2.3) (Ho y McKay, 2000) en función de la concentración inicial de Hg(II). (a) Hg_0 = 0,5 µM, (b) Hg_0 = 5 µM, (c) Hg_0 = 50 µM. Las barras de error representan la desviación estándar de tres réplicas.

Tabla 4.2.1 – Valores de los parámetros de las ecuaciones cinéticas ensayadas para describir la cinética de adsorción de Hg(II) por lodo rojo en función de la concentración inicial de Hg(II). Los valores de R^2 obtenidos para las diferentes ecuaciones también se incluyen.

Ecuación	Gráfica	C_0	Parámetros				
Levenspiel	ln (C_a/C_0) vs t		k				R^2
		0,5	0,0860				0,5204
		5	0,1518				0,6556
		50	0,0024				0,0024
Lagergren	log ($q_e - q_t$) vs log t		k_1 (h^{-1})	q_e (mmol/kg)			R^2
		0,5	43,754	0,0058			0,9848
		5	40,003	0,0405			0,8398
		50	37,375	0,0285			0,9890
Ho y McKay	t/q_t vs t		k_2 (kg $mol^{-1}h^{-1}$) ($\times 10^3$)	q_e (mmol/kg)	h	$t_{1/2}$ (h) ($\times 10^{-3}$)	R^2
		0,5	36,13	0,0238	20,5	1,16	0,9998
		5	1,91	0,2470	116,3	2,12	0,9998
		50	5,39	2,4869	33335	7,46	1
Elovich	q_t vs ln t		α				R^2
		0,5	3333				0,6032
		5	125				0,7663
		50	208				0,6635
Weber y Morris	q_t vs $t^{1/2}$		K_{ip}				R^2
		0,5	3×10^{-5}				0,0021
		5	0,0023				0,251
		50	0,0045				0,0045
Bangham	log q_t vs log t		K_r (mmol/kg $h^{1/m}$)	$1/m$			R^2
		0,5	0,0267	0,0514			0,6759
		5	0,2587	0,0336			0,6323
		50	2,4963	0,0020			0,6543

Tabla 4.2.1 (continuación) – Valores de los parámetros de las ecuaciones cinéticas ensayadas para describir la cinética de adsorción de Hg(II) por lodo rojo en función de la concentración inicial de Hg(II). Los valores de R^2 obtenidos para las diferentes ecuaciones también se incluyen.

Ecuación	Gráfica	C_0	Parámetros		
Avrami	ln (– ln(1 – α)) vs ln *t*		K_{Av}	n	R^2
		0,5	106,6	0,7909	0,9095
		5	704,2	0,3055	0,8044
		50	1579,2	0,4560	0,9465

4.2.1.1.2. Efecto del pH.

La adsorción de Hg(II) por lodo rojo en función del pH se muestra en la figura 4.2.4. Las cantidades adsorbidas de Hg(II) en el lodo rojo fueron de 0,20 a 0,23 y de 2,25 a 2,47 mmol/kg, en el intervalo de pH experimental de ~3,5 – 12, y para una concentración inicial de Hg(II) de 5 y 50 μM, respectivamente. La normalización de estos valores en relación a la superficie específica del lodo rojo (23,7 m^2/g) da lugar a ocupaciones superficiales de 0,0086 – 0,0098 y 0,095 – 0,104 $\mu mol/m^2$ para el mismo intervalo de pH y concentraciones iniciales de Hg(II).

La adsorción de Hg(II) por lodo rojo mostró poca variación en el intervalo de pH estudiado (~3,5 – 12). Para una concentración inicial de Hg(II) de 50 μM, aunque las variaciones fueron pequeñas, el pH de máxima adsorción (pH_{max}) fue observado a pH ~6,7, donde el porcentaje de Hg(II) adsorbido fue del 99,8% (2,48 mmol/kg), si bien en todo el intervalo de pH estudiado la adsorción fue superior al 93%. La concentración de Hg en disolución se redujo desde un valor inicial de 10 mg/l a un valor de ~0,020 mg/l tras la interacción con el lodo rojo.

Para una concentración inicial de Hg(II) de 5 μM la adsorción mostró también poca dependencia del pH en el intervalo de pH estudiado, con una cantidad adsorbida de ~0,2 mmol/kg en el intervalo de pH 3,5 – 12. La adsorción experimentó una ligera disminución a pH <5, con una adsorción mínima del 82% a pH ~4.

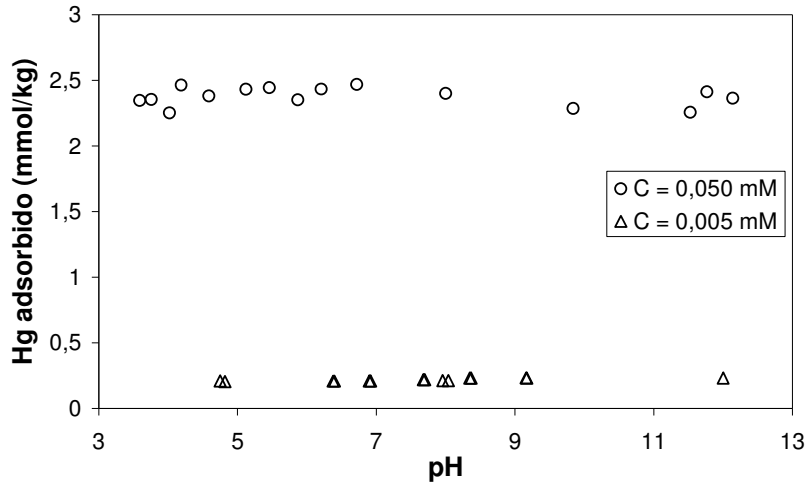


Figura 4.2.4 – Efecto del pH en la retención de Hg(II) por lodo rojo en función de la concentración inicial de Hg(II). Densidad de la suspensión = 20 g/l. *I* = 0,01M $NaNO_3$. T^a = 20 ± 2 ºC.

Explicando la adsorción de Hg(II) en función del pH

Como en el caso de la adsorción de As(V), la curva de adsorción obtenida en función del pH puede explicarse atendiendo a tres aspectos principales: (i) la especiación del Hg en disolución acuosa, (ii) las propiedades de carga eléctrica de las superficies del lodo rojo y (iii) la solubilidad de los componentes del lodo rojo en función del pH.

La adsorción de Hg(II) por óxidos difiere de la adsorción de la mayoría de los metales pesados (Barrow y Cox, 1992). Para éstos, la adsorción aumenta rápidamente con el aumento del pH, a partir de un determinado valor de pH, como consecuencia del efecto sinérgico del incremento de la disociación de las moléculas de agua que se encuentran rodeando al metal con coordinación octaédrica y de la disminución del potencial de las superficies con el aumento del pH (es decir, menos positivo, o más negativo), que hacen que los iones cargados positivamente reaccionen favorablemente con las superficies al aumentar el pH. Para la mayor parte de los metales pesados divalentes, el pK_1 de disociación para dar MOH^+ es mayor que 8 (Baes y Mesmer, 1976). El Hg difiere de estos metales pesados en que se disocia a pH más bajo. El valor del pK_1 es 3,4 en disoluciones diluidas y del pK_2 es 2,77 (Baes y Mesmer, 1976). Por tanto, a diferencia de otros metales pesados, por encima de pH 4, la concentración de las especies $HgOH^+$ disminuye con el aumento de pH y se produce un aumento de las especies $Hg(OH)_2$. Así, sería de esperar un aumento de la adsorción hasta un valor máximo a pH 4 ± 1. Por encima de este pH, los efectos de la disminución del potencial de la superficie y de la disminución de la concentración de iones $HgOH^+$ son opuestos, de tal forma que es de esperar pocos efectos del pH en la adsorción. Barrow y Cox (1992) observaron este comportamiento experimentalmente para la adsorción de Hg(II) en goethita. McNaughton y James (1974) estudiaron la adsorción de Hg(II) por SiO_2 y observaron un aumento brusco de la adsorción entre pH 2 y 3, con un máximo de adsorción a pH ~4. Lockwood y Chen (1974) estudiaron la adsorción de Hg(II) por $Fe(OH)_3$ y también observaron un aumento brusco en la retención en el intervalo de pH 3 – 4. Estos estudios concluyeron que las principales especies de Hg(II) adsorbidas fueron las especies $Hg(OH)_2$. Forbes *et al*. (1974) estudiaron la adsorción de Hg(II) por goethita y observaron un máximo de adsorción a pH ~5, correlacionando también la adsorción a la formación de especies $Hg(OH)_2$. Farrah y Pickering (1978) observaron muy poco efecto del pH en la adsorción de Hg(II) por caolinita e ilita en el intervalo de pH alcalino, una observación que concuerda con las observaciones del presente estudio

para lodo rojo. Sarkar *et al*. (1999) observaron un aumento de la adsorción de Hg(II) por gibbsita y cuarzo a pH ácido y un pH_{max} de 4,8 y 4,3, respectivamente. Sarkar *et al.* (2000) observaron un comportamiento similar para la adsorción de Hg(II) por caolinita, con un aumento brusco de la adsorción en el intervalo de pH 3 – 4 y un pH_{max} de 4,4, para disminuir ligeramente a pH > pH_{max}. Kim *et al.* (2004) estudiaron la adsorción de Hg(II) por goethita y γ – alúmina, observando poca variación de la adsorción en el intervalo de pH 4,3 – 7,5, lo que se muestra de acuerdo con el comportamiento observado para el lodo rojo. Por tanto, todos estudios coinciden en describir un aumento de la adsorción con el aumento de pH hasta el pH_{max} y una disminución muy ligera de la adsorción a valores de pH por encima de este pH_{max}. El intervalo de pH de los experimentos realizados en el presente estudio está por encima del pH para el cual estos estudios describen un aumento brusco de la adsorción, así que la típica curva de retención de Hg(II), con aumento brusco en el intervalo de pH ácido, no fue observada.

La especiación acuosa del Hg(II) en el sistema lodo rojo/0,01 M $NaNO_3$ en función del pH fue calculada utilizando el programa de especiación MINTEQA2 (Allison *et al*., 1991) y los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.2.5.

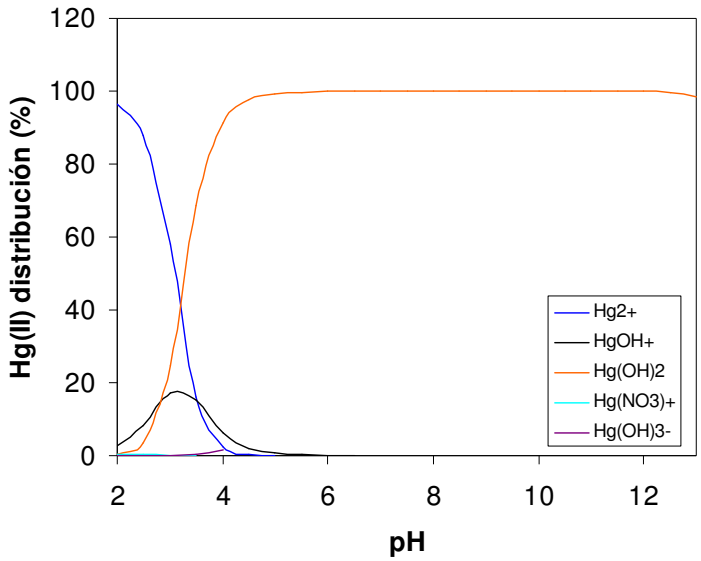


Figura 4.2.5 – Especiación de Hg(II) en disolución acuosa en función del pH calculada para los sistemas lodo rojo/Hg(II) mediante el programa MINTEQ.

A pH <3, el Hg^{2+} es la especie acuosa predominante. A medida que el pH de la disolución aumenta de 2 a 3, el porcentaje de Hg(II) en forma de especies $HgOH^+$ aumenta desde el 2,8% hasta un máximo de ~17%. A pH >3, el porcentaje de especies

$HgOH^+$ disminuye progresivamente (representando el 15,11% a pH 3,5 y el 6,4% a pH 4). A pH >4,5 la concentración de especies $HgOH^+$ no es significante (<1%). Por encima de pH 3,2, la especie de Hg(II) predominante es el $Hg(OH)_2$. A pH 3,5 (pH más bajo experimental) este especie representa el 68,6%, y a pH 4 el porcentaje aumenta hasta el 91%. Por encima de pH 5, el porcentaje de especies $Hg(OH)_2$ experimenta poca variación (>99%), representando el 99,99% de las especies de Hg(II) al pH_{max} de adsorción para el lodo rojo.

En el caso del Hg se ha sugerido que los hidroxocomplejos son las especies activas en el proceso de adsorción (Schuster, 1991). De acuerdo con la figura 4.2.5, en el intervalo de pH experimental (3,5–12) la especie de Hg(II) predominante fue el $Hg(OH)_2$, por lo que se puede concluir que estas especies de Hg(II) fueron las especies adsorbidas predominantemente. Puesto que el porcentaje de estas especies experimenta poca variación en el intervalo de pH estudiado, es lógico pensar que la adsorción de Hg(II) experimentará poca variación en el mismo intervalo de pH. Barrow y Cox (1992) sugirieron que el aumento en la retención de Hg(II) por goethita con el aumento de pH para pH <4 es consecuencia del aumento de la concentración de las especies $HgOH^+$. Estos autores propusieron que la adsorción de Hg(II) ocurre mediante un mecanismo de intercambio de protones, representado por la reacción:

$$\equiv XOH^0 + HgOH^+ = \equiv XOHgOH^0 + H^+$$

Este modelo fue propuesto originalmente por Davies y Leckie (1978) y aplicado con éxito para describir la retención de diversos cationes metálicos adsorbidos específicamente como el Pb^{2+}(Hayes y Leckie, 1987), Cd^{2+} (Cowan *et al*., 1991) y Cu^{2+} y Zn^{2+} (Kooner *et al*., 1995). Sin embargo, la adsorción de Hg(II) por lodo rojo es mínima cuando el porcentaje de $HgOH^+$ es máximo dentro del intervalo de pH estudiado (~15% a pH 3,5). Lo mismo se puede decir para el caso del Hg^{2+}, con un porcentaje máximo a pH 3,5 del ~16%. Por tanto, estas especies parecen desempeñar un papel secundario en la adsorción de Hg(II) por lodo rojo, un comportamiento que coincide con las observaciones de Sarkar *et al*. (1999) para la adsorción de Hg(II) por gibbsita y cuarzo.

La elevada adsorción de Hg(II) por lodo rojo en todo el intervalo de pH estudiado sugiere un mecanismo de complejación de esfera interna. Para una fuerza iónica de 0,01M, el pH_{pzc} del lodo rojo es ~8,3, lo que quiere decir que a pH <8,3 la

carga superficial del lodo rojo será predominantemente positiva, mientras que a pH >8,3, la carga superficial será predominantemente negativa. Por tanto, para pH <4, la adsorción de especies $HgOH^+$ y Hg^{2+}, que entre ambas representan ~30% a pH 3,5, se vería impedida electrostáticamente si la adsorción fuera de tipo coulómbico, ya que a este pH la superficie del lodo rojo presenta carga neta positiva, y por tanto se debería observar una disminución correspondiente del ~30% en la adsorción de Hg(II). Sin embargo, la reducción observada en la adsorción a pH <4 fue muy ligera, de tan solo del 4,9%, lo que sugiere que en el proceso de retención debe estar implicado algún tipo de interacción específica con la superficie.

El lodo rojo experimenta procesos de disolución, sobre todo aluminosilicatos integrantes del DSP, a pH < 5,4, reduciendo el número de sitios superficiales activos para la adsorción. Esta disolución parcial podría contribuir a la disminución en la adsorción a pH ácido, si bien, la disminución observada en la adsorción a pH <4 es muy inferior a la disolución de compuestos de Al en función del pH (Figura 4.1.13), que representa ~30% de los óxidos de Al totales. Puesto que los óxidos de Fe del lodo rojo permanecen prácticamente invariables a estos valores de pH, esto sugiere que los óxidos de Fe (cristalinos en su práctica totalidad) son principalmente los componentes activos del lodo rojo para la retención de Hg(II).

En cuanto al mecanismo de retención, Sarkar *et al*. (2000) han mostrado que el proceso de adsorción de Hg(II) puede ser ilustrado por la reacción:

$$\equiv SOH^0 + Hg(OH)_2 = \equiv SOHg(OH)_2^- + H^+$$

Sarkar *et al*. (1999) han sugerido que la adsorción de Hg(II) en gibbsita podría ser explicada mediante la adsorción de $HgOH^+$ por formación de complejos de esfera externa y la adsorción de $Hg(OH)_2$ por formación de complejos de esfera interna:

$$\equiv SOH^0 + Hg^{2+} + H_2O = \equiv SO^- \text{-} HgOH^+ + 2H^+$$
$$\equiv SOH^0 + Hg^{2+} + 2H_2O = \equiv SOHg(OH)_2^- + 3H^+$$

La concentración de grupos superficiales ≡SOH y $\equiv SOH_2^+$ experimenta una disminución con el aumento del pH, con un aumento concomitante de los grupos superficiales deprotonados ($\equiv SO^-$). Aunque se produce una disminución de los ligandos

intercambiables de la superficie, la concentración de Hg(II) adsorbido es más o menos constante a pH elevado.

Recientemente, Kim *et al*. (2004) estudiaron el mecanismo de adsorción de Hg(II) en (hidr)óxidos de Fe y Al utilizando espectroscopia EXAFS, concluyendo que el modo predominante de adsorción de Hg en esas fases es mediante la formación de complejos de esfera interna mono- o bidentados (es decir, formación de un enlace químico directo entre el Hg(II) y la superficie) (Figura 4.2.6)

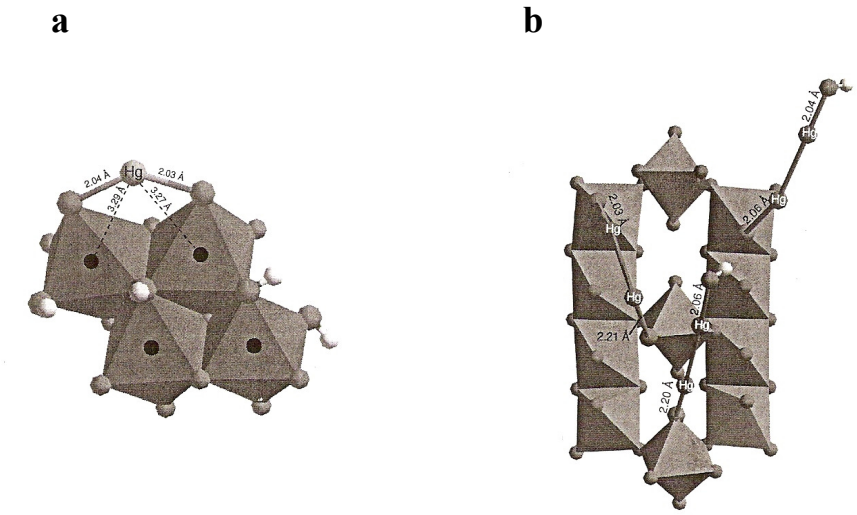


Figura 4.2.6 – Configuraciones de enlace de Hg(II) propuestas sobre (a) goethita, con el Hg(II) adsorbido como un complejo de esfera interna bidentado binuclear, (b) superficie de γ – alúmina, con especies Hg(I) – Hg(I) binucleares adsorbidas como: (1) un complejo monodentado mononuclear (parte superior derecha) , (2) un complejo bidentado binuclear (parte superior izquierda) y (3) un complejo monodentado mononuclear (centro) (reproducido de Kim *et al.*, 2004)

Para el lodo rojo la variación observada en la retención de Hg(II) con el pH fue pequeña, lo que sugiere que la causa principal que gobierna el proceso de adsorción es la especiación del metal en disolución, mientras que las propiedades de carga superficial y el comportamiento de disolución del lodo rojo juegan un papel secundario. Este comportamiento es importante, pues confiere al lodo rojo una gran capacidad de retención de Hg(II) en un gran intervalo de pH, incluso en sistemas ácidos y fuertemente alcalinos, y contrasta con el comportamiento de adsorción observado para el As(V).

Por último, para conocer si la precipitación del Hg(II) contribuye de manera importante al proceso de retención de Hg(II) por lodo rojo, se llevaron a cabo una serie

de experimentos consistentes en la medida de la concentración de Hg en disolución para sistemas idénticos a los utilizados para evaluar la retención en función del pH y que fueron sometidos al mismo tratamiento. No se detectó precipitación de Hg en el intervalo de pH 4 – 12 para una disolución de Hg de concentración 4,45 μM. La concentración de Hg en disolución fue más o menos constante en todo el intervalo de pH y presentó un valor de 4,45 ± 0,21 μM. Este experimento también confirma la ausencia de retención de Hg por los filtros utilizados (Millex – GS de Millipore de 0,22 μm). Para evaluar la posibilidad de coprecipitación del Hg añadido con alguno de los componentes del lodo rojo, se realizó un experimento consistente en la adición de Hg(II) con concentración creciente en un extracto de lodo rojo en $NaNO_3$ 0,01M. Las concentraciones añadidas de Hg(II) fueron 1,25, 2,49 y 4,99 μM. Las concentraciones de equilibrio de Hg medidas experimentalmente tras 60 minutos de contacto con el extracto de lodo rojo fueron 1,25, 2,42 y 5,07, lo que supone una desviación máxima inferior al 3% del valor teórico. La precipitación del Hg(II) añadido fue también estudiada en función del pH mediante el programa de especiación MINTEQA2 utilizando los valores de concentración de componentes del lodo rojo disueltos determinados experimentalmente para los sistemas lodo rojo/Hg(II). Los resultados obtenidos se expresan en función del índice de saturación (SI) y se muestran en la Tabla 4.2.2.

Tabla 4.2.2 – Índice de saturación (*SI*) calculado mediante el programa MINTEQA2 para los sistemas lodo rojo/50 μM Hg(II) en función del pH. *I* = 0,01M $NaNO_3$

	SI	
pH	$Hg(OH)_2$	Montroydita $Hg(OH)_{2\,(s)}$
3,8	-0,941	-0,797
4,0	-0,912	-0,768
4,2	-0,896	-0,752
5,5	-0,874	-0,730
5,9	-0,873	-0,730
6,2	-0,873	-0,729
6,7	-0,873	-0,729
9,8	-0,873	-0,729
11,5	-0,873	-0,729
12	-0,874	-0,730

Como se puede observar los cálculos realizados no predicen precipitación (*SI* <0) del Hg(II) en todo el intervalo de pH experimental para el sistema lodo rojo/Hg(II),

lo que se muestra de acuerdo con el comportamiento de precipitación descrito para el metal (Schuster, 1991). Evidentemente, los cálculos de equilibrio deben considerase únicamente como una aproximación más o menos acertada de la especiación real. Esto se debe a la desviación de los sistemas naturales del equilibrio termodinámico, a lo que hay que añadir la incertidumbre sobre la composición exacta de las especies químicas del lodo rojo y sus interacciones con el Hg(II) (Schuster, 1991). Estos resultados sugieren que la retención de Hg(II) por lodo rojo se debe principalmente a un proceso de adsorción, probablemente por formación de complejos superficiales de esfera interna (adsorción específica).

4.2.1.1.3. Efecto de la fuerza iónica.

El efecto de la fuerza iónica en la adsorción de Hg(II) por lodo rojo fue estudiado en función del pH, para una concentración inicial 50 µM Hg(II), y utilizando tres valores de fuerza iónica: 0,01, 0,1 y 1 M $NaNO_3$. La adsorción de Hg(II) por lodo rojo no mostró dependencia de la fuerza iónica en el intervalo de pH ~4 – 12 (Figura 4.2.7). El cambio en la fuerza iónica solo ejerció un efecto mínimo en la curva de adsorción.

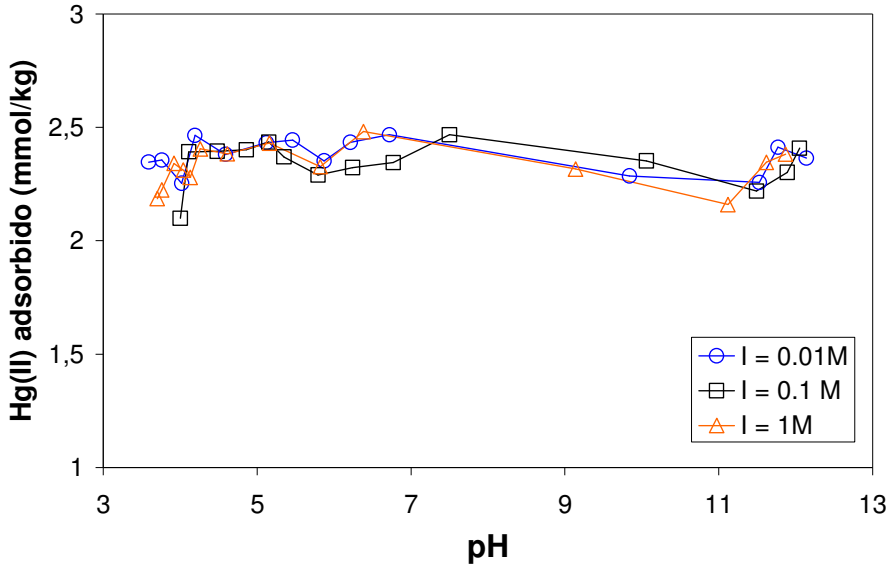


Figura 4.2.7 – Efecto de la fuerza iónica en la retención de Hg(II) por lodo rojo en función del pH. Densidad de la suspensión = 20 g/l. *I* = 0,01M $NaNO_3$. Tª = 20 ± 2 ºC.

Este comportamiento es similar al descrito por McNaughton y James (1974) para la adsorción de Hg(II) en óxidos amorfos, por Sarkar *et al*. (1999) para la adsorción de Hg(II) en gibbsita y cuarzo, y por Sarkar *et al*. (2000) para la adsorción de Hg(II) por caolinita. El Hg(II) no se compleja de manera importante con el nitrato (Figura 4.2.5), y Na y nitrato experimentan adsorción inespecífica por las superficies de los óxidos (Sposito, 1984), por lo que probablemente estos iones no influyen sobre la retención específica del Hg(II). El comportamiento de adsorción observado sugiere un mecanismo de adsorción de esfera interna para la retención de Hg(II) por lodo rojo, ya que se considera que los iones que muestran poca dependencia de la adsorción con la fuerza iónica se adsorben específicamente mediante la formación de complejos de esfera interna (Goldberg, 1998), aunque únicamente una ausencia de respuesta de la adsorción a la variación en la fuerza iónica no es un argumento concluyente para asegurar este mecanismo (Manceau y Charlet, 1994; Sarkar *et al*., 1999). Kim *et al*. (2004) obtuvieron evidencias directas mediante estudios EXAFS de la formación predominante de complejos de adsorción de esfera interna entre el Hg y la superficie de la goethita y γ- alúmina.

4.2.1.1.4. Isoterma de adsorción.

Las isotermas de adsorción describen cómo los adsorbatos interaccionan con los adsorbentes, así que son muy importantes para optimizar el uso de los mismos. Por tanto, la descripción de los datos de equilibrio por ecuaciones empíricas o teóricas es esencial para el diseño práctico y la operación de los sistemas de adsorción (Ng *et al*., 2003). Las isotermas de equilibrio para la adsorción de Hg(II) fueron estudiadas para determinar la capacidad del adsorbente (lodo rojo) para el Hg(II). La cantidad de Hg(II) adsorbido por unidad de masa (peso seco) de lodo rojo aumentó de manera lineal (R^2 = 0,9995) con la concentración inicial de Hg(II) añadido (Figura 4.2.8) y el porcentaje de Hg(II) adsorbido disminuyó desde el 99,6 al 87,2% al aumentar la concentración de Hg(II) de 0,5 a 200 μM, lo que hace que la isoterma de adsorción tienda a nivelarse. Este comportamiento es típico de los adsorbentes con elevada afinidad por el adsorbato. La disminución del porcentaje de adsorción con la concentración inicial de Hg(II) es consecuencia de la ocupación progresiva de los sitios de adsorción y del acercamiento progresivo a la saturación del adsorbente (lodo rojo). La siguiente expresión empírica fue obtenida para la variación de la cantidad de Hg(II) adsorbida con la concentración añadida de Hg(II) para el intervalo de concentración 0,5 – 200 μM y para pH ~6,9:

$$q = 0{,}0384 + 43{,}311\ C_0 \qquad (R^2 = 0{,}9995) \qquad [4.2.11]$$

El lodo rojo disminuyó la concentración de Hg en disolución por debajo de la concentración máxima admisible de Hg para aguas de consumo humano establecida por la legislación europea (1 µg/l) hasta una concentración inicial de 100 µg/l, y fue capaz de reducir la concentración de Hg desde un valor inicial de 500 y 1000 µg/l hasta un valor final de 3 y 9 µg/l, respectivamente.

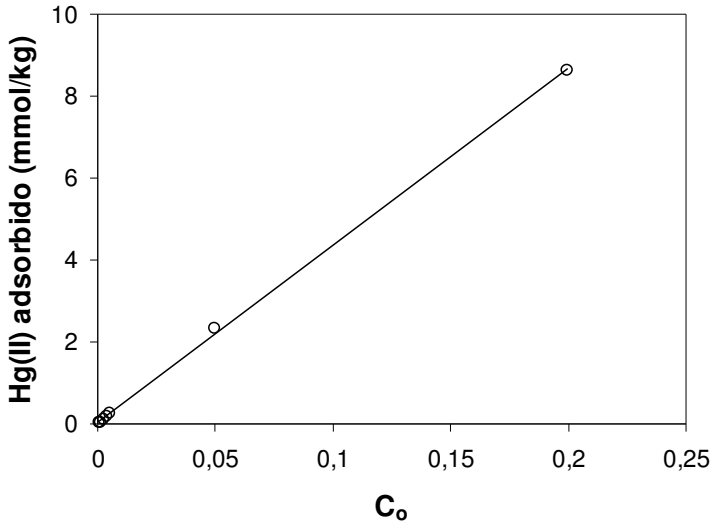


Figura 4.2.8 – Hg(II) adsorbido en función de la concentración inicial de Hg(II) añadida. Densidad de la suspensión = 20 g/l. pH ~6,9. *I* = 0,01M $NaNO_3$. T^a = 20 ± 2 ºC.

La relación entre la cantidad de Hg(II) adsorbido y la concentración de Hg(II) que permanece en disolución se describe mediante una isoterma de adsorción. La isoterma de adsorción obtenida para el sistema lodo rojo/Hg(II) se muestra en la figura 4.2.9. Los tres tipos de ecuaciones más comunes para describir este tipo de sistemas son la ecuación de Langmuir, la ecuación de Freundlich y la ecuación de Redlich – Peterson. Existen otros tipos de isotermas disponibles para analizar los datos experimentales de adsorción de equilibrio, incluyendo la ecuación de Dubinin – Radushkevich, la ecuación de Töth, la ecuación de Temkin y la ecuación de Langmuir – Freundlich. En el presente estudio, los datos experimentales fueron analizados utilizando los modelos más comunes de Langmuir, Freundlich y Redlich – Peterson, y adicionalmente el modelo de Dubinin – Radushkevich.

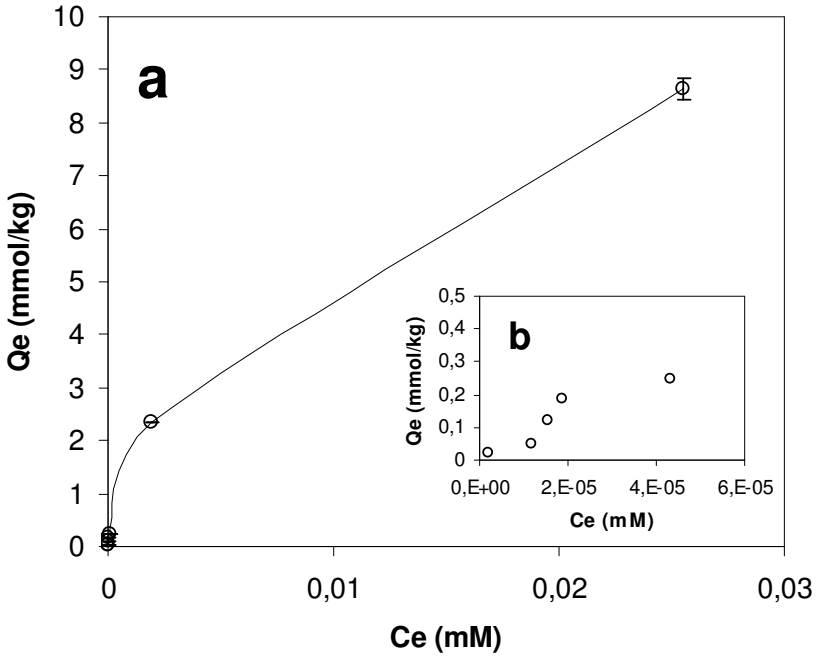


Figura 4.2.9 – Isoterma de adsorción de Hg(II) sobre lodo rojo (a). La figura (b) muestra la misma isoterma para bajas concentraciones de equilibrio de Hg. Densidad de la suspensión = 20 g/l. pH ~6,9. *I* = 0,01M $NaNO_3$. Tª = 20 ± 2 ºC.

Los modelos de Langmuir, de Freundlich y de Dubinin – Radushkevich fueron explicados anteriormente, de modo que solo se presenta una breve referencia en este apartado.

Ecuación de Langmuir

La ecuación de Langmuir considera que la adsorción solamente puede ocurrir en un número fijo de sitios localizados definidos, y que cada sitio solo puede retener una molécula de adsorbato (monocapa), todos los sitios son equivalentes y no existe interacción entre las moléculas adsorbidas, incluso entre sitios adyacentes. La forma análoga de la ecuación de Langmuir para un sistema de adsorción en estado líquido viene dada por la expresión (5.2.10):

$$Q = \frac{bQ_m C}{1 + bC} \qquad [4.2.12]$$

Donde C es la concentración de equilibrio (mM), Q es la cantidad de Hg(II) adsorbida en el equilibrio (mmol/kg), Q_m es la capacidad de adsorción (mmol/kg) y b es una constante relacionada con la energía de adsorción (constante de Langmuir) (l/mmol).

La isoterma de adsorción de Langmuir asume que la capa adsorbida presenta un espesor de una molécula y que los sitios son homogéneos, una situación teórica que no se corresponde con la realidad del lodo rojo, si bien desde el punto de vista práctico es útil la estimación de una capacidad máxima de adsorción para el adsorbente.

Los valores de las constantes de Langmuir calculados (Tabla 4.2.3) fueron utilizados para estimar los valores de adsorción en el intervalo de concentraciones de equilibrio experimental. La isoterma de Langmuir, junto con los datos experimentales, se muestra en la figura 4.2.10. El R^2 obtenido fue alto para el intervalo completo de concentración, aunque un análisis de la isoterma en el intervalo de bajas concentraciones muestra que la adsorción de Hg(II) por lodo rojo se desvía del modelo de adsorción de Langmuir para bajas ocupaciones superficiales. La isoterma de Langmuir ha sido utilizada para describir la adsorción de Hg(II) por cenizas de cáscaras de arroz (Feng *et al*., 2004), por sílice – ditizona (Cestari *et al.*, 2004), por carbón activo (Yardim *et al*., 2003), por bentonita (Viraraghavan y Kapoor, 1994), por chitosan (Jeon y Höll, 2003) y por suelos (Yin *et al*., 1997).

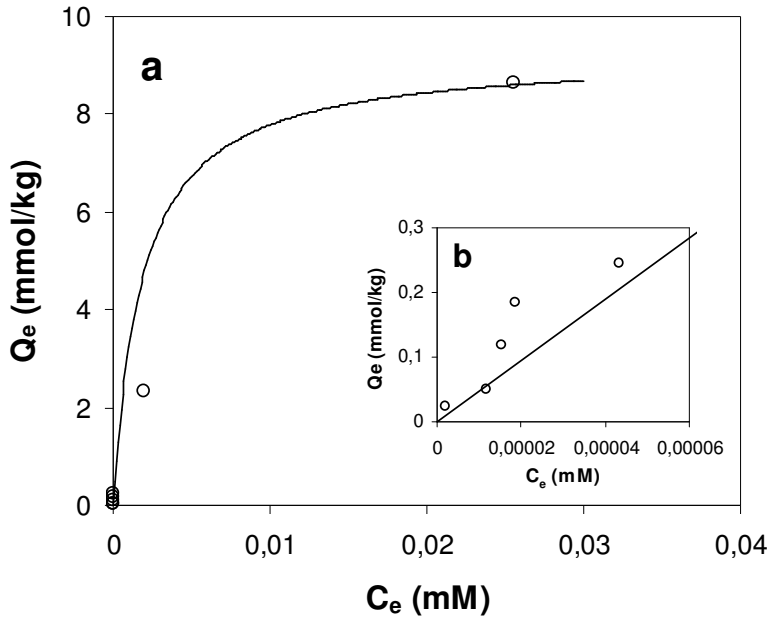


Figura 4.2.10 – Isoterma de Langmuir para la adsorción de Hg(II) por lodo rojo (a). La figura (b) muestra la misma isoterma para bajas concentraciones de equilibrio de Hg(II).

En la figura 4.2.10 se observa que la ecuación de Langmuir proporciona una descripción razonable de los datos experimentales. La capacidad de adsorción máxima de Hg(II) (capacidad monocapa) estimada para el lodo rojo fue de 9,22 mmol/kg, a pH 6,9 y para el intervalo de concentración 0,5 – 200 μM. El coeficiente de equilibrio de Langmuir *b* presentó un valor de 542,5 l/mmol.

Un análisis adicional de la ecuación de Langmuir puede ser llevado a cabo basándose en el cálculo de un parámetro de equilibrio adimensional, R_L, conocido como factor de separación, que es considerado un indicador más fiable del proceso de adsorción (Gupta y Bhattacharyya, 2005) y viene dado por la expresión:

$$R_L = \frac{1}{(1 + bC_0)} \qquad [4.2.13]$$

Donde *b* es la constante de Langmuir (l/mmol) y C_0 es la concentración inicial de Hg(II). Para una adsorción favorable, $0 < R_L < 1$; mientras que $R_L > 1$ representa adsorción desfavorable y $R_L = 1$ indica adsorción lineal. Los valores obtenidos de R_L en función de la concentración inicial de Hg(II) se muestran en la figura 4.2.11. Para todos los casos, los valores de R_L estuvieron comprendidos entre 0 y 1, indicando la adsorción favorable del Hg(II) en el lodo rojo. Los valores de R_L disminuyeron al aumentar la concentración inicial de Hg(II) lo que indica que el proceso de adsorción es más favorable para altas concentraciones de Hg(II), un comportamiento similar al observado para la adsorción de As(V) por lodo rojo, y al observado por Vadivelan y Kumar (2005) para la adsorción de azul de metileno. En comparación con los valores favorables de R_L obtenidos para el lodo rojo, Viraraghavan y Kapoor (1994) obtuvieron valores de R_L para bentonita >>1 (entre 3,337 y 9,557), indicativos de una adsorción desfavorable. Los valores de los coeficientes de adsorción obtenidos para el lodo rojo indican la naturaleza favorable de la adsorción de Hg(II) en el lodo rojo y sugieren la utilización potencial del lodo rojo para la retención de Hg(II)

La superficie ocupada por el ión mercurio (S_m^{2+}), calculada en base al radio Goldshmith (0,112 nm) (Goronovskii *et al*., 1974) y la fracción de superficie total cubierta por el ión mercurio adsorbido (S_m^{2+}/S_{tot}) fue 1,95 m^2/g y 8%, respectivamente. Estos valores muestran que el 8% de la superficie del lodo rojo es ocupada por el ión mercurio para una concentración máxima añadida de 200 μM Hg(II). Yardim *et al*. (2003) obtuvieron porcentajes de ocupación del 2% para la adsorción de ión mercurio

en carbón activo. Estos resultados sugieren que el lodo rojo presenta capacidad para acomodar más iones Hg(II) en su superficie para concentraciones de Hg(II) añadidas más altas. De hecho, para la concentración de Hg(II) más alta, la isoterma de adsorción no alcanzó una meseta clara indicativa de saturación del adsorbente.

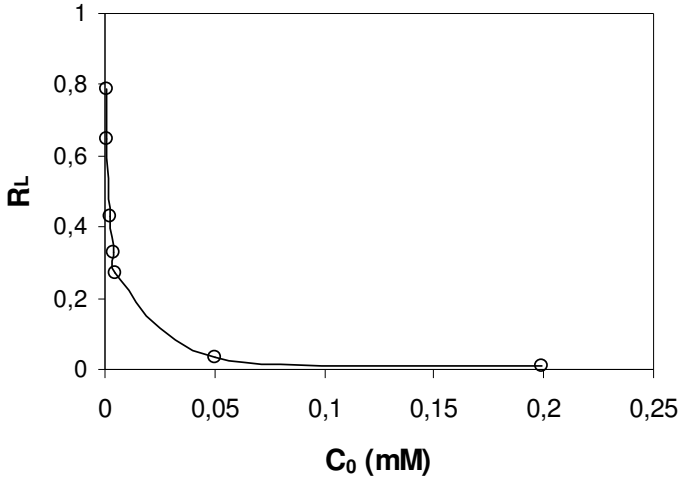


Figura 4.2.11 – Valores de R_L calculados en función de la concentración inicial (mM) de Hg(II) para el sistema lodo rojo/Hg(II)

Con fines comparativos, en la tabla 4.2.4 se muestra una relación de la capacidad de adsorción de Hg(II) para diferentes adsorbentes propuestos en la bibliografía para la retención de mercurio en sistemas acuosos y suelos. Hasta la fecha no se han publicado estudios de adsorción de Hg(II) por lodo rojo o adsorbentes basados en el lodo rojo (Bauxsol™, Ecomax™, …) que permitan realizar una comparación de los resultados obtenidos en el presente estudio. En comparación con los adsorbentes comerciales como carbón activo modificado con grupos S y las resinas de intercambio iónico comerciales, el lodo rojo presenta una capacidad de adsorción muy inferior, aunque es superior a la capacidad de adsorción del carbón activo granular (Ma *et al*., 1992). La capacidad de adsorción del lodo rojo fue también inferior a la de la mayor parte de los biosorbentes propuestos, lo cual es lógico teniendo en cuenta la gran afinidad del Hg por la materia orgánica. Sin embargo, es importante señalar que los adsorbentes comerciales son caros y su utilización en cantidades de una magnitud como la empleada en sistemas de impermeabilización sería prohibitiva. Estos adsorbentes se utilizan en sistemas específicos de tratamiento de efluentes y su uso masivo es restrictivo. En cuanto a los biosorbentes (especialmente chitosan), su estabilidad química puede verse seriamente

afectada en condiciones desfavorables, como ambientes ácidos. Otros biosorbentes propuestos también presentan la desventaja de una adsorción variable con el pH y su estabilidad en condiciones extremas no ha sido comprobada. En comparación con bentonita, el material de aislamiento más utilizado en las unidades de contención, el lodo rojo presenta una capacidad de retención de Hg(II) mucho mayor (entre ~2 y 184 veces más). Además, la bentonita presenta un comportamiento de adsorción fuertemente dependiente del pH (Viraraghavan y Kapoor, 1994).

Tabla 4.2.4 – Comparación de las capacidades de adsorción de varios adsorbentes propuestos en la bibliografía para la retención de Hg(II).

Adsorbente	Sistema experimental	Adsorción máxima (mmol/kg)	Referencia
Lodo rojo	Batch	9,22	Este estudio
Carbón activo de furfural	Batch	867	Yardim *et al*. (2003)
Carbón activo de residuos agrícolas	Batch	767	Namasivayam y Kadirvelu (1999)
Carbón activo de cáscaras de cacahuete	Batch	618	Namasivayam y Periasamy (1993)
Carbón activo granular CAC	Batch	548	Namasivayam y Periasamy (1993)
Carbón activo granular	Batch	3,99	Ma *et al*. (1992)
Chitosan modificado	Batch	2300	Jeon y Höll (2003)
Bentonita	Batch	0,050 – 0,199	Viraraghavan y Kapoor (1994)
Bentonita	Batch	4,89	Wang *et al*. (1985)
Resinas de intercambio iónico comerciales	Dinámico	830 – 1940	Jeon y Höll (2003)
Cenizas de cáscara de arroz	Batch	33,5 – 46,5	Feng *et al*. (2004)
Sílice – ditizona	Batch	310 – 316	Cestari *et al*. (2004)

Isoterma de Freundlich

La isoterma de adsorción de Freundlich presenta la forma:

$$q = K_f C^{1/n} \qquad [4.2.14]$$

Donde K_f y $1/n$ son constantes que representan la capacidad y la intensidad de la adsorción, respectivamente, y C es la concentración de Hg en el equilibrio.

El modelo de adsorción de Freundlich asume que la adsorción ocurre en superficies heterogéneas y ha sido aplicada en numerosos estudios de adsorción de metales pesados en sistemas heterogéneos (Ng *et al*., 1003; Yardim *et al*., 2003; Cestari *et al*. (2004), entre otros). En la figura 4.2.12 se muestra la representación logarítmica de la ecuación de Freundlich en su forma lineal, obteniéndose una línea recta con pendiente $1/n$ e intercepto log K_f. El elevado valor de R^2 obtenido refleja la adecuación del modelo de isoterma de Freundlich para la adsorción de Hg(II) por lodo rojo.

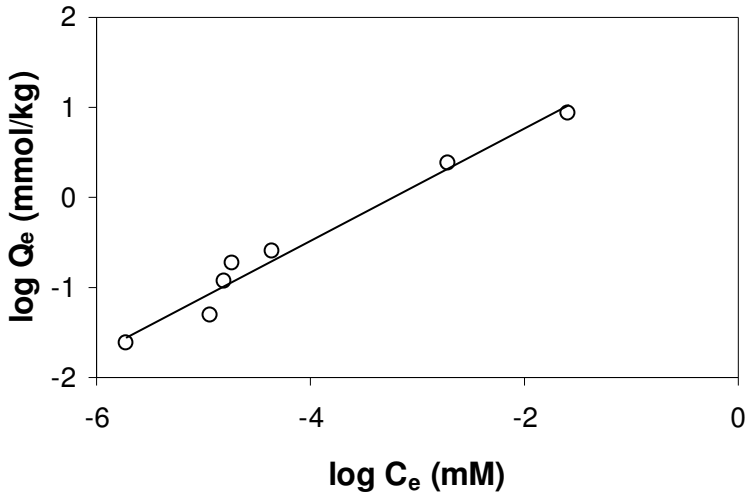


Figura 4.2.12 – Isoterma de Freundlich (representación logarítmica) para la adsorción de Hg(II) sobre lodo rojo. Densidad de la suspensión = 20 g/l. pH ~6,9. *I* = 0,01M $NaNO_3$. T^a = 20 ± 2 ºC.

En la tabla 4.2.3 se muestran los valores obtenidos para las constantes de la isoterma de adsorción de Freundlich y el R^2 correspondiente. Las constantes K_f y $1/n$ presentaron un valor de 101,7 (l/mmol) y 0,622, respectivamente. Un valor de n entre 1 y 10 es indicativo de que la adsorción está favorecida (Treybal, 1989; Yardim *et al*., 2003). El valor obtenido del factor de intensidad $1/n$ fue similar al valor obtenido en

otros estudios para otros adsorbentes con gran afinidad por los iones Hg(II), así por ejemplo Ng *et al*. (2003) obtuvieron valores de este parámetro de 0,581 – 0,721. Yardim *et al*. (2003) obtuvieron un valor de 0,67 para una concentración de Hg(II) añadida de 40 mg/l (igual que la máxima concentración utilizada en el presente estudio) y Feng *et al*. (2004) obtuvieron valores de 0,4179 – 0,5363 para este parámetro. Todos los adsorbentes utilizados en esos estudios mostraron una gran afinidad por los iones Hg(II). Por el contrario, Viraraghavan y Kapoor (1994) obtuvieron valores de *n* inferiores a 1, indicadores de una adsorción desfavorable, para la adsorción de Hg por bentonita.

Isoterma de Redlich – Peterson

Jossens *et al*. (1978) incorporaron las características de las isotermas de Freundlich y de Langmuir en una sola ecuación y presentaron una ecuación general de isoterma de acuerdo con la ecuación de Redlich y Peterson:

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^{\beta}} \qquad [4.2.15]$$

El exponente, β, es un índice de heterogeneidad que presenta valores entre 0 y 1. Para $\beta = 1$ la ecuación de Redlich–Peterson es igual a la ecuación de Langmuir (Kumar, 2006). Esta ecuación ha sido aplicada con éxito para diversos sistemas de adsorción (Allen y Brown, 1995; McKay y Porter, 1997; Ng *et al*., 2003; Kumar, 2006). Una reestructuración de la ecuación 4.2.15 conduce a:

$$K_R \frac{C_e}{q_e} - 1 = a_R C_e^{\beta} \qquad [4.2.16]$$

Esta ecuación puede ser convertida a una forma lineal por aplicación de logaritmos:

$$\ln\left(K_R \frac{C_e}{q_e} - 1 \right) = \ln a_R + \beta \ln C_e \qquad [4.2.17]$$

La obtención de las constantes de esta ecuación mediante la simple representación gráfica de la parte derecha de la ecuación 4.2.17 frente a $\ln C_e$ no es posible debido a la existencia de tres parámetros desconocidos: a_R, K_R y β. Por tanto, para resolver la ecuación 4.2.15 se siguió un procedimiento de minimización consistente en maximizar el coeficiente de determinación entre los datos teóricos de q_e predichos por la forma linealizada de la isoterma de Redlich–Peterson y los datos experimentales (Kumar, 2006).

El comportamiento de adsorción de Hg(II) en lodo rojo puede describirse utilizando la ecuación de adsorción de Redlich–Peterson. La representación gráfica de la forma linealizada de la isoterma de Redlich–Peterson para la adsorción de Hg(II) por lodo rojo se muestra en la figura 4.2.13. El examen de los datos muestra que el modelo de Redlich–Peterson describe moderadamente bien la adsorción de Hg(II) en lodo rojo en el intervalo de concentración estudiado. En la tabla 4.2.3 se muestran las constantes de la isoterma a_R, K_R y β y el R^2 obtenido para la isoterma de Redlich–Peterson en disoluciones de Hg(II). El exponente β presentó un valor de 0,4651, indicador de heterogeneidad superficial del lodo rojo. Para adsorbentes con un alto grado de homogeneidad, este parámetro se aproxima a 1 (Ng *et al*., 2003) y la adsorción puede ser descrita completamente por la ecuación de Langmuir.

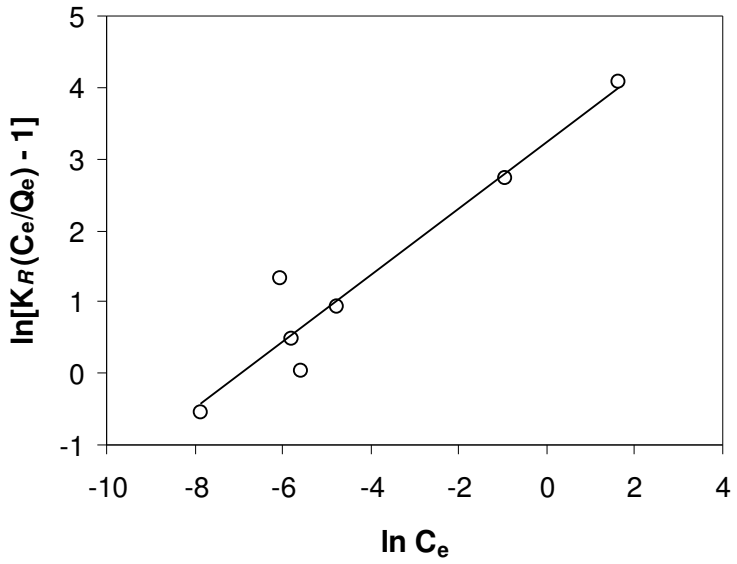


Figura 4.2.13 – Ajuste de la isoterma lineal de Redlich–Peterson (ecuación 4.2.17) a los datos experimentales de adsorción de Hg(II) sobre lodo rojo. Densidad de la suspensión = 20 g/l. pH ~6,9. *I* = 0,01M $NaNO_3$. T^a = 20 ± 2 ºC.

Isoterma de Dubinin y Radushkevich

La isoterma de Dubinin–Radushkevich supone que la cantidad de adsorbato retenida por el adsorbente se puede expresar como una función de Gauss del potencial Polanyi, y presenta la forma:

$$\ln q_e = \ln q_m - k\,\varepsilon^2 \qquad [4.2.18]$$

Donde ε es el potencial Polanyi, k es una constante relacionada con la energía de adsorción y q_m es una constante relacionada con la afinidad del adsorbente. La representación gráfica lineal de la isoterma de Dubinin–Radushkevich para el sistema lodo rojo/Hg(II) se muestra en la figura 4.2.14. Los valores de las constantes de la ecuación, junto con el coeficiente de correlación obtenido, se muestran en la tabla 4.2.3. La linealidad de la recta y el elevado R^2 obtenido sugieren que la ecuación de Dubinin–Radushkevich describe adecuadamente el proceso de retención de Hg(II) por el lodo rojo; ahora bien, la estimación de los datos de adsorción realizada mediante la aplicación de esta isoterma muestra que este modelo infravalora en ~20% la adsorción para la concentración de equilibrio más alta. Esto se debe a que la isoterma de Dubinin–Radushkevich es adecuada para el análisis de isotermas con un elevado grado de rectangularidad, y como se puede observar en la figura 4.2.9, este no es el caso para la adsorción de Hg(II) por lodo rojo.

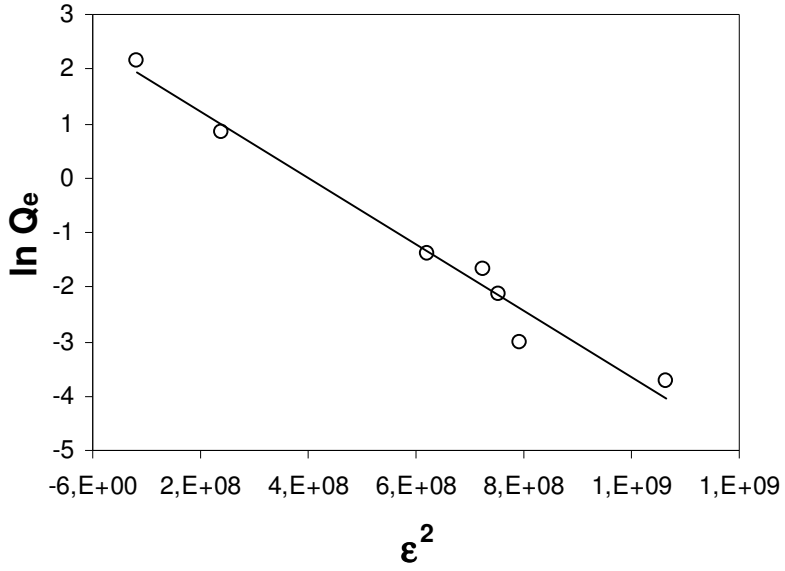


Figura 4.2.14 – Isoterma de Dubinin–Radushkevich para la adsorción de Hg(II) sobre lodo rojo. Densidad de la suspensión = 20 g/l. pH ~6,9. *I* = 0,01M $NaNO_3$. T^a = 20 ± 2 ºC.

El valor obtenido de q_m indica un alto grado de afinidad del lodo rojo por el Hg(II), aunque inferior a la afinidad mostrada por los oxianiones de As(V), para el cual se obtuvo un valor de q_m ~2,7 veces mayor.

La energía libre de retención media E calculada para el sistema lodo rojo/Hg(II) mediante la expresión: $E = 1/(2k)^{1/2}$ fue de 9,13 kJ/mol, lo que indica que el proceso de retención de Hg(II) por lodo rojo puede explicarse por un proceso de quimisorción (Saeed *et al*., 2003) (E > 8 kJ/mol).

Tabla 4.2.3 – Isotermas de Freundlich, Langmuir, Redlich–Peterson (R–P) y Dubinin–Radushkevich (D–R) para la adsorción de Hg(II) por lodo rojo.

Ecuación		Parámetros			
Freundlich		K_f (l/kg)	$1/n$	R^2	*SE*
		101,70	0,622	0,974	0,8007
Langmuir		Q_m (mmol/kg)	b (l/mmol)	R^2	*SE*
		9,22	543	0,970	1,0547
R–P	a_R	β	K_R (l/g)	R^2	*SE*
	25,42	0,465	18,90	0,920	0,1241
D–R	B	q_m	E (kJ/mol)	R^2	*SE*
	$6\ 10^{-9}$	11,60	9,13	0,974	0,7479

Comparación de los modelos de adsorción

A partir de los valores de las constantes obtenidas de los modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich–Peterson y Dubinin–Radushkevich se calcularon los valores teóricos de adsorción. En la figura 4.2.15 se muestran los valores de adsorción estimados por esos modelos junto con los valores experimentales. Basándose en el ajuste de las ecuaciones linealizadas, los modelos de Freundlich y de Dubinin–Radushkevich presentan los valores más altos de R^2.

Diversos estudios han puesto de manifiesto que el análisis de un modelo basándose únicamente en el valor del coeficiente de determinación R^2 no es adecuado (Ng *et al*., 2003). En los estudios de isotermas de un solo componente se requiere una función de error a fin de evaluar el ajuste de la isoterma a los datos de equilibrio experimentales. En los estudios de adsorción mediante isotermas han sido utilizadas numerosas funciones de error, entre ellas, la suma de los cuadrados de los errores, el porcentaje de desviación estándar de Marquadt, el error medio relativo, la suma de los errores absolutos, el error estándar de los estimados, entre otras. Las funciones más

frecuentemente utilizadas son la suma de los cuadrados de los errores (*ERRSQ*) y el error estándar de los estimados (*SE*) (ecuaciones 4.2.19 y 4.2.20, respectivamente). En ambos casos, cuanto menor sea el valor obtenido mejor será el ajuste a los datos experimentales. Los valores obtenidos del *ERRSQ* y del *SE* para las diferentes isotermas de adsorción se muestran en la tabla 4.2.5.

$$ERRSQ = \Sigma\ (q_{exp} - q_{calc})^2 \qquad [4.2.19]$$

$$SE = [\Sigma\ (q_{exp} - q_{calc})^2 / (n - 2)]^{1/2} \qquad [4.2.20]$$

Ng *et al*. (2003) han propuesto una función de error fraccional híbrida (*HYBRID*) (ecuación 4.2.21) para el ajuste de las isotermas de adsorción para la retención de metales pesados. Esta función mejora el ajuste de la suma de los cuadrados de los errores a bajas concentraciones mediante su división por el valor medido experimentalmente. También incluye el número de grados de libertad del sistema (el número de puntos o datos *n* menos el número de parámetros *p* de la ecuación de la isoterma) como denominador.

$$\frac{100}{n-p}\sum_{i=1}^{n}\left[\frac{(q_{\exp}-q_{calc})^2}{q_{\exp}}\right]_i \qquad [4.2.21]$$

Tabla 4.2.5 – Parámetros de ajuste de las diferentes isotermas de adsorción utilizadas para la descripción de la adsorción de Hg(II) por lodo rojo.

Isoterma	*ERRSQ*	*SE*	*HYBRID*	R^2
Langmuir	5,5625	1,0547	48,7156	0,970
Freundlich	3,2059	0,8007	9,1816	0,974
R–P	0,0769	0,1241	0,8341	0,920
D–R	2,7966	0,7479	8,7713	0,974

La isoterma de adsorción de Redlich–Peterson presentó un menor valor de la función *HYBRID* que el resto de modelos ensayados. De acuerdo con esto, la ecuación de Redlich–Peterson sería el modelo que mejor describe el proceso de adsorción, lo cual no es sorprendente, puesto que esta ecuación presenta tres parámetros ajustables. Entre todos los modelos ensayados, utilizando el método de linealización, la isoterma de Freundlich presenta el R^2 más alto. El alto coeficiente de correlación obtenido para la isoterma de Freundlich linealizada sugiere cierto grado de heterogeneidad superficial y

un multi-mecanismo de adsorción con diferentes energías de adsorción (Ng *et al*., 2003).

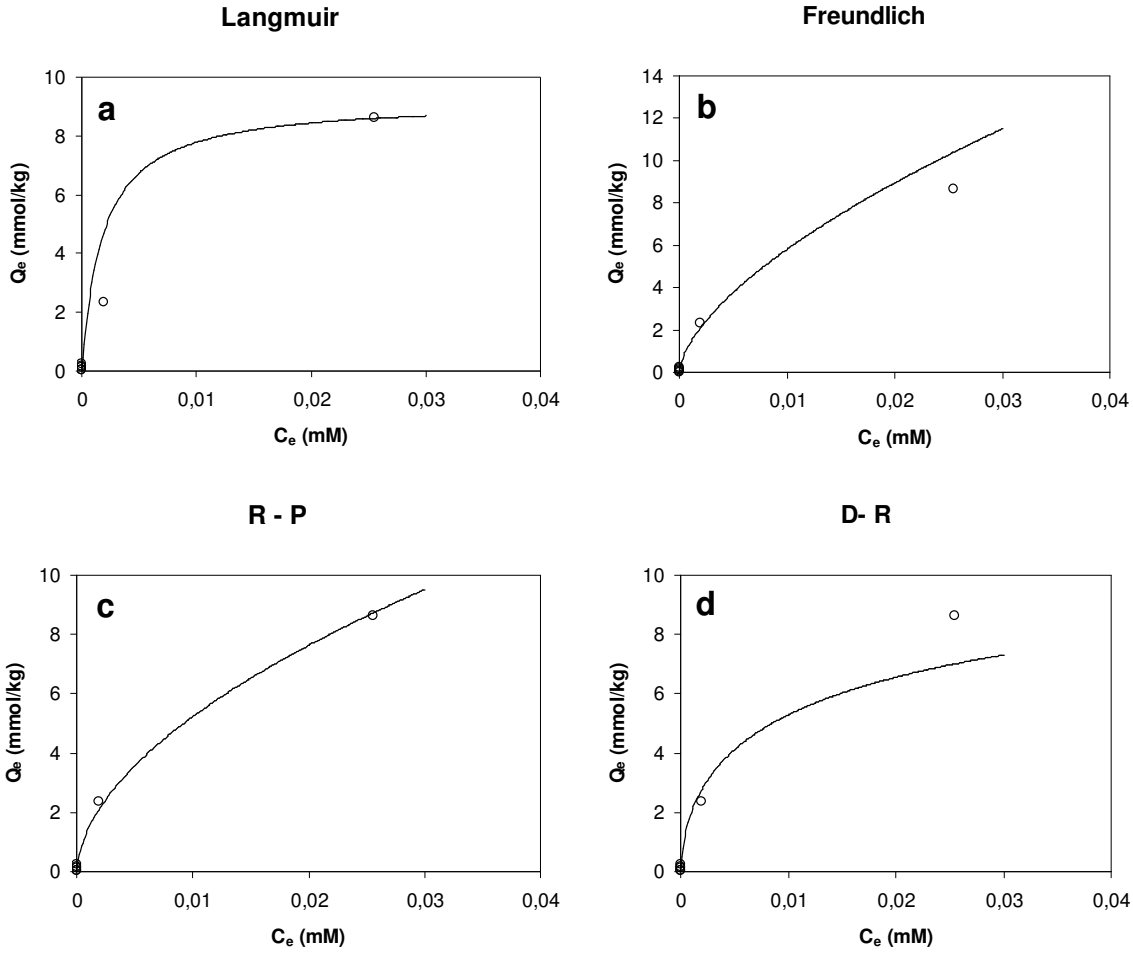


Figura 4.2.15 – Isotermas estimadas mediante los modelos de (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Redlich – Peterson y (d) Dubinin – Radushkevich, junto con los datos de adsorción determinados experimentalmente para la adsorción de Hg(II) por lodo rojo

Estudio termodinámico

La naturaleza de la adsorción de mercurio por lodo rojo puede ser evaluada mediante el cálculo de parámetros termodinámicos a partir de la ecuación de Langmuir, mediante la siguiente expresión (Viraraghavan y Kapoor, 1994):

$$\Delta G^{0}_{ads} = RT \ln (1/b) \qquad [4.2.22]$$

Donde ΔG^0_{ads} es el cambio en la energía libre de Gibbs (kJ/mol), R es la constante de los gases (8,3145 J/mol K), T es la temperatura absoluta (K) y b es la constante de Langmuir que se relaciona con la energía del proceso de adsorción (l/mmol). El valor de ΔG^0_{ads} calculado para la adsorción de Hg(II) fue de -15,6 kJ/mol. El valor negativo de ΔG^0_{ads} obtenido indica la naturaleza espontánea del proceso de adsorción, con una alta afinidad del Hg(II) por el lodo rojo.

La energía libre de adsorción puede ser calculada también en función del pH utilizando la ecuación de Stern–Grahame (Grahame, 1947):

$$q_e = 2rC_e \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}\right) \qquad [4.2.23]$$

Los valores obtenidos de $-\Delta G^0_{ads}$ en función del pH para una concentración de Hg(II) de 50 µM se muestran en la figura 4.2.16.

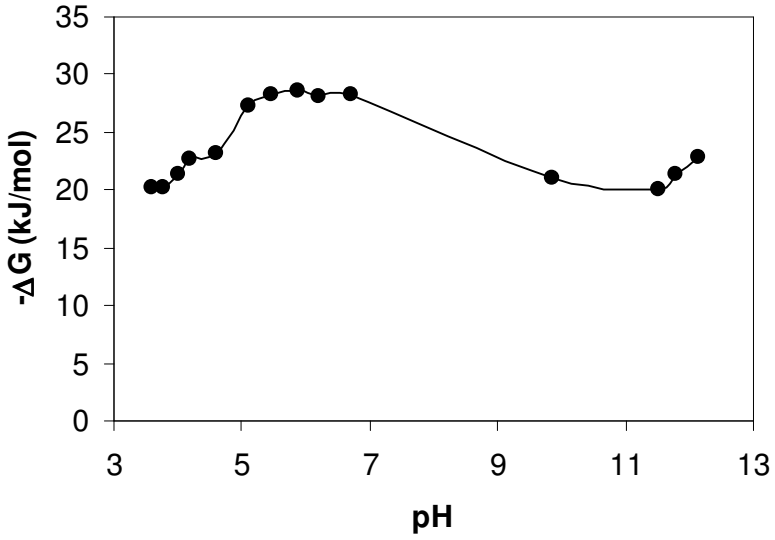


Figura 4.2.16 – Valores de $-\Delta G^0_{ads}$ (energía libre de adsorción) en función del pH, calculados mediante la ecuación 4.2.23, para la adsorción de Hg(II) sobre lodo rojo. C_0 = 50 µM. I = 0,01M $NaNO_3$. Tª = 20 ± 2 ºC. Densidad de la suspensión 20 g/l.

Los valores obtenidos oscilaron entre un valor mínimo de 20,1 kJ/mol a pH 11,5 y un valor máximo de 28,6 kJ/mol a pH 5,9. En el intervalo de pH 5 – 7 el valor de ΔG^0_{ads} experimentó poca variación, de acuerdo con la especiación del Hg(II) en este intervalo y la ausencia de disolución del adsorbente. A pH <5, la ΔG^0_{ads} es menos

favorable, reflejando la reducción en los sitios activos para la adsorción y el aumento de las especies Hg^{2+} y $HgOH^{+}$, cuya adsorción no se ve favorecida electrostáticamente en las superficies del lodo rojo, con carga predominantemente positiva a esos valores de pH. A su vez, la ΔG^{0}_{ads} menos favorable obtenida a pH alcalino refleja el aumento de la concentración de iones OH^{-} a esos valores de pH, que reducen la adsorción de los hidroxocomplejos de Hg(II) por procesos de competición (Sarkar *et al*., 1999).

4.2.1.1.5. Efecto del ión cloruro.

La presencia de ligandos puede aumentar, disminuir o no afectar a la adsorción de los metales, dependiendo de las propiedades del adsorbente y del adsorbato. Se han realizado un gran número de estudios de adsorción de Hg(II) en diferentes adsorbentes en presencia de cloruro, observándose en la mayoría de estos estudios una reducción en la adsorción (Lockwood y Chen, 1973; Kinniburgh y Jackson, 1978, Yin *et al*., 1996) y un desplazamiento de la curva de adsorción frente al pH hacia valores de pH más altos, independientemente del adsorbente (McNaughton y James, 1974; Farrah y Pickering, 1978; Thanabalasingham y Pickering, 1985; Yin *et al*., 1996; Sarkar *et al*., 1999, 2000). El ión cloruro no experimenta interacciones de tipo específico y por lo tanto no influye en las propiedades superficiales *per se*, a lo sumo es retenido débilmente por adsorción física (Schuster, 1991).

La adsorción de Hg(II) por lodo rojo fue estudiada en función del pH (~4 – 12) en presencia de una concentración de ión cloruro 0,043 M (equivalente a la concentración de cloruro determinada experimentalmente en el lixiviado RSU muestreado) y para dos concentraciones iniciales de Hg(II) (8 y 80 μM). Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.2.17. En presencia de Cl, la adsorción de Hg(II) por lodo rojo fue varió con el pH y la curva de adsorción experimentó un desplazamiento hacia valores de pH más altos; así, el pH_{max} se observó a un valor de ~9 en presencia de Cl.

Para ambas concentraciones de Hg(II), la adsorción aumentó con el pH hasta alcanzar el pH_{max}, para posteriormente disminuir ligeramente a valores de pH por encima de este pH_{max}. Para una concentración inicial de Hg(II) 80 μM, el porcentaje de adsorción máximo fue del 94,2% a pH 9,4 y el porcentaje de adsorción mínimo fue del 28% a pH 4,2. A pH ≥6,8, el porcentaje de adsorción fue >80%, y en el intervalo de pH 8 – 9,5, el porcentaje de adsorción fue ≥90%. En comparación, en ausencia de Cl, el porcentaje de adsorción máximo fue del 99,8% y a pH 4,2, el porcentaje de adsorción

fue del 97,7%, siendo ≥94% en todo el intervalo de pH estudiado. Para una concentración inicial de Hg(II) 8 µM, el comportamiento fue similar, con un porcentaje de adsorción máximo del 97% a pH 9,3 (pH_{max}) y mínimo del ~30% a pH 4 (pH_{min}).

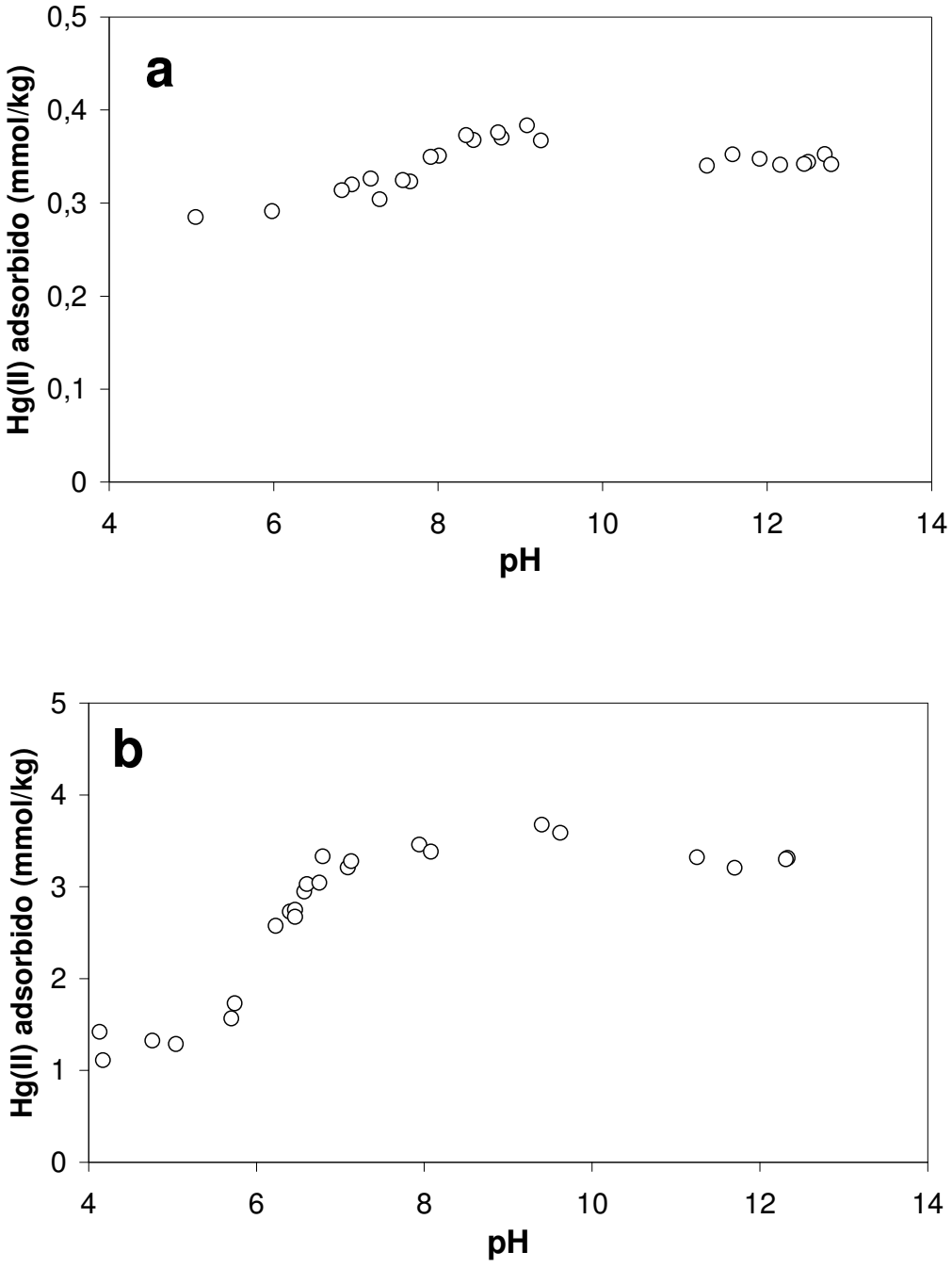


Figura 4.2.17 – Efecto del ión cloruro (Cl = 0,043M) en la adsorción de Hg(II) sobre lodo rojo en función del pH. (a) Hg = 8 µM, (b) Hg = 80 µM. Densidad de la suspensión 20 g/l. Tª = 20 ± 2 ºC.

Para valores de pH > pH_{max}, el porcentaje de Hg(II) retenido experimentó una ligera disminución, estabilizándose en torno a un porcentaje de retención de ~90%. El comportamiento de retención de Hg(II) por lodo rojo observado en presencia de Cl fue similar al comportamiento observado para la adsorción de Hg(II) por cuarzo y gibbsita (Tiffreau *et al*., 1995; Sarkar *et al*., 1999), caolinita (Sarkar *et al*., 2000), goethita (Barrow y Cox, 1992) y óxido de Fe amorfo (Tiffreau *et al*., 1995).

En la figura 4.2.18 se muestra la especiación acuosa del Hg(II) en presencia de Cl para el intervalo de pH experimental calculada para los sistemas lodo rojo/80 μM Hg(II)/0,043 M Cl mediante el programa de especiación MINTEQA2. La comparación de las curvas de adsorción obtenidas con la especiación del Hg(II) en presencia de Cl muestra que el comportamiento de adsorción y el desplazamiento del pH_{max} hacia un valor más alto observados puede explicarse, al menos en parte, en términos de especiación química en disolución. Según la figura 4.2.18, los complejos Hg(II) –Cl: $HgCl_2^0$, $HgCl_3^-$ y $HgCl_4^{2-}$ son las especies predominantes en disolución hasta un pH de 7,5. A pH ≥6, se forman las especies $HgClOH^0$, llegando a representar el ~44% de las especies a pH ~9; finalmente las especies $Hg(OH)_2^0$ predominan a valores de pH por encima de 9. Se ha observado que las especies $HgCl_2$ presentan poca afinidad por la mayoría de las partículas inorgánicas (MacNaughton y James, 1974; Newton *et al*., 1976; Kinniburgh y Jackson, 1978; Barrow y Cox, 1992). Las curvas de adsorción obtenidas son consistentes con la formación de las especies $HgOHCl^0$ y $Hg(OH)_2^0$. Al valor del pH_{max} (9,3 – 9,4), ~65% de las especies de Hg(II) se encuentran en forma de $Hg(OH)_2^0$. MacNaughton y James (1974) han sugerido que las especies hidroxo–Hg(II) se adsorben preferentemente a los complejos Hg–Cl, aunque algunos estudios han sugerido que la retención de las especies $HgOHCl^0$ pueden contribuir a la adsorción total de Hg(II) (Yin *et al*., 1996). De hecho, Newton *et al*. (1976) estudiaron la influencia del ión Cl^- en el comportamiento de adsorción del Hg(II) por bentonita y observaron un máximo de adsorción en las condiciones en las cuales las especies predominantes eran las especies $HgClOH^0$.

En el presente estudio, el máximo de adsorción ocurre a un pH 9,3 – 9,4, próximo al pH para el cual la proporción de especies $HgOHCl^0$ es máxima (~44% a pH 9) y el aumento brusco de la adsorción en el lodo rojo coincide con el aumento en la proporción de estas especies en disolución, lo que sugiere una contribución significativa de estas especies a la retención de Hg(II) por lodo rojo. Es más, algunos investigadores han sugerido que el aumento en la concentración de las especies $Hg(OH)_2^0$ con respecto

a la concentración de las especies $HgOHCl^0$ a $pH>pH_{max}$ puede ser la causa responsable de la ligera disminución en la adsorción a esos valores de pH (Kinniburgh y Jackson, 1978).

La adsorción de Hg(II) observada y los datos de especiación acuosa concuerdan con las conclusiones de otros estudios (Yin *et al*., 1996; Sarkar *et al*., 1999, 2000) que pone de manifiesto que el Cl disminuye la retención de Hg(II) mediante la formación de especies solubles Hg(II)–Cl que presentan poca, o ninguna, afinidad por las superficies de carga variable. Desde el punto de vista práctico, el comportamiento de adsorción observado en presencia de cloruro tiene importantes consecuencias; así, en el intervalo de pH ácido, la retención de Hg(II) experimenta una brusca disminución y por tanto la eficiencia del lodo rojo se ve afectada de manera significativa (como la de cualquier otro adsorbente). Ahora bien, incluso con concentraciones de Cl tan elevadas como las utilizadas en este estudio (relaciones Cl:Hg de ~500 – 5000) el lodo rojo retuvo ~30% del Hg(II) a pH 4 (condición más desfavorable). En comparación, Sarkar *et al*. (1999) observó una adsorción prácticamente nula de Hg(II) por gibbsita y cuarzo en presencia de 1 mM Cl.

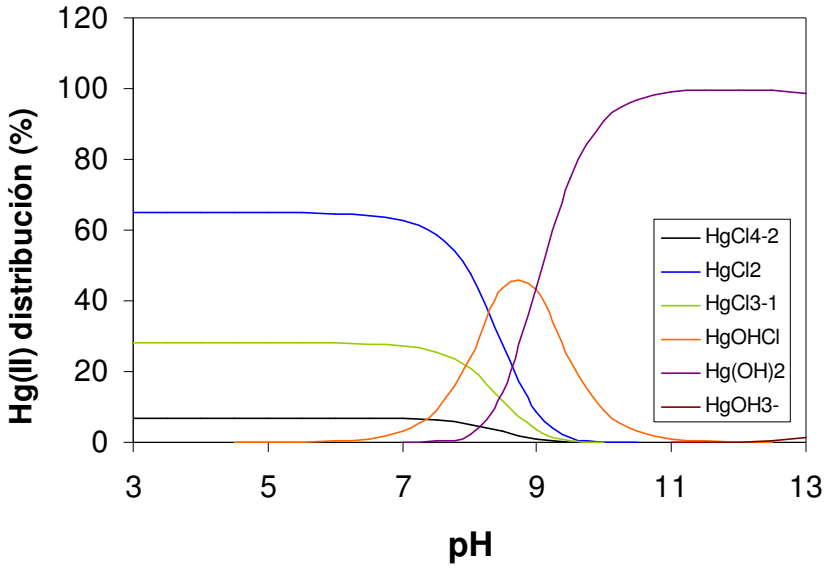


Figura 4.2.18 – Especiación de Hg(II) en disolución acuosa para el sistema lodo rojo/ 80 µM Hg(II) en presencia de ión cloruro (Cl = 0,043M) calculada en función del pH mediante el programa MINTEQ.

4.2.1.1.6. Adsorción de Hg(II) en presencia de ligandos orgánicos complejantes.

La materia orgánica disuelta (DOM) interacciona con el mercurio, afectando a su especiación, solubilidad, movilidad y toxicidad en sistemas acuosos (Ravichandran, 2004). La fuerte interacción entre el Hg y la DOM ha sido demostrada en diversos estudios que observaron una correlación positiva entre sus concentraciones en diversas aguas naturales (Mierle e Ingram, 1991; Meili *et al*., 1991; Driscoll *et al*., 1995). Una completa revisión de la interacción entre Hg y la materia orgánica disuelta puede encontrarse en Ravichandran (2004).

La mayoría de los estudios indican que la asociación del Hg con la DOM puede aumentar o disminuir la solubilidad de este metal (Lindberg *et al*., 1975). Generalmente, la adición de ligandos orgánicos disueltos puede producir (Schuster, 1991): (i) una inhibición de la adsorción debido a la formación de complejos con el ión metálico o debido a la competición del ligando por los sitios de adsorción superficiales disponibles, (ii) un cambio imperceptible en la adsorción si el ligando presenta poca capacidad de complejación y muestra poca afinidad por la superficie del sólido o (iii) un aumento de la adsorción si el ligando presenta una elevada capacidad de formación de complejos y también posee una afinidad sustancial por la superficie del sólido.

Es importante tener en cuenta que, de acuerdo con el concepto de complejación superficial, no solo pueden ser adsorbidos específicamente los cationes o hidroxocomplejos del metal, sino que cualquier complejo metálico puede ser adsorbido específicamente en las superficies del sólido (Schuster, 1991). Trost y Bisque (1970) estudiaron el cambio en la adsorción de Hg por ilita debido a la adición de ácidos húmicos disueltos (100 μg/g DOC), observando una reducción en la adsorción del 35% por formación de un complejo Hg–humato que disminuyó la actividad de los iones Hg^{2+} (disponibles). Otros estudios confirmaron la inhibición de la adsorción del Hg en las superficies minerales debido a la presencia de ácidos húmicos, glicina, leucina, acetato, cianuro o NTA (MacNaughton y James, 1974; Farrah y Pickering, 1978; Azimonti *et al*., 1994; Singh *et al*., 1996; Yin *et al*.; 1996).

Los lixiviados de vertederos de RSU presentan altas concentraciones de materia orgánica disuelta en las fases ácida y metanogénica, aunque en esta última la concentración es menor (Lema *et al*., 1988). Dada la elevada concentración de DOM, la existencia de complejos organometálicos es frecuente en los lixiviados de vertederos. En la fase ácida de un lixiviado, la fracción orgánica está dominada por los ácidos orgánicos volátiles (VOAs), un conjunto de ácidos carboxílicos aromáticos y alifáticos

de masa molecular relativamente pequeña. Durante esta fase, los VOAs llegan a representar entre el 70 y el 95% del carbono orgánico total (TOC). El resto de la fracción orgánica está constituida por fenoles y cantidades traza de compuestos básicos y neutros. Durante la fase metanogénica, la fracción orgánica está dominada por compuestos de elevada masa molecular, frecuentemente descritos como compuestos similares a los ácidos húmicos y fúlvicos (Schroth y Sposito, 1998).

En la bibliografía han sido propuestos diversos ligandos para simular las propiedades complejantes de las diferentes fracciones de los lixiviados de vertederos RSU. Schroth y Sposito (1998) utilizaron ácido hexanoico y ácido fúlvico para representar las fases inicial y final de la evolución de un lixiviado de vertedero. Majone *el al*. (1996) utilizaron diversos ligandos como acetato, glicina y ácido salicílico para simular la capacidad de complejación de los lixiviados RSU. Majone *et al*. (1998) utilizaron el EDTA para simular la formación de complejos estables o fuertes, que se corresponderían con la capacidad complejante de la fracción de mayor masa molecular del lixiviado. Singh *et al*. (1996) utilizaron el ácido cítrico y la glicina como representantes de ligandos orgánicos presentes en los sistemas acuáticos naturales.

En base a estos estudios, la adsorción de Hg(II) por lodo rojo fue estudiada en función del pH en presencia de diferentes ligandos orgánicos: acetato, glicina, ácido salicílico y EDTA. Los ácidos grasos volátiles (VFAs) fueron representados por acetato. El ácido salicílico y la glicina fueron utilizados para simular las sustancias orgánicas fenólicas y nitrogenadas, respectivamente (Papini *et al*., 2001). El EDTA fue utilizado con agente quelante de referencia (Majone *et al*., 1998). Estos ligandos fueron añadidos al sistema lodo rojo/Hg(II) en una concentración resultante de 2000 mg/l de DOC, que fue la concentración medida en el lixiviado de vertedero de RSU utilizado en el presente estudio.

Los resultados obtenidos para la adsorción de Hg(II) por lodo rojo en función del pH, en presencia de los diferentes ligandos orgánicos utilizados, se muestran en las figura 4.2.19. Como se puede observar, las curvas de adsorción en función del pH fueron diferentes a las obtenidas en ausencia de ligandos orgánicos y a su vez también fueron diferentes entre sí. En presencia de acetato, la adsorción de Hg(II) por lodo rojo se vio poco afectada a valores de pH <8,2. En este intervalo de pH los porcentajes de adsorción experimentaron poca variación (≤~1% de variación) y estuvieron comprendidos entre el 97,6 y el 98,7%. A valores de pH >8,2, la adsorción de Hg(II) experimentó una disminución hasta alcanzar un mínimo de adsorción del 75,2% a pH

12,4. Esto supone una reducción en la adsorción de ~23% a pH 12,4 en comparación con la adsorción en ausencia de acetato. A pH ~9 (pH equilibrio del lodo rojo sin adición de ácido o de base a la dosis utilizada) el porcentaje de adsorción de Hg(II) fue del ~95%, lo que supone una reducción mínima en la adsorción (~2%) en comparación con los sistemas en ausencia de acetato.

Los resultados obtenidos concuerdan con los resultados obtenidos por Schroth y Sposito (1998) para la adsorción de Hg(II) en caolinita, quienes no observaron cambio significativo de la adsorción en presencia de ácido hexanoico (ligando utilizado para simular los ácidos carboxílicos). El acetato forma complejos de tipo "lábil" con los metales (Majone et al., 1996). Los complejos de tipo "lábil" son los complejos formados entre el metal y la fracción de materia orgánica disuelta de los lixiviados con peso molecular <1000 Daltons. Estos complejos son indistinguibles del metal libre en base a su comportamiento cinético de intercambio. Los ácidos grasos volátiles (simulados por acetato) representan aproximadamente un 88% del DOC de esta fracción (Majone *et al*., 1998), por lo que es de esperar poco efecto sobre la adsorción de Hg(II) en el caso de lixiviados donde la fracción de DOM predominante sea la fracción con bajo peso molecular. En base al elevado porcentaje de adsorción observado en todo el intervalo de pH, cabe suponer que el mercurio libre o los hidroxocomplejos no sean las únicas especies que participan en la adsorción por lodo rojo, sino también los complejos Hg-ligando de tipo lábil (Hg–acetato) Estos resultados concuerdan con el comportamiento observado por Majone *et al*. (1996) para la adsorción de metales (Cd, Cu y Pb) por caolinita, quienes observaron contribución a la adsorción de las especies complejadas, especialmente de las formas "lábiles".

En presencia de ácido salicílico (Figura 4.2.19) la curva de adsorción de Hg(II) obtenida en función del pH presentó una forma similar a la obtenida en presencia de acetato, aunque la disminución en la adsorción fue más intensa y comenzó a un valor de pH más bajo. En presencia de ácido salicílico, la adsorción máxima (pH_{max}) se observó a pH < ~6; en este intervalo de pH el porcentaje de Hg(II) adsorbido fue de ~76 (±0,3) %. En ausencia de ligando, el porcentaje de adsorción en ese mismo intervalo de pH fue del ~99,7%, lo que supone una reducción en la adsorción de ~24%, un reducción de magnitud similar a la observada en presencia de acetato. A valores de pH >6, la adsorción de Hg(II) experimentó una disminución progresiva hasta alcanzar un valor mínimo del ~44% a pH 12,4, lo que supone una reducción en la adsorción del ~55% en comparación con los sistemas en ausencia de salicilato. A pH ~9 (pH de equilibrio del

lodo rojo en disolución acuosa a la densidad utilizada, 20 g/l), el porcentaje de adsorción en presencia de ácido salicílico fue del ~60%, lo que supone una disminución del ~38% en la adsorción en comparación con los sistemas en ausencia de ácido salicílico.

El ácido salicílico simula la capacidad de complejación de los compuestos fenólicos de los lixiviados. Majone *et al*. (1998) han mostrado que las sustancias fenólicas se encuentran presentes en todas las fracciones de los lixiviados (fracciones definidas de manera operativa en función del peso molecular), sin embargo, el contenido fenólico de la fracción disminuye a medida que la masa molecular aumenta. Los complejos metal–salicilato han sido considerados como complejos "lábiles", rápidamente intercambiables, indistinguibles de la forma libre del catión, y complejos de tipo "lentamente cambiables", distinguibles de la forma libre en base a la cinética de intercambio con resinas de tipo Chelex-100 (Majone *et al*., 1996). Papini *et al*. (2001) mostraron que el 100% de las sustancias fenólicas se encuentran asociadas a la fracción de peso molecular <1000 Daltons en el caso de lixiviados de vertedero jóvenes. Esto supone que los complejos salicilato–Hg(II) pueden ser adsorbidos por las superficies, ya que los complejos formados no son inertes (definidos como aquellos complejos metálicos cuya fuerza es mayor que la de los complejos metal – resina Chelex). De hecho, Majone *et al*. (1998) han mostrado una adsorción del 96% de los complejos fenólicos por caolinita en lixiviados de vertedero. Estos mismos autores mostraron que la adsorción de metales por caolinita en lixiviado de vertedero fue inferior a la observada en presencia de salicilato (10^{-1} M), con porcentajes de adsorción tan altos como el 92,4% para el caso del Pb(II) y del 61,2% para el Cd(II). Estos estudios sugieren, por tanto, que una fracción importante de los complejos Hg(II)–salicilato son adsorbidos por el lodo rojo, y que la reducción en la adsorción observada es consecuencia de efectos cinéticos, ya que estos complejos pueden ser definidos desde el punto de vista de su cinética de intercambio como "lentamente intercambiables" (>24 horas). Los resultados obtenidos sugieren que la presencia de elevadas concentraciones de compuestos fenólicos no suprime la adsorción de Hg(II) por lodo rojo, aunque en sistemas fuertemente alcalinos la efectividad del lodo rojo para retener Hg(II) se ve reducida a la mitad.

La glicina fue utilizada en este estudio como representante de los compuestos orgánicos nitrogenados de los lixiviados de vertedero (Majone *et al*., 1998). Esta fracción representa entre el 15 y el 22% del DOC de los lixiviados de vertederos,

presentando los lixiviados más jóvenes los valores más altos (Majone *et al*., 1996). De acuerdo con Chian (1977), este nitrógeno orgánico se debe encontrar en forma de aminoácidos libres. En presencia de glicina (Figura 4.2.19) la curva de adsorción de Hg(II) obtenida en función del pH fue completamente diferente a la obtenida en ausencia de ligando complejante. La adsorción de Hg(II) fue máxima a pH 5,2 (pH_{max}), donde el porcentaje de adsorción fue del 83,8%. La adsorción experimentó poca variación en el intervalo de pH 4 – 6, para el cual el porcentaje de adsorción estuvo comprendido entre el 78,7 y el 83,8%. Para valores de pH >6 la adsorción experimentó una rápida disminución hasta alcanzar un valor mínimo (pH_{min}) del 39,5% a pH ~8,5, para luego aumentar aproximadamente un 10% hasta un porcentaje de adsorción de ~49% a pH 9,3. La presencia de glicina redujo la adsorción de Hg(II) en el pH_{max} en ~15%, mientras que la reducción fue mucho más marcada a pH >6, así, en el pH_{min} la reducción en la adsorción en presencia de glicina fue de ~60% en comparación con los sistemas en ausencia de ligando complejante.

La curva de adsorción de Hg(II) obtenida presenta dos máximos relativos. Este fenómeno ha sido observado previamente para otros sistemas ternarios metal/adsorbente/ligando, como para el caso del sistema Am (III)/alúmina/ácido húmico (Righetto, 1988) y del sistema Hg(II)/alúmina/ácido húmico (Azimonti *et al*., 1994). Los dos máximos pueden ser generados por la existencia de dos interacciones superficiales del complejo metal–ligando, uno con el ligando orgánometálico y el otro con el ión metálico en contacto directamente con la superficie del óxido (Azimonti *et al*., 1994).

La curva de adsorción fue similar a la obtenida por Yin *et al*. (1996) para la adsorción de Hg(II) por suelos en presencia de materia orgánica disuelta y por Azimonti *et al*. (1994) para la adsorción de Hg(II) por alúmina en presencia de diferentes concentraciones de ácido húmico. Estos autores observaron una rápida disminución de la adsorción a pH >5, que fue atribuida a la complejación del Hg en disolución por la materia orgánica disuelta.

Majone *et al*. (1996) mostraron que la glicina a una concentración inferior a la utilizada en el presente estudio, es capaz de complejar la mayor parte de los metales disueltos (% de complejación del 85,6 – 99,8%) y que esta complejación depende del pH, aumentando el porcentaje de metal complejado con el aumento del pH hasta pH 6,5–7,5, para luego disminuir a pH >8, lo cual se muestra de acuerdo con el comportamiento de adsorción de Hg(II) observado para el lodo rojo. Sin embargo, estos

autores, en estudios posteriores (Majone *et al*., 1996, 1998), clasifican a los complejos metal–glicina como complejos de tipo "lábil" y observaron porcentajes de adsorción de metal a pH 8,3 sobre caolinita en presencia de glicina comprendidos entre el 3,8% para el Cu(II) y el 100% para el Pb(II), lo que indica que el comportamiento de complejación de los metales con la glicina depende en gran medida del metal considerado. La formación de complejos de tipo lábil metal – glicina supone que estos complejos son adsorbidos o intercambiados de manera similar al ión libre y por tanto la influencia en la adsorción debe ser pequeña, pero como se ha comprobado experimentalmente para el lodo rojo, la presencia de glicina cambia significativamente el comportamiento de adsorción y sugiere que la complejación del Hg por los compuestos orgánicos nitrogenados de los lixiviados de vertedero juega un papel importante en el comportamiento de adsorción de este metal.

En este sentido, Lindberg *et al*. (1975) indicaron que una gran proporción del Hg disuelto se encuentra complejado con la fracción orgánica de peso molecular <500 debido a su relativamente mayor acidez total. La naturaleza y reactividad de esos complejos no se conoce bien, aunque se ha demostrado que los grupos funcionales –COOH, $–NH_2$ y –SH son los responsables de la formación de complejos de Hg (Ramamoorthy y Kushner, 1975). La glicina (H_2NCH_2COOH) presenta un grupo funcional carboxilo y un grupo funcional amino. Por lo tanto, la ionización de la glicina puede ser descrita por dos valores de pK. El pK_1 para el grupo COOH es 2,34 y el pK_2 para el grupo $–NH_3^+$ es 9,60 (Lehninger, 1980). El mercurio forma dos tipos de complejos Hg – glicinato 1:1 y 1:2 y también complejos hidroximercurio – glicinato (Reid y Podanyi, 1988). La especiación del Hg(II) en presencia de glicina (Singh *et al*., 1996) muestra que la fracción de mercurio en forma de Hg – glicinato es sustancial (17,3 – 27,8 % del Hg total) en el intervalo de pH 4,0 – 8,0, para concentraciones de glicina por encima de 10^{-4} M, y que para una concentración de glicina de 10^{-2} M, el 99,3% del Hg se encuentra como glicinato de Hg en el mismo intervalo de pH. Para concentraciones de glicina entre 10^{-2} y 10^{-5} M y en el intervalo de pH 4–8 se forman una serie de complejos Hg – glicinato: $HgGly_1$ (complejo Hg–glicinato 1:1), $HgGly_2$ (complejo Hg–glicinato 1:2) y HgGly(OH) (complejo hidroxi Hg – glicinato 1:1). En el intervalo de pH 4 – 8 y para una concentración de glicina de 10^{-2} M, las especies de Hg predominantes son los complejos $HgGly_2$, mientras que a medida que aumenta el pH, la proporción de complejos $HgGly_1$ disminuye. Una proporción significativa de las especies de Hg también se encuentra en forma de complejos HgGly(OH) y $Hg(OH)_2$,

cuya concentración relativa se mantiene más o menos constante en ese intervalo de pH, aumentando ligeramente a pH 8.

Estos complejos Hg–glicinato presentan aparentemente carga neta positiva debido al grupo amino protonado, y puesto que a pH > pH_{pzc} (~8,3) el lodo rojo presenta carga predominantemente negativa la adsorción de estos complejos se ve favorecida, aumentando a valores de pH >8,4. A pH < pH_{pzc}, la superficie del lodo rojo presenta carga predominante positiva, lo que hace que la adsorción de estos complejos no se vea favorecida electrostáticamente. Sin embargo, la adsorción es máxima a pH 5,2, por lo tanto, la adsorción de los complejos iónicos Hg – glicinato se debe aparentemente a la presencia de algunos sitios negativos presentes en las superficies del lodo rojo a pH < pH_{pzc}. Es más, a pH 4 – 5 el grupo COOH de la glicina se encuentra disociado (Lehninger, 1980), por lo que la glicina puede ser adsorbida en las superficies del lodo rojo a ese pH.

Las moléculas de glicina adsorbidas pueden actuar como un nuevo sitio de adsorción. El grupo funcional del ligando orgánico adsorbido puede servir como un sitio nuevo de adsorción para ciertos metales, el cual puede ser incluso más reactivo que las superficies oxídicas (Davies y Leckie, 1978). Esto sugiere que en a pH <6, la adsorción de Hg(II) mediada por glicina adsorbida sobre el lodo rojo puede haber contribuido a mantener la adsorción a valores próximos al 80%; sin embargo, incluso a estos valores de pH la adsorción fue inferior en los sistemas Hg/lodo rojo/glicina que en los sistemas en ausencia de glicina, lo que sugiere que las especies $Hg(OH)_2$ son adsorbidas preferentemente a los complejos Hg–glicinato. A pH >8,3 la glicina puede ser adsorbida por el lodo rojo por los grupos amino protonados a ese pH, de tal forma que pueden actuar favoreciendo la adsorción de Hg al actuar como sitios nuevos de adsorción en la superficie del óxido, contribuyendo al aumento de adsorción observado a esos valores de pH. De hecho, Singh *et al*. (1996) observaron un aumento de la adsorción de glicina con el aumento del pH, siendo máxima a pH 8. En cualquier caso, los resultados obtenidos indican una reducción neta de la adsorción de Hg(II) por lodo rojo en presencia de glicina, probablemente debido a la complejación del Hg(II) por el ligando orgánico, que es capaz de mantener al Hg(II) en disolución, o bien debido a la adsorción del ligando que cubre la superficie del adsorbente

La presencia de EDTA en la disolución (Figura 4.2.19) redujo la adsorción de Hg(II) por lodo rojo a valores próximos al 0% en todo el intervalo de pH (máxima adsorción del 3,7% a pH ~10). Un comportamiento similar fue observado por Majone *et*

al. (1996, 1998) para la adsorción de metales (Pb, Ni, Cu y Cd) por caolinita en presencia de EDTA. Estos autores observaron que los complejos metal–EDTA son muy estables, con porcentajes de intercambio con resinas Chelex–100 prácticamente nulos (Majone *et al*., 1996) y que el porcentaje de metal complejado por el EDTA era del 100%. Los complejos metal–EDTA se incluyen en la clase de complejos denominados "inertes" (Majone *et al*., 1996). Asimismo, Majone *et al*. (1998) observaron porcentajes de adsorción de diversos metales en presencia de EDTA (10^{-3} M) inferiores a los obtenidos en lixiviado de vertedero. Los complejos Hg–EDTA pueden representar los complejos que se forman entre el Hg y la fracción más estable o inerte de los lixiviados de vertedero (peso molecular >12000 Daltons), una fracción que, aunque minoritaria (~4% del DOC), puede representar un porcentaje importante de los metales presentes en el lixiviado, especialmente en el caso de los lixiviados más viejos, para los cuales el 42 – 96% del metal total se acumula en esta fracción dependiendo del metal considerado (Papini *et al*., 2001).

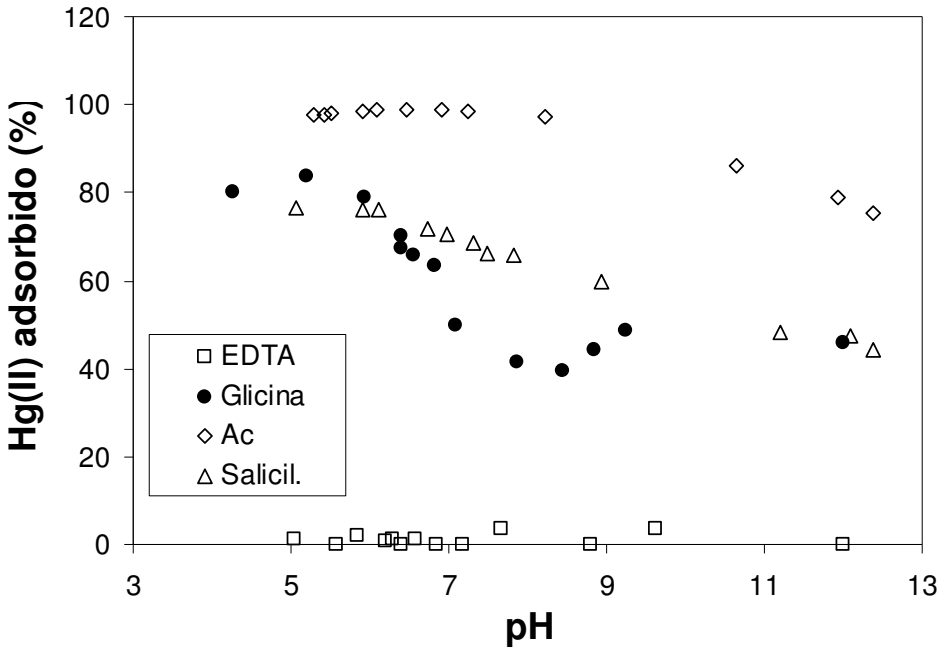


Figura 4.2.19 – Adsorción de Hg(II) por lodo rojo en función del pH en presencia de ligandos orgánicos (acetato, salicilato, glicina y EDTA). Concentración equivalente de DOC = 2000 mg/l. Hg = 80 µM. *I* = 0,124 $NaNO_3$.

Los resultados obtenidos muestran que la adsorción de Hg(II) por lodo rojo en función del pH se ve afectada de manera importante en presencia de ligandos orgánicos, representativos de los diferentes tipos de compuestos orgánicos presentes en los lixiviados de vertederos de RSU. Los diferentes tipos de ligandos afectan de manera diferente a la retención. Así, el acetato y el salicilato, representantes de ácidos grasos volátiles y compuestos fenólicos, respectivamente, afectaron en menor grado a la retención de Hg(II), especialmente el acetato, cuyos complejos (denominados lábiles) se comportan de manera similar a las especies de Hg(II) no complejadas. La glicina, representante de compuestos orgánicos nitrogenados, afectó intensamente a la retención de Hg(II), así, la retención de Hg(II) fue máxima en el intervalo de pH 4 – 6, y disminuyó bruscamente a pH por encima de este valor. Este comportamiento de retención está causado por la complejación del Hg(II) con la glicina en disolución, que reduce la retención a pH>6, mientras que a pH <6, la adsorción de la glicina y de los complejos Hg-glicina en la superficie del lodo rojo resulta en el aumento de la retención de Hg(II). Los resultados obtenidos sugieren que la complejación del Hg por los compuestos orgánicos nitrogenados de los lixiviados de vertedero desempeña un papel importante en el comportamiento de adsorción de este metal en estos sistemas acuosos. La presencia de EDTA prácticamente anuló la retención de Hg(II) en todo el intervalo de pH estudiado, lo que demuestra la elevada estabilidad de los complejos Hg-EDTA. Estos complejos son representativos de los denominados complejos inertes, formados entre el Hg y la fracción orgánica de mayor peso molecular de los lixiviados.

4.2.1.1.7. Mecanismos de adsorción: propiedades superficiales y adsorción de mercurio.

El comportamiento observado para la adsorción de Hg(II) por lodo rojo en los apartados anteriores sugiere un mecanismo de quimisorción (por formación de complejos superficiales de esfera interna): cinética de adsorción descrita por la ecuación de seudo –segundo orden, cuyo mecanismo implícito es la quimisorción (Ho y McKay, 2000), adsorción poco dependiente del pH en el intervalo 4–12 y adsorción independiente de la fuerza iónica. En este sentido, si el mecanismo de retención predominante es la quimisorción, la interacción con el Hg(II) induce cambios en las propiedades superficiales del adsorbente (lodo rojo), ya que los complejos superficiales formados son una nueva entidad, diferentes de los grupos superficiales existentes antes de la interacción con el metal (Stumm y Morgan, 1996). Estos cambios en las propiedades superficiales se reflejan en cambios en las propiedades electrocinéticas

(micro electroforesis) del sólido, medidas como potencial ζ, y en desplazamientos de las curvas de valoración potenciométricas.

(i) Experimentos electrocinéticos en presencia de Hg(II).

Para estudiar los cambios en las propiedades electrocinéticas del lodo rojo se midió la movilidad microelectroforética, en función del pH, de una suspensión diluida de lodo rojo (0,1 g/l) en $NaNO_3$ 0,01M, en presencia y en ausencia de Hg(II). La dosis de Hg(II) añadido fue de 50 mmol Hg/kg de lodo rojo. Las medidas electrocinéticas permiten diferenciar entre la adsorción mediante una interacción de tipo electrostático entre las partículas cargadas positivamente con una superficie cargada negativamente, y la adsorción mediante una reacción química entre las especies de Hg y los grupos funcionales superficiales (Yin *et al*., 1997).

Los resultados obtenidos, expresados como potencial ζ en función del pH, para el sistema lodo rojo/Hg(II), se muestran en la figura 4.2.20. En ausencia de Hg(II) ($NaNO_3$ 0,01M) el potencial ζ (mV) del lodo rojo disminuye con el aumento del pH desde ~14 mV a pH ~4 hasta ~ -34 mV a pH ~10. El pH_{iso} para este sistema, determinado por extrapolación a ζ = 0, fue 5,1. En presencia de Hg(II), los valores de potencial ζ determinados fueron más positivos que en ausencia del metal; así, el valor de ζ también experimentó una disminución con el aumento de pH desde ~18 mV a pH ~4 hasta ~ -20 mV a pH ~10. El pH_{iso} experimentó un ligero aumento, no significativo, hasta un valor de pH ~5,5. Las diferencias de ζ entre ambos sistemas (en presencia y en ausencia de Hg) fueron poco importantes (no significativas) en el intervalo de pH 4 – 7, para el cual el lodo rojo presenta carga superficial predominantemente positiva, mientras que a pH ≥ ~8 (donde en la superficie del lodo rojo predomina las cargas negativas), el desplazamiento de los valores de potencial ζ hacia valores menos negativos para los sistemas conteniendo Hg(II) fue destacable. Los cambios en la movilidad microelectroforética (y el desplazamiento del pH_{iso}) se consideran evidencias de un mecanismo de adsorción de tipo específico. Los cationes adsorbidos específicamente producen un desplazamiento hacia valores de pH más altos de las curvas de potencial ζ y un aumento del punto isoeléctrico (Stumm, 1992).

La energía de enlace electrostática entre las especies de Hg(II) cargadas positivamente y la superficie del lodo rojo puede ser calculada en términos de la variación del potencial ζ en ausencia y en presencia de Hg (Yin *et al*., 1997; Arias *et al*.,

2004). Este valor de ΔG puede ser calculado mediante la ecuación (James y Healy, 1972; Stumm y Morgan, 1996):

$$\Delta G_{coul} = zF\Psi_{\delta} \qquad [4.2.24]$$

Donde z es la valencia de las especies adsorbidas, F es la constante de Faraday y Ψ_{δ} es el potencial en el plano de adsorción. El valor de Ψ_{δ} puede ser aproximado al potencial ζ (Yin *et al*., 1997).

Los valores calculados de ΔG_{coul} fueron de +3,85 kJ/mol a pH 2, donde la práctica totalidad de las especies de Hg(II) presentes son las especies Hg^{2+} (96%) y de +2,57 kJ/mol a pH 3, donde predominan las especies Hg^{2+} (58%) pero las especies monovalentes $HgOH^{+}$ son también importantes (17%). A estos valores de pH, el potencial ζ fue obtenido por extrapolación a partir de la curva obtenida a ~20 mV. A pH 4, donde la práctica totalidad de las especies de Hg(II) son las especies $Hg(OH)^{0}$ (91,5%) y las especies cargadas positivamente Hg^{2+} y $HgOH^{+}$ representan el 2,2 y el 6,4%, respectivamente, la ΔG_{coul} calculada fue +0,19 kJ/mol.

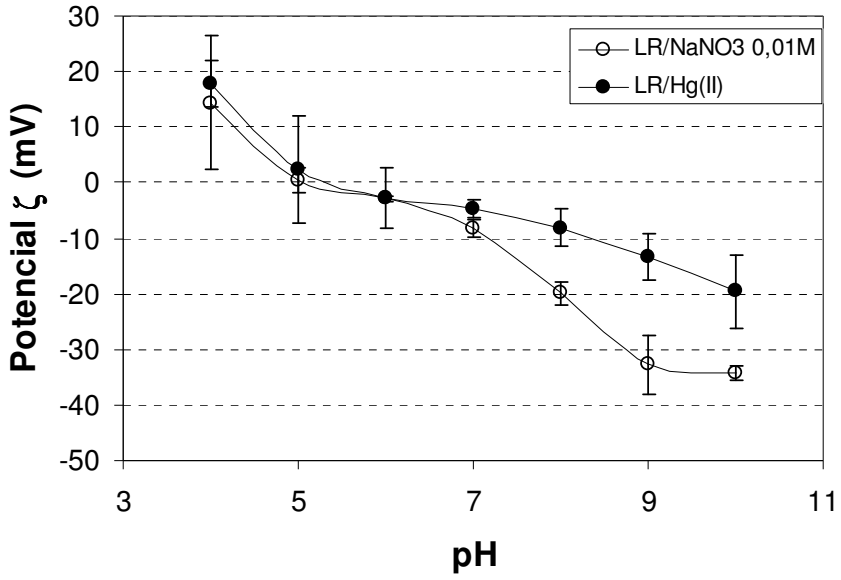


Figura 4.2.20 – Potencial ζ del lodo rojo en función del pH en presencia y en ausencia de Hg(II). Hg = 50 mmol Hg/kg. Densidad de la suspensión = 0,1 g/l. *I* = 0,01M $NaNO_3$. T^a = 20 ± 2 ºC.

La energía de enlace electrostática calculada en función del pH muestra que el proceso de adsorción no se ve favorecido electrostáticamente en base a los valores

positivos de ΔG_{coul} obtenidos. Esta repulsión es mayor a medida que el pH disminuye y la superficie del lodo rojo se hace más positiva y aumenta el porcentaje de especies iónicas Hg^{2+}. Por el contrario, a medida que aumenta el pH, el valor de ΔG_{coul} disminuye, puesto que el potencial superficial y el porcentaje de especies cargadas Hg^{2+} y $HgOH^{+}$ disminuye. Esto significa que al intervalo de pH experimental (pH >4), donde predominan las especies neutras $Hg(OH)_2$, la contribución electrostática al proceso es despreciable.

Teniendo en cuenta las medidas electrocinéticas, junto con los cálculos teóricos, debe ocurrir una interacción química entre las especies de Hg no cargadas y la superficie del lodo rojo. Esta conclusión concuerda con las obtenidas por Tiffreau *et al*. (1995), quienes observaron que la adsorción de Hg(II) en (hidr)óxidos de Fe ocurre mediante un mecanismo de tipo específico.

(ii) Valoraciones potenciométricas en presencia de Hg(II).

Un equilibrio de adsorción puede describirse por la formación de complejos superficiales que se caracterizan, por una parte, por la formación de enlaces entre un metal y los átomos de oxígeno de un grupo funcional superficial, y por otra, por la liberación de protones de la superficie (Tiffreau *et al*., 1995). La carga superficial neta de la superficie de un óxido hidratado se origina por reacciones de transferencia de protones y por complejación superficial (adsorción específica) de iones metálicos y ligandos (Stumm, 1992). La curva de valoración de una suspensión de un óxido en presencia de un catión que se adsorbe de manera específica experimenta un desplazamiento hacia valores de pH más bajos, debido a la liberación de protones como consecuencia del enlace del ión metálico (ecuación 4.2.25), de tal manera que se produce una disminución del pH de la condición protónica cero en la superficie (pH_{pznpc}). En este punto (pH_{pznpc}), la proporción de carga debida a los H^{+} y OH^{-} o sus complejos se hace cero:

$$\equiv S - OH + Me^{2+} \leftrightarrow \equiv SOMe^{+} + H^{+} \qquad [4.2.25]$$

Los cationes adsorbidos específicamente aumentan el pH del punto isoeléctrico pero disminuyen el pH de la condición protónica neta cero (pH_{pznpc}) (Stumm, 1992; Stumm y Morgan, 1996).

En la figura 4.2.21 se muestran las curvas de valoración ácido – base obtenidas para una suspensión de lodo rojo en NaCl 0,01M (50 mg LR:50 ml electrolito), en ausencia y en presencia de dos concentraciones (5 y 50 μM) de Hg(II). Como se puede observar, en el caso de la concentración más pequeña de Hg(II) utilizada (~5 μM o 1 mg/l), la curva de valoración obtenida prácticamente se superpone, en el intervalo de valoración ácida, con la curva de valoración del lodo rojo en ausencia de Hg(II). Sin embargo, para la concentración más alta utilizada (~50 μM o 10 mg/l), la adsorción de Hg(II) se vio acompañada por un desplazamiento de la curva de valoración hacia valores de pH más bajos, y ese desplazamiento fue máximo en el intervalo de pH ~4,5–3. La variación en el pH_{pznpc} consecuencia de la adsorción de Hg(II) fue mínima, presentando un valor de ~8,4 en presencia y en ausencia de Hg(II).

La ausencia de efectos perceptibles para la concentración de 5 μM Hg(II) probablemente se deba a que la concentración de Hg añadida es demasiado baja como para inducir una modificación en la superficie de los óxidos del lodo rojo accesible por métodos potenciométricos.

La adsorción de Hg(II) en la superficie del lodo rojo está acompañada por una disminución de la protonación de la superficie de los óxidos constituyentes del lodo rojo, proceso que puede ser descrito mediante las siguientes reacciones, asumiendo una complejación superficial de esfera interna (Sarkar *et al*., 1999):

$$\equiv S - OH^0 + Hg^{2+} + H_2O \leftrightarrow \equiv SOHgOH^0 + 2H^+$$
$$\equiv S - OH^0 + Hg^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow \equiv SOHg(OH)_2^- + 3H^+$$
$$\equiv S - OH^0 + Hg^{2+} + Cl^- + H_2O \leftrightarrow \equiv SOHgOHCl^- + 2H^+$$

Puesto que la valoración de la suspensión de lodo rojo fue llevada a cabo con HCl y en 0,01 M NaCl como electrolito, y teniendo en cuenta la afinidad del Hg para la complejación con el ión Cl^-, se calculó la especiación del Hg(II) en disolución acuosa para el sistema lodo rojo/NaCl 0,1M/Hg(II) en función del pH mediante el programa de especiación MINTEQA2, con el objeto de conocer si la presencia de Cl podría afectar reduciendo la adsorción del Hg(II) al pH inicial de la valoración, disminuyendo como consecuencia los efectos sobre la superficie del lodo rojo. Al pH inicial de la valoración (pH 8,3 – 8,4), las especies de Hg predominantes en disolución son el $Hg(OH)_2$ (~52%) y el clorocomplejo HgOHCl (~41%), mientras que las especies $HgCl_2$, por las cuales las superficies de los óxidos presentan muy poca afinidad, representaron únicamente el 7%

del total. Como se ha visto anteriormente, la retención de las especies HgOHCl contribuye significativamente a la adsorción total de Hg(II) por lodo rojo. Por tanto, la presencia de ión cloruro no debe reducir de manera importante la adsorción de Hg(II) por lodo rojo antes de la adición de ácido.

El comportamiento de desplazamiento de la curva de valoración de lodo rojo en presencia de 50 µM Hg(II) sugiere un mecanismo de complejación superficial de tipo específico (quimisorción) entre los grupos funcionales superficiales de los óxidos del lodo rojo y el Hg en disolución, incluyendo en el término Hg los hidroxocomplejos $Hg(OH)_2$ y los clorocomplejos HgOHCl.

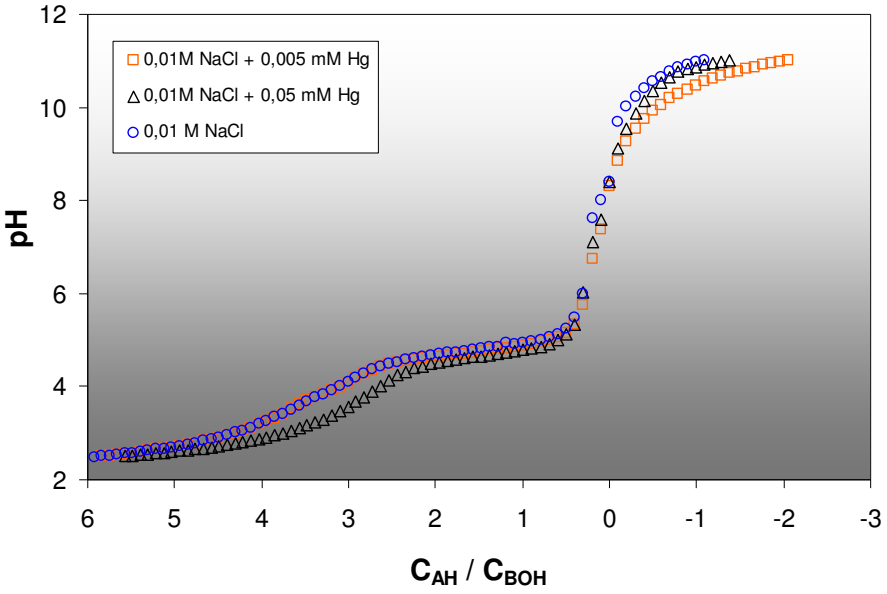


Figura 4.2.21 – Curvas de valoración potenciométrica ácido – base para suspensiones de lodo rojo en ausencia y en presencia de Hg(II) (añadido como $HgCl_2$). Relación sólido : líquido 50 mg: 50 ml. *I* = 0,01M NaCl. Valores positivos (negativos) en el eje X indican concentración de ácido (base) añadido.

4.2.1.2. Desorción de mercurio (II).

Los estudios de desorción ayudan a dilucidar el mecanismo de retención de Hg(II) y son decisivos para evaluar la eficacia neta de un adsorbente para la retención de contaminantes. Con este propósito fueron llevados a cabo una serie de experimentos de desorción de Hg(II) adsorbido en el lodo rojo. Los procesos de desorción estudiados fueron: la cinética de la desorción, el efecto del pH y el efecto de la concentración de Hg(II) adsorbido. Adicionalmente se estudió la liberación de Hg(II) mediante la aplicación del procedimiento de lixiviación TCLP a muestras de lodo rojo conteniendo diferentes concentraciones de Hg(II) adsorbido.

4.2.1.2.1. Cinética de la desorción.

Los experimentos de desorción fueron llevados a cabo a continuación de los estudios de adsorción. La cinética de desorción de Hg para el lodo rojo fue estudiada utilizando tres concentraciones de Hg adsorbido: 0,023 ± 0,0001, 0,242 ± 0,004 y 2,368 ± 0,088 mmol/kg. El período de desorción estudiado fue de 0 – 24 horas y el medio de liberación utilizado fue 0,01M $NaNO_3$. La cinética de desorción de Hg para las tres ocupaciones superficiales se muestra en la figura 4.2.22. En general, las cantidades de Hg liberadas del lodo rojo fueron bajas tras cuatro etapas de extracción (tiempo de liberación total = 24 horas). En el caso de la concentración de Hg adsorbido más baja (23 μmol/kg), la cantidad de Hg desorbida tras 24 horas fue de 1,34 μmol/kg, lo que representa una liberación del 5,84 % del Hg adsorbido. En el caso de la concentración de Hg intermedia (242 μmol/kg), la cantidad total liberada fue de 3,63 μmol/kg tras 24 horas, lo que representa el 1,50% del Hg adsorbido en el lodo rojo. Para la ocupación superficial más alta (2368 μmol/kg), la cantidad de Hg liberada aumentó hasta los 19,04 μmol/kg, lo que representa únicamente el 0,80% del Hg adsorbido en el lodo rojo.

A la vista de estos resultados, es importante destacar en primer lugar que la cantidad de Hg liberada aumentó con la concentración de Hg adsorbido en el lodo rojo, es decir, con la ocupación superficial. En segundo lugar, el porcentaje de Hg desorbido disminuyó al aumentar la ocupación superficial del lodo rojo, disminuyendo ~7 veces al aumentar la ocupación superficial ~100 veces. Este hecho se vio acompañado por un aumento muy inferior de la cantidad de Hg liberada en comparación con el aumento en la concentración de Hg adsorbido; así, al aumentar la concentración de Hg adsorbido de 23 a 242 μmol/kg (~10 veces), la cantidad de Hg liberado experimentó un incremento de tan solo ~2,7 veces, y al aumentar la concentración de Hg adsorbido ~100 veces la

cantidad de Hg liberado solo aumentó ~14 veces. Como resultado, la curva de desorción en función del tiempo tiende a nivelarse y presenta la forma que se muestra en la figura 4.2.22.

Este comportamiento sugiere que el lodo rojo contiene un bajo porcentaje de sitios con los cuales el Hg se enlaza de manera débil (Hg intercambiable), y una mayoría abrumadora de sitios de alta afinidad, con los cuales el Hg establece enlaces de tipo específico, fuertes, con carácter covalente, probablemente mediante la formación de complejos de esfera interna (quimisorción). Al aumentar la ocupación superficial, la contribución relativa del Hg enlazado débilmente (intercambiable, fácilmente lixiviable) a la adsorción neta disminuye y, como consecuencia, el porcentaje de Hg desorbido en relación al Hg adsorbido disminuye al aumentar la ocupación superficial. Un comportamiento similar fue observado por Yin *et al*. (1997) para la desorción de Hg en suelos.

La desorción de Hg se caracteriza por dos etapas (Figura 4.2.22): una etapa rápida, seguida de una reacción más lenta. La etapa más rápida se corresponde con los primeros 60 minutos de resuspensión del lodo rojo, mientras que la etapa más lenta se corresponde con tiempos de liberación por encima de 1 hora. Al final de los primeros 60 minutos de desorción los porcentajes de Hg desorbido fueron del 1,53 ± 0,07, 0,49 ± 0,03 y 0,22 ± 0,02 %, para una concentración de Hg adsorbido de 0,023, 0,24 y 2,36 mmol/kg, respectivamente. Esto supone que en los primeros 60 minutos se libera el 53, 49 y 45% del Hg total liberado tras 24 horas de desorción, para las respectivas concentraciones de Hg en el lodo rojo.

La velocidad del proceso de desorción experimentó una disminución progresiva con el tiempo de liberación (Tabla 4.2.6). Así, la velocidad de desorción en los primeros 15 minutos fue 66, 77 y 49 veces superior a la velocidad de desorción para el período 12 – 24 horas, para una concentración de Hg adsorbido de 0,023, 0,24 y 2,36 mmol/kg, respectivamente. A medida que la concentración inicial de Hg adsorbido en el lodo rojo aumentó, la velocidad de desorción también aumenta, aunque este aumento no fue proporcional al aumento en la concentración de Hg adsorbido. Así, para los primeros 15 minutos de desorción, la velocidad de desorción aumentó 3,3 veces (de 1,4 a 4,7 μmol/kg h) al aumentar la concentración de Hg en el lodo rojo de 0,023 a 0,24 mmol/kg (10 veces) y 4,4 veces (de 4,7 a 20, 5 μmol/kg h) al aumentar la concentración de Hg en el lodo rojo de 0,24 a 2,36 mmol/kg. Esto supone un aumento de solo ~15 veces en la velocidad de desorción correspondiente a un aumento en la concentración adsorbida de

~100 veces. Tras 24 horas de desorción, la velocidad de desorción fue muy baja (0,02 – 0,4 µmol/kg h). Al final del período de desorción (24 h), en el lodo rojo todavía permanecieron retenidos 22 (94,2%), 238 (98,5%) y 2349 (99,2%) µmol/kg de Hg(II), respectivamente. La baja reversibilidad de la adsorción de Hg observada para el sistema Hg(II) – lodo rojo se muestra de acuerdo con el comportamiento descrito por Yin *et al*. (1997) para la desorción de Hg(II) en suelos, quienes observaron una cinética de desorción caracterizada por dos etapas, una lenta y otra rápida y un aumento de la velocidad de desorción con el aumento en la concentración de Hg en el suelo.

Esta reducción progresiva de la velocidad puede deberse a la heterogeneidad superficial del lodo rojo para la adsorción de Hg(II). Así, es posible especular que la liberación rápida se debe a la desorción de Hg(II) enlazado a sitios de baja energía (Hg intercambiable), que se considera fácilmente lixiviable y por tanto biodisponible, mientras que la liberación lenta resulta del Hg(II) enlazado preferentemente a sitios de alta energía.

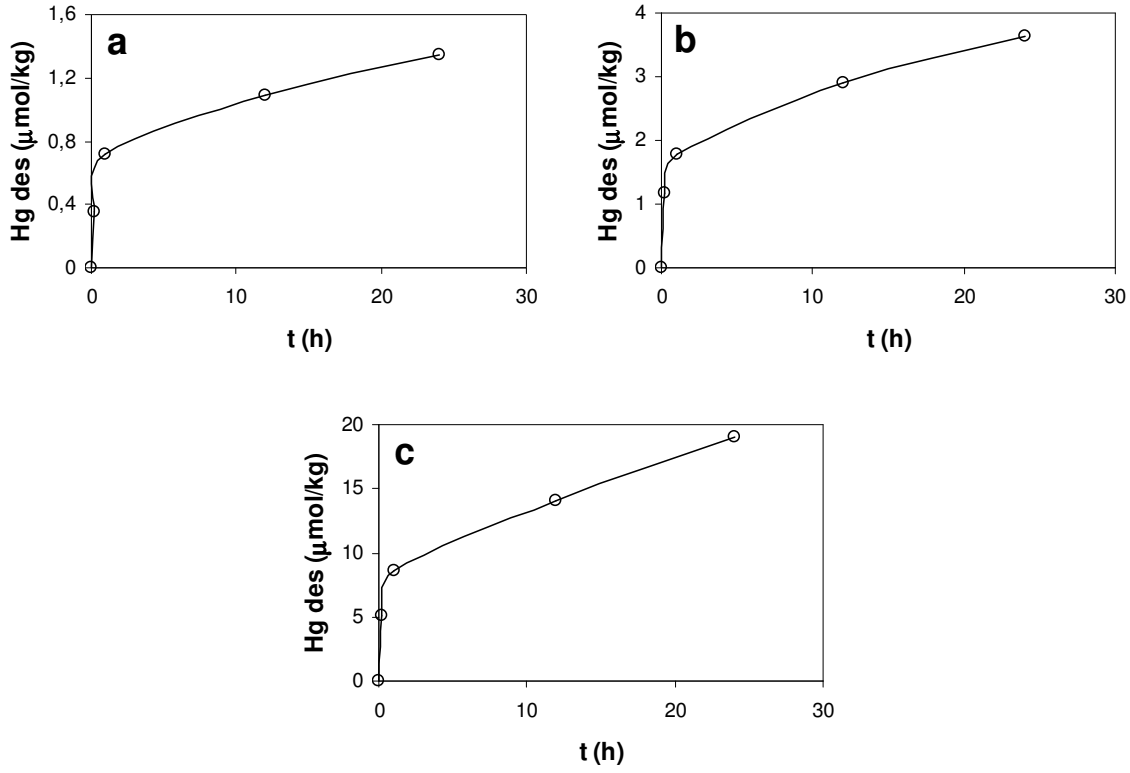


Figura 4.2.22 – Cinética de desorción de Hg(II) (µmol/kg de Hg desorbido vs tiempo) en función de la concentración de Hg(II) adsorbido en el lodo rojo. (a) $Hg_{0(ads)}$ = 0,023 ± 0,0001 mmol/kg, (b) $Hg_{0(ads)}$ = 0,242 ± 0,004 mmol/kg, (c) $Hg_{0(ads)}$ = 2,368 ± 0,088 mmol/kg. *I* = 0,01M $NaNO_3$. Relación lodo rojo : electrolito 1:50. pH ~9.

La disminución del porcentaje de desorción al aumentar la concentración de Hg(II) en el lodo rojo sugiere el predominio de estos sitios de alta energía en la superficie del lodo rojo y que la capacidad de estos sitios para enlazar Hg(II) no alcanzó la saturación para el intervalo de concentración de Hg(II) estudiado.

Tabla 4.2.6 – Velocidad de desorción (µmol/kg h) de Hg(II) para lodo rojo conteniendo tres concentraciones de Hg (II) adsorbido en función del tiempo de liberación. pH = 9. *I* = 0,01M $NaNO_3$. Relación sólido:líquido 1:50.

Hg adsorbido (mmol/kg)	Velocidad de desorción (µmol/kg h)			
	0 – 0,25 h	0,25 – 1 h	1 – 12 h	12 – 24 h
0,023	1,403	0,488	0,033	0,021
0,242	4,694	0,799	0,102	0,061
2,368	20,500	4,684	0,490	0,418

Modelización de la cinética de desorción

Diversos modelos han sido utilizados para describir la cinética de desorción y disolución de cationes metálicos: la ecuación de primer orden, la ecuación de velocidad de dos constantes de Kuo y Lotse, la ecuación de Elovich, la ecuación de difusión parabólica y la ecuación de función potencial, entre otras (Sparks, 1989).

La dependencia de una cinética de primer orden de la desorción de Hg(II) fue evaluada utilizando la siguiente ecuación (Eick *et al*., 2001):

$$\log \frac{Hg_t}{Hg_0} = -\frac{k_d(t)}{2{,}303} \qquad [4.2.26]$$

Donde Hg_t es la cantidad de Hg adsorbido a tiempo t (Hg_0 − $Hg_{desorbido}$) (µmol/kg), Hg_0 es la cantidad de Hg adsorbido a tiempo 0 (µmol/kg), t es el tiempo (h) y k_d es el coeficiente de desorción (h^{-1}). Si una reacción sigue una cinética de primer orden, entonces una gráfica de –log (Hg_t/Hg_0) versus t debería ser una línea recta con pendiente k_d/2,303. La figura 4.2.22 muestra la gráfica de primer orden para la desorción de Hg(II) en lodo rojo para las tres concentraciones de Hg adsorbido estudiadas. Como se puede observar, existen dos procesos, uno rápido (t <60 min) y un proceso más lento (t >60 min), los cuales pueden ser descritos mediante la correspondiente expresión de primer orden y caracterizados por su correspondiente k_d.

Los R^2obtenidos (Tabla 4.2.7) para todas las ocupaciones superficiales indican que la desorción lenta se adecua a la ecuación de velocidad de primer orden, mientras que para el proceso rápido los valores de R^2 fueron <0,9, excepto para la concentración superficial más baja.

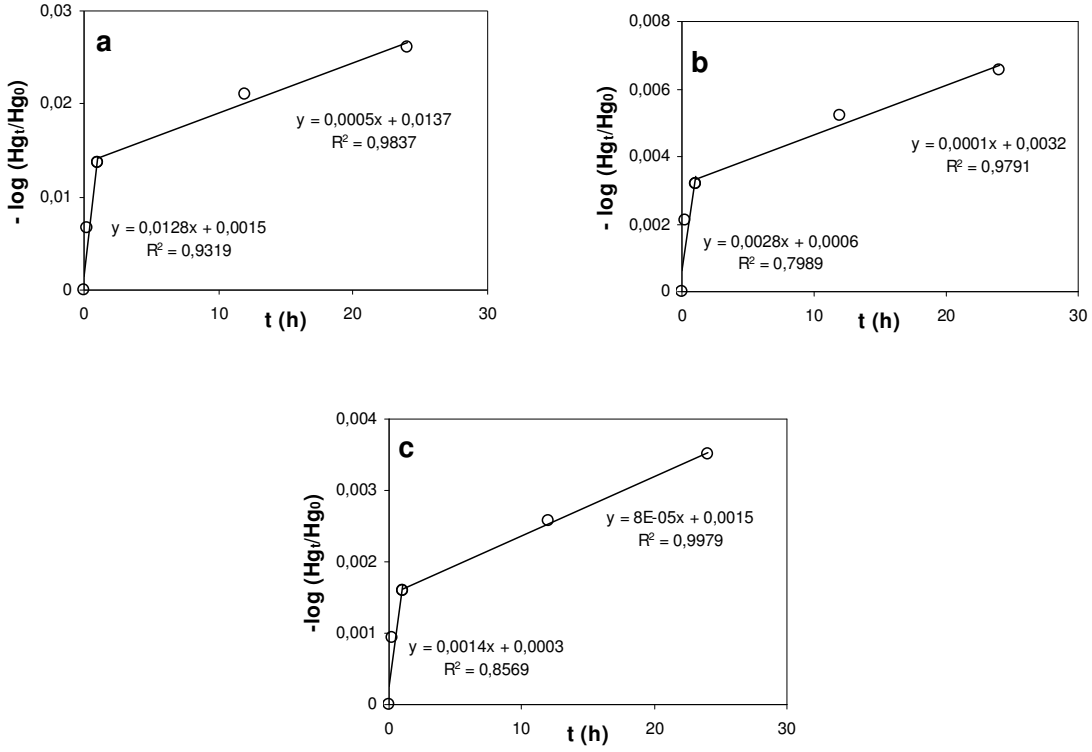


Figura 4.2.23 – Ajuste de la ecuación cinética de primer orden (ecuación 4.2.26) a la cinética de desorción de Hg(II) en función de la concentración de Hg(II) adsorbido sobre lodo rojo. Las dos partes lineales de las gráficas se corresponden con t <60 min y t >60 min. También se muestran las ecuaciones y R^2 correspondientes. (a) $Hg_{0(ads)}$ = 0,023 ± 0,0001 mmol/kg, (b) $Hg_{0(ads)}$ = 0,242 ± 0,004 mmol/kg, (c) $Hg_{0(ads)}$ = 2,368 ± 0,088 mmol/kg.

En la tabla 4.2.7 también se muestran los coeficientes de velocidad para las reacciones de desorción rápida y lenta. Para todas las concentraciones de Hg(II), el valor de k_2 para la desorción de Hg(II) fue inferior al de k_1, lo cual puede ser atribuido a la desorción del Hg(II) enlazado débilmente. Además, los coeficientes de velocidad de desorción disminuyeron en todos los experimentos a medida que aumentó la concentración superficial de Hg(II). Unos resultados similares han sido observados para la desorción de Pb(II) en goethita (Eick *et al*., 1999) y Ni(II) en caolinita (Eick *et al*., 2001), los cuales pueden relacionarse con diferencias en el tipo de complejos

superficiales formados y con la heterogeneidad de los sitios superficiales del sólido (Eick y Fendorf, 1998). Igualmente, Wang *et al*. (1991) observaron que la liberación de Hg en sedimentos de río y lagos siguió una cinética múltiple de primer orden, con una etapa de liberación rápida inicial que se completó en 1 hora, seguida de un proceso de liberación más lento.

Los coeficientes de velocidad de desorción obtenidos varían con la concentración superficial de Hg(II), lo cual indica que la reacción no es verdaderamente un proceso de primer orden (Eick *et al*., 2001). Estas diferencias sugieren que, aunque la ecuación de velocidad de primer orden describe el proceso moderadamente bien, la desorción de Hg(II) puede ser un proceso más complejo que implica más reacciones elementales que estrictamente las de primer orden. Por esto, fueron aplicados otros modelos simples para describir la cinética de desorción de Hg(II): ecuación de Elovich, ecuación de dos constantes de Kuo – Lotse, difusión parabólica y ecuación de función potencial. Los valores de las constantes obtenidos y sus correspondientes valores de R^2 para las diferentes ecuaciones de velocidad se muestran en la tabla 4.2.8.

Además de la ecuación de velocidad de primer orden, los diferentes modelos ensayados describieron adecuadamente el proceso de liberación ($R^2 \geq 0{,}94$). Entre los diferentes modelos ensayados, la ecuación de difusión parabólica (ecuación 4.2.27) presentó un mayor ajuste a los datos experimentales ($R^2 > 0{,}99$). Esta ecuación puede ser utilizada para determinar si un fenómeno controlado por difusión actúa limitando la velocidad del proceso, aunque un buen ajuste de la ecuación de difusión a los datos experimentales no es suficiente para inferir que el único proceso responsable sea la difusión (Sparks, 1989). Esta ecuación deriva originalmente de la difusión radial en un cilindro, donde la concentración de ión en la superficie del cilindro es constante, e inicialmente la concentración de ión en todo el cilindro es uniforme. Se asume también que la difusión iónica a través de las caras superior e inferior del cilindro es despreciable (Sparks, 1989). Los datos de adsorción fueron descritos utilizando la siguiente ecuación de difusión parabólica (Crank, 1975):

$$\frac{1}{t}\left(\frac{q_t}{q_\infty}\right) = \frac{4}{\pi^{1/2}}\left(\frac{D}{r^2}\right)^{1/2}\frac{1}{t^{1/2}} - \frac{D}{r^2} \qquad [4.2.27]$$

Donde q_t es la cantidad de metal desorbida a tiempo t, q_∞ es la cantidad correspondiente a tiempo infinito y r es el radio del cilindro.

Por tanto, una gráfica de $(q_t/q_\infty)/t$ versus $1/t^{1/2}$ es una línea recta con intercepto ($-D/r^2$) y pendiente (Figura 4.2.23):

$$\frac{4}{\pi^{1/2}}\left(\frac{D}{r^2}\right)^{1/2} \qquad [4.2.28]$$

Los valores del coeficiente de difusión D obtenidos se muestran en la tabla 4.2.8 y fueron del orden de 4,6 – 8,5 $\times 10^{-13}$.

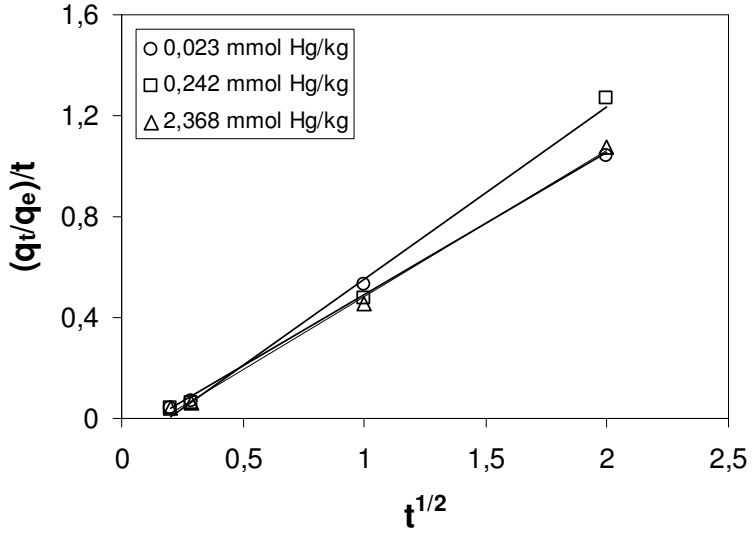


Figura 4.2.23 – Ajuste de la ecuación de difusión parabólica (ecuación 4.2.27) a la cinética de desorción de Hg(II) en función de la concentración de Hg(II) adsorbido sobre lodo rojo.

Es sabido que en la reacción de metales con suelos se encuentran implicados procesos de reacción química y de difusión en el sólido. Frecuentemente, se ha observado que la difusión es la etapa limitante de la velocidad y diversos estudios han considerado a los procesos de difusión como la causa responsable de la histéresis adsorción/desorción, que aumenta con el tiempo de envejecimiento del suelo (Yin *et al*., 1997; Eick *et al*., 2001), aunque algunos autores sugieren que la histéresis es el resultado del enlace de los metales con diferentes tipos de sitios de la superficie del adsorbente. Amacher *et al*. (1988, 1990) propusieron un modelo multi–reacción para

describir las reacciones de diversos metales con suelos. Estos autores asumieron que los procesos de adsorción/desorción implican tres reacciones que se producen con tres tipos diferentes de sitios: una reacción rápida y reversible, una reacción lenta y reversible y una reacción irreversible. También, es sabido que la información cinética obtenida a partir de métodos *batch* está expuesta a efectos de difusión pronunciados (Yin *et al*., 1997). No es de extrañar por tanto que los procesos de difusión contribuyan en mayor o menor grado al comportamiento cinético de desorción observado para el lodo rojo y que la ecuación de difusión parabólica describa adecuadamente el proceso. De hecho, Yin *et al.* (1997) concluyeron que la difusión de Hg(II) en los microporos intrapartícula del suelo puede ser el principal factor responsable de la irreversibilidad observada para la adsorción de Hg(II) en suelos.

Solamente en muy raras ocasiones las velocidades de adsorción y desorción de metales a las superficies presentan valores iguales. Generalmente, y el sistema Hg – lodo rojo no es una excepción, las velocidades de desorción son mucho menores que las velocidades de adsorción. Este fenómeno puede ser el resultado de diversos procesos (difusión intrapartícula, reacción con diversos tipos de sitios, etc.). La adsorción de un catión a una superficie puede ser un proceso que está favorecido termodinámicamente, como se ha visto la adsorción de Hg(II) por lodo rojo lo es (valores negativos de ΔG); sin embargo, la reacción inversa (desorción) puede requerir una gran energía de activación (E_a) y puede no estar favorecida termodinámicamente (McBride, 1994). En este sentido, la ecuación de Elovich (Tabla 4.2.8) describió bien el proceso ($R^2 \geq 0{,}96$) (Figura 4.2.24a). Esta ecuación asume una distribución heterogénea de energías de adsorción, donde la E_a aumenta linealmente con la ocupación superficial (Low, 1960). El aumento de la E_a con la concentración superficial de Hg(II) puede verse reflejado en la disminución observada en el porcentaje de desorción con el aumento en la concentración de Hg(II) adsorbido. La constante α de Elovich disminuyó con el aumento en la concentración de Hg(II), reflejando el aumento en la velocidad de desorción con la concentración de Hg(II). Se ha sugerido que esta ecuación no describe un único mecanismo, sino que describe una serie de procesos diferentes incluida la difusión superficial (Sparks, 1989).

Havlin y Westfall (1985) y Havlin *et al*. (1985) utilizaron una ecuación de función potencial para describir la liberación de potasio en suelos, encontrando que esta ecuación de velocidad (Tabla 4.2.8) describía adecuadamente el proceso. También observaron una alta correlación entre los valores de las constantes de la ecuación *a* y *k* y

la liberación de potasio “no intercambiable”. Esta ecuación presentó un buen ajuste a los datos experimentales de liberación de Hg en lodo rojo (Figura 4.2.24b), aunque, al igual que la ecuación de Kuo–Lotse (gráfica no mostrada), se trata de una ecuación empírica con poco fundamento de tipo mecanístico. En esta última ecuación de velocidad, el significado del exponente 1/*m* no está claro, aunque generalmente es <1 y se relaciona con las características del adsorbente.

Los resultados obtenidos (baja reversibilidad de la adsorción) sugieren el establecimiento de enlaces estables (quimisorción) entre el Hg(II) y los grupos funcionales de la superficie del lodo rojo. Solo una pequeña parte del Hg(II) adsorbido (0,8 – 5,8%) se enlaza de manera débil con la superficie del lodo rojo, y es susceptible de removilización. Los resultados también muestran que aunque la cantidad de Hg(II) liberado aumenta con la concentración de metal adsorbido, el porcentaje relativo de liberación disminuye.

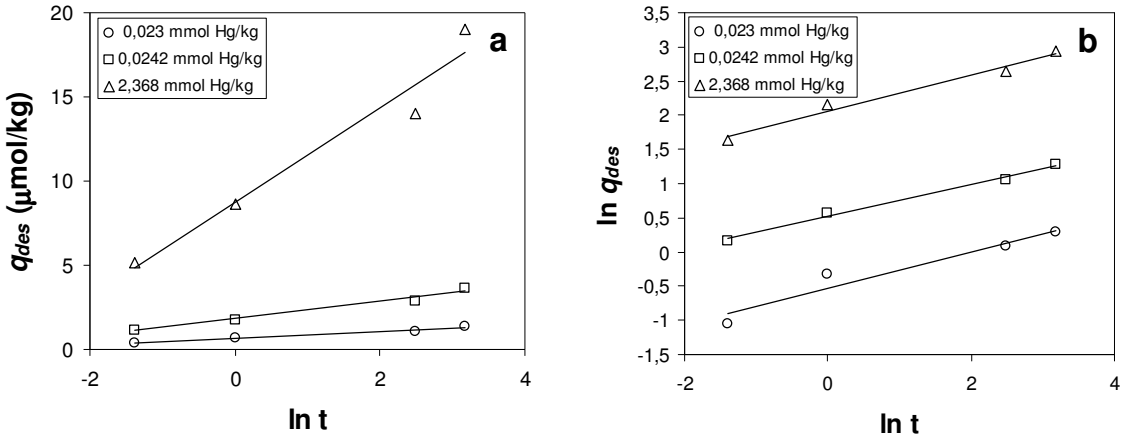


Figura 4.2.24 – Ajustes de (a) la ecuación de Elovich y (b) de la ecuación de función potencial de Havlin y Westfall a la cinética de desorción de Hg(II) en función de la concentración de Hg(II) adsorbido sobre lodo rojo.

Tabla 4.2.7 – Parámetros de la ecuación de velocidad de primer orden para la desorción de Hg(II) en lodo rojo. pH ~9. *I* = 0,01 M $NaNO_3$.

Concentración inicial de Hg(II) (μM)	Concentración de Hg(II) adsorbido (mmol/kg)	k_1	R^2	k_2	R^2	Hg desorbido de la superficie (%)
0,499	0,023 ± 0,000	$2{,}95 \times 10^{-2}$	0,9319	$1{,}15 \times 10^{-3}$	0,9837	5,84 ± 0,48
4,985	0,242 ± 0,004	$6{,}45 \times 10^{-2}$	0,7989	$2{,}30 \times 10^{-4}$	0,9791	1,50 ± 0,16
49,853	2,368 ± 0,088	$3{,}22 \times 10^{-2}$	0,8569	$1{,}84 \times 10^{-4}$	0,9979	0,80 ± 0,00

Tabla 4.2.8 – Parámetros de las ecuaciones de Elovich, ecuación de velocidad de dos constantes de Kuo y Lotse, ecuación de difusión parabólica y ecuación de función potencial para la desorción de Hg(II) en lodo rojo. pH ~9. *I* = 0,01 M $NaNO_3$.

Modelo	Ecuación	Gráfica	Hg adsorbido (mmol/kg)	Parámetros		
				α	a	R^2
Elovich	$\frac{dq_{des}}{dt} = ae^{-\alpha q_{des}}$	q_{des} vs t	0,023	4,968	5,324	0,9801
			0,24	1,954	17,927	0,9787
			2,4	0,357	62,671	0,9568
				k_d	m	R^2
Kuo y Lotse	$q_{des} = k_d C_0 t^{1/m}$	log q_{des} vs log t	0,023	0,0254	3,715	0,9395
			0,24	$6{,}94 \times 10^{-3}$	4,234	0,9921
			2,4	$3{,}31 \times 10^{-3}$	3,748	0,9792
				D		R^2
Difusión parabólica	$\frac{1}{t}\left(\frac{q_t}{q_\infty}\right) = \frac{4}{\pi^{1/2}}\left(\frac{D}{r^2}\right)^{1/2}\frac{1}{t^{1/2}} - \frac{D}{r^2}$	$(q_t/q_\infty)/t$ vs $1/t^{1/2}$	0,023	$4{,}575 \times 10^{-13}$		0,9964
			0,24	$8{,}506 \times 10^{-13}$		0,9924
			2,4	$6{,}200 \times 10^{-13}$		0,9978
				a	k	R^2
Función potencial	$q_{des} = a\, t^k$	ln q_{des} vs ln t	0,023	1,713	0,2692	0,9395
			0,24	1,680	0,2362	0,9921
			2,4	7,840	0,2668	0,9792

4.2.1.2.2. Efecto del pH

La desorción de Hg(II) previamente adsorbido en el lodo rojo fue estudiada en función del pH en el intervalo de pH ~4 – 12. Los resultados obtenidos (curva de desorción versus pH) se muestran en la figura 4.2.25. En contraste con la curva de adsorción, la desorción de Hg dependió del pH del medio. La cantidad de Hg desorbido aumentó a pH <5 y a pH alcalino, donde se liberó el 2,8 – 1 % del Hg adsorbido en el lodo rojo en el intervalo de pH 10 – 12.. A valores de pH <5 la liberación de Hg experimentó un aumento gradual, llegándose a liberar a pH ~4 el 0,7% del Hg adsorbido.

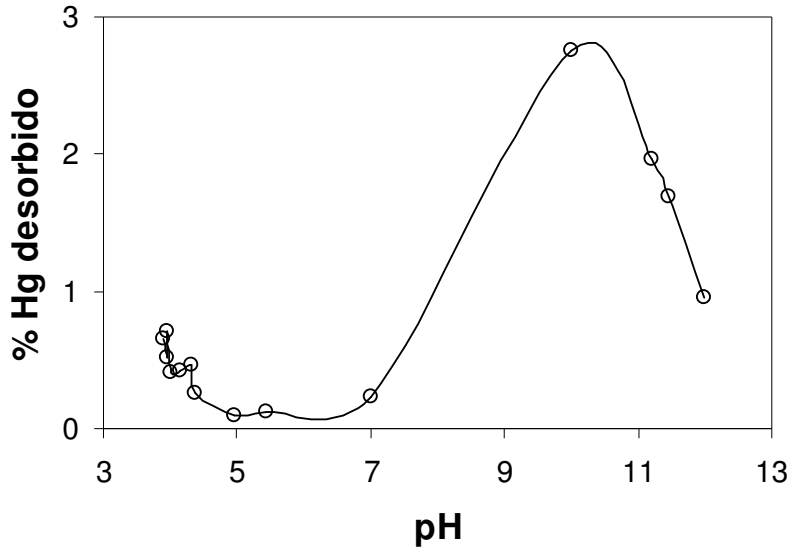


Figura 4.2.25 – Efecto del pH en la desorción de Hg(II) (expresada como porcentaje del Hg(II) adsorbido previamente sobre lodo rojo al mismo valor de pH). Concentración de Hg adsorbido = 2,3 – 2,5 mmol/kg. *I* = 0,01M $NaNO_3$. Relación lodo rojo : disolución 1:50. Los datos mostrados representan la suma de las cantidades liberadas en dos etapas consecutivas de liberación.

En general, los porcentajes de desorción (en relación al Hg previamente adsorbido) fueron muy bajos en todo el intervalo de pH, incluso en medios ácidos y alcalinos, lo que indica la estabilidad de los enlaces establecidos entre el Hg (principalmente como hidroxocomplejos) y los grupos superficiales de los óxidos del lodo rojo, comportamiento que concuerda con un mecanismo de quimisorción. El aumento de la liberación a pH <5 puede ser explicado como consecuencia del

desplazamiento del Hg(II) por los iones H^+ y, sobre todo, por la disolución parcial de algunos componentes del lodo rojo (aluminosilicatos de tipo zeolítico, DSP) a esos valores de pH. El aumento de la liberación de Hg(II) a bajos valores de pH coincide con el comportamiento de desorción observado por Arias *et al*. (2004), quienes observaron desorción significativa del Hg únicamente a pH <2,5 en complejos caolín – ácido húmico. El aumento en la liberación de Hg a pH alcalino puede deberse a procesos de desplazamiento por competición entre los iones OH^- y de Hg(II) por los mismos grupos superficiales (Sarkar *et al*., 1999).

La comparación de las curvas de desorción y adsorción de Hg obtenidas permite evaluar la eficiencia neta de retención (Hg que permanece fijado en el lodo rojo) en el intervalo de pH estudiado, estimada por diferencia entre las cantidades de Hg(II) adsorbidas y liberadas al pH correspondiente. La curva de retención neta obtenida se muestra en la figura 4.2.26. Como se puede observar, la eficiencia del lodo rojo para la retención de Hg (II) presentó poca variación en el intervalo de pH 4 – 12, y fue superior al 90% excepto en el intervalo de pH 10 – 11 y a pH ~4, donde el porcentaje de Hg retenido eficazmente fue del 89%.

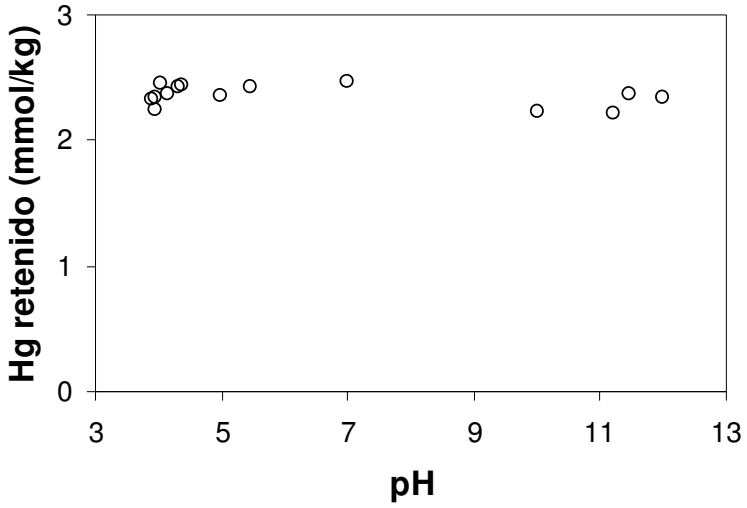


Figura 4.2.26 – Retención neta de Hg(II) (Hg ads – Hg des) por lodo rojo en función del pH. Hg_0 = 50 µM. *I* = 0,01M $NaNO_3$. Relación lodo rojo : disolución 1:50

4.2.1.2.3. Efecto de la concentración de Hg(II) adsorbido.

La isoterma de desorción de Hg(II) para el lodo rojo (Hg desorbido vs Hg en disolución) se muestra en la figura 4.2.27. La isoterma de desorción obtenida muestra un aumento de la cantidad de Hg desorbida con la concentración de Hg(II); sin embargo, para elevadas concentraciones de equilibrio la forma de la isoterma refleja la disminución en el porcentaje de Hg desorbido con el aumento en la concentración de Hg (desde el 1,1 al 0,08%). Esto sugiere que en el intervalo de concentraciones estudiado, la mayor parte del Hg se encuentra enlazado por sitios de alta energía. Por consiguiente, aunque la desorción absoluta aumentó (de 0,12 a 2,04 μmol/kg) con el aumento en la concentración de Hg adsorbido, la fracción de Hg desorbido disminuyó. Las cantidades de Hg desorbido fueron inferiores a las obtenidas en el estudio cinético, debido a que para la obtención de la isoterma de desorción solamente fue realizada una única etapa de desorción (18 h) y con una menor relación líquido:sólido. La isoterma obtenida concuerda con las isotermas de desorción de Hg(II) obtenidas por Yin *et al*. (1997) para diferentes suelos, quienes observaron una marcada histéresis adsorción/desorción, concluyendo que la retención de Hg no está dominada por interacciones de tipo electrostático, sino que se debe a interacciones de tipo específico.

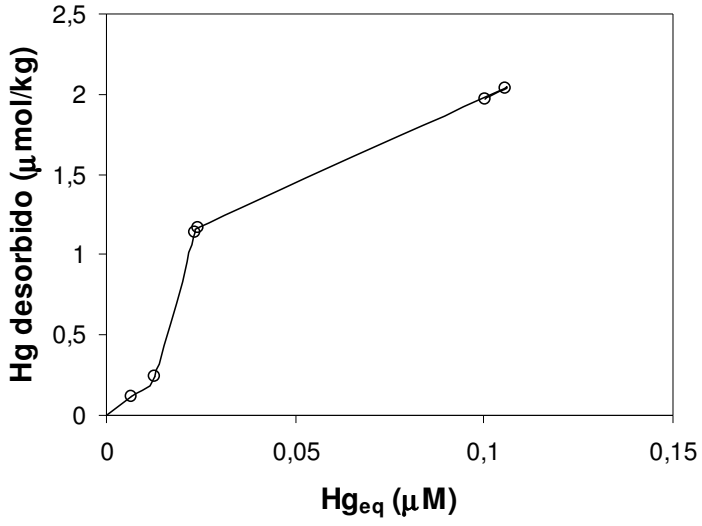


Figura 4.2.27 – Efecto de la concentración de Hg(II) adsorbido sobre lodo rojo en la desorción de Hg (Isoterma de desorción). *I* = 0,01M $NaNO_3$. pH ~9. Relación lodo rojo : disolución 1:50. *t* = 18 horas.

4.2.1.2.4. Liberación TCLP.

La liberación de Hg fue estudiada para dos concentraciones de Hg adsorbido (0,023 y 2,42 mmol/kg) utilizando el procedimiento de lixiviación estándar TCLP (USEPA, 1996). Las concentraciones de Hg en el extracto TCLP fueron 2,8 ± 1,0 y 23 ± 7,1 µg/l para una concentración de Hg(II) adsorbido de 0,023 y 2,42 mmol/kg, respectivamente. Estos valores son inferiores al límite máximo establecido por la USEPA, de 200 µg/l para el Hg, para que un residuo sea considerado peligroso. De acuerdo con estos resultados, el lodo rojo conteniendo Hg en ese intervalo de concentraciones podría ser clasificado como un sólido no peligroso (USEPA, 1996). De nuevo, esta observación sugiere que el Hg adsorbido es retenido fuertemente por los grupos superficiales del lodo rojo. Sin embargo, la concentración de Hg liberada supera la concentración máxima admisible (MCL) establecido por la legislación europea para agua de consumo humano (MCL = 1 µg/l).

4.2.2. Retención de mercurio (II) en sistemas complejos: adsorción en lixiviado de vertedero de residuos sólidos urbanos.

Es sabido que la adsorción de metales pesados puede ser muy diferente en sistemas simples (puros) y en sistemas complejos, donde la retención puede experimentar disminución o aumento debido a procesos de competición con otros cationes presentes, complejación con ligandos orgánicos disueltos o adsorción de tipo ternario (mediada por la adsorción de otro de los componentes de la disolución a la superficie del adsorbente). Esto es especialmente importante para el caso del Hg, debido a su alta afinidad por la materia orgánica y su tendencia a formar complejos con el ión cloruro (Schuster, 1991).

Por estas razones, e igual que para el arsénico, la retención de Hg(II) fue estudiada en disoluciones complejas, utilizando para ello un lixiviado de vertedero de residuos sólidos urbanos (RSU) en funcionamiento. Como se indicó previamente, las razones para elegir un lixiviado RSU como sistema complejo fueron varias, en primer lugar, el enfoque de utilización del lodo rojo adoptado en este estudio (barrera de impermeabilización e inactivación de contaminantes); en segundo lugar, porque un lixiviado de vertedero RSU se caracteriza por presentar concentraciones elevadas de materia orgánica disuelta, aniones (Cl^-, CO_3^-, PO_4^{3-}, etc.), cationes (Ca^{2+}, Na^+, etc.) y coloides, lo que supone un escenario claramente desfavorable para la adsorción, y por último, todavía existen muchos vertederos sin sistemas de sellado adecuados que están emitiendo sustancias tóxicas, como metales pesados, en las aguas subterráneas (Baumann *et al*., 2006).

Los procesos estudiados de la retención de Hg(II) en sistemas lodo rojo/lixiviado RSU fueron: (i) el efecto del tiempo de contacto (es decir, cinética de adsorción), (ii) el efecto del pH, (iii) el efecto de la dosis de lodo rojo y (iv) la isoterma de adsorción.

4.2.2.1. Efecto del tiempo de contacto (cinética de adsorción).

La cinética de adsorción fue estudiada para dos concentraciones iniciales de Hg(II): 9,2 ± 0,1 y 60,5 ± 3,4 μM, valores medidos experimentalmente resultantes de la adición al lixiviado y reacción durante 48 horas de concentraciones de Hg(II), 20 y 200 μM. Esto supone que gran parte del Hg(II) añadido no se encuentra como Hg(II) disuelto, es decir, fue necesario añadir un exceso de Hg(II) del 54–70% para alcanzar concentraciones iniciales de Hg(II) disuelto del mismo orden que las utilizadas en los estudios en sistemas simples. Los experimentos cinéticos fueron realizados al pH de

equilibrio del lixiviado en contacto con el lodo rojo, sin adición de ácido o de base, y se observó que su valor se mantuvo constante durante el período estudiado en un valor de 8,3 ± 0,1.

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.2.28. El comportamiento observado para los sistemas lodo rojo/lixiviado fue anómalo. Para las dos concentraciones iniciales de Hg(II) se observó un aumento significativo de la concentración de Hg en disolución con el tiempo de reacción, lo que se traduce en una disminución de la cantidad adsorbida con el tiempo. Para la concentración de Hg(II) más baja, el porcentaje de Hg retenido disminuyó desde un valor del ~73% (73,2 ± 1,4%) en los primeros 30 minutos de reacción hasta un porcentaje de ~50% (47,7 ± 2,7%) tras 48 horas de reacción. Para la concentración de Hg(II) más alta, en los primeros 60 minutos el porcentaje de Hg(II) retenido fue del 44,8 ± 0,1%, y en las primeras 4 horas de reacción se observó un aumento del porcentaje de retención hasta un valor de ~46% (45,8 ± 1,7%). Sin embargo, para tiempos >4 horas, el porcentaje de Hg(II) retenido disminuyó hasta alcanzar un valor de ~20% en la retención (19,5 ± 1,1%) a las 48 horas de contacto.

Este comportamiento cinético sorprendente puede deberse, o bien a la desorción del Hg adsorbido en las etapas iniciales, a medida que progresa la reacción, por complejación con ligandos orgánicos presentes en el lixiviado, los cuales pueden actuar como agentes extractantes; o bien al progresivo aumento en la concentración de Hg disuelto por cesión del Hg asociado a la fracción sólida coloidal del lixiviado. En este sentido, Jensen y Christensen (1999) mostraron que más del 60% de las concentraciones totales de metales pesados presentes en lixiviados de cuatro vertederos de Dinamarca se encontraban asociados a los coloides del lixiviado. En otro estudio, Jensen *et al*. (1999) encontraron que en agua subterránea contaminada en las proximidades de vertederos, a la que se añadió metales pesados, éstos se encontraban asociados a los coloides. Una revisión reciente indica una asociación significativa entre los iones de metales pesados y los coloides orgánicos de lixiviados de vertedero (Baun y Christensen, 2004). Recientemente, Baumann *et al*. (2006) observaron que una gran fracción de diferentes iones metálicos se asocia a los coloides y partículas de los lixiviados de vertedero.

Puesto que para los sistemas lodo rojo/lixiviado el 54–70% del Hg(II) total añadido no se encontró como Hg disuelto, es plausible pensar que parte de este Hg (probablemente asociado a la fracción coloidal) se vaya cediendo paulatinamente a medida que la reacción progresa y el Hg soluble va siendo retirado del lixiviado por

adsorción en el lodo rojo, actuando este Hg asociado a los coloides a modo de reservorio. De hecho, la concentración de Hg soluble medida experimentalmente en lixiviado conteniendo Hg, pero no lodo rojo, y sometido al mismo tratamiento que las muestras, aumentó desde 1,84 a 1,89 mg/l y desde 11,7 a 13,7 mg/l, para los sistemas de baja y alta concentración de Hg respectivamente, en el período 0 – 48 horas. Esto sugiere un comportamiento de liberación sostenida de Hg como hipótesis posible para explicar, al menos en parte, la cinética observada. Por otra parte, Drexel *et al*. (2002) han demostrado que el Hg presenta mayor afinidad (basándose en las mayores constantes de enlace obtenidas) por la DOM en disolución que por las superficies y que por la DOM adsorbida sobre estas superficies, lo que resulta en un reparto preferencial del Hg hacia la disolución. Esto supone que es posible que, tras la interacción inicial del Hg(II) con el lodo rojo, el Hg(II) tienda a pasar a la disolución como consecuencia de su afinidad por los ligandos orgánicos en disolución. Puesto que parte de estos complejos son cuantificados como Hg soluble en los análisis mediante CVAAS, la concentración de equilibrio de Hg aumenta. Evidentemente, este comportamiento hace imposible la modelización de los resultados utilizando las ecuaciones cinéticas simples (seudo – primer orden, seudo – segundo orden, etc.), las cuales se basan en una disminución de la concentración del soluto con el tiempo.

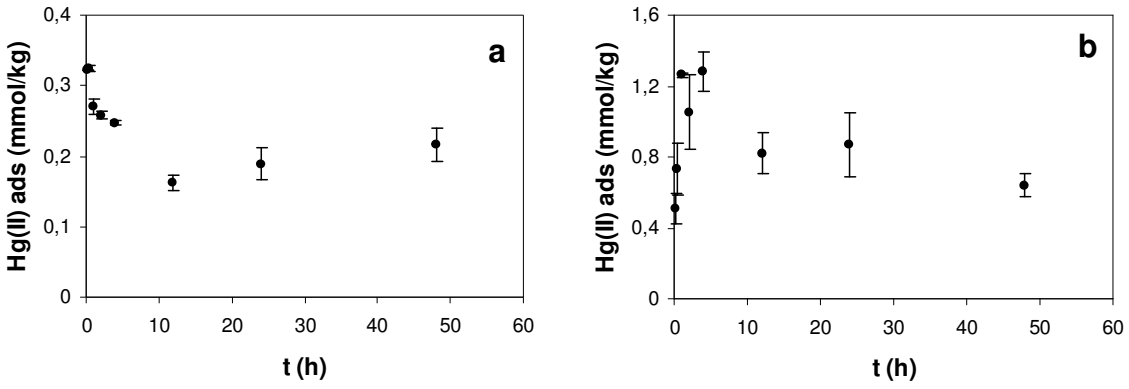


Figura 4.2.28 – Cinética de retención de Hg(II) por lodo rojo en lixiviado de vertedero de RSU conteniendo dos concentraciones iniciales de Hg disuelto (a) Hg_0 = 9,2 ± 0,1 y (b) Hg_0 = 60,5 ± 3,4 µM. Relación lodo rojo : lixiviado 1:50. pH = 8,3 ± 0,1.

Desde el punto de vista de la eficiencia del lodo rojo para retirar Hg del lixiviado, los porcentajes de retención obtenidos fueron inferiores a los porcentajes de

retención obtenidos en sistemas simples lodo rojo/$NaNO_3$ conteniendo concentraciones de Hg(II) de una magnitud similar. Así, para los sistemas simples lodo rojo/$NaNO_3$ los porcentajes de retención fueron ≥98% y >90% para una concentración inicial de Hg añadido de 5 y 50 μM, respectivamente, frente a porcentajes del 42 – 73% y del 18 – 46% para los sistemas Hg/lixiviado y para una concentración de Hg disuelto inicial de ~9 y 60 μM, respectivamente.

4.2.2.2. Efecto del pH.

El efecto del pH en la retención de Hg(II) por lodo rojo en los sistemas Hg/lixiviado RSU fue estudiado en el intervalo de pH ~4 – 11 para dos concentraciones de Hg disuelto: 8,7 ± 1,0 y 71,4 ± 3,7 μM, resultantes de la adición y equilibrio durante 48 horas antes de la adición del lodo rojo, de dos concentraciones de Hg(II) al lixiviado, 20 y 200 μM. Esto significa que aproximadamente el 57 – 64 % del Hg añadido no se encontró en forma de Hg disuelto al inicio de los experimentos de adsorción. Como se ha explicado anteriormente, la fracción mayoritaria de los metales pesados presentes en los lixiviados de vertederos se encuentran asociados a los coloides del lixiviado y a los sólidos en suspensión (Baumann *et al*., 2006).

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.2.29. En contraposición con los sistemas Hg/$NaNO_3$, la retención de Hg(II) por lodo rojo en lixiviado de vertedero sí mostró una fuerte dependencia del pH. La forma de la curva de retención frente al pH fue similar para ambas concentraciones de Hg(II). La retención fue máxima en el intervalo de pH ~4 – 5, en el cual los porcentajes de retención fueron superiores al 96% para ambas concentraciones. El porcentaje máximo de retención (>99%) fue observado a pH ~4 para las dos concentraciones utilizadas. A valores de pH >5,2 – 5,3 se observó una disminución brusca en la cantidad de Hg(II) retenida, desde un porcentaje de retención >96% a pH ~5 a un valor de ~40% a pH ~6. La retención más baja fue observada a pH ~10,5 para ambas concentraciones de Hg(II), en donde el porcentaje de retención fue de ~28% para ambos sistemas.

En comparación con los sistemas Hg/$NaNO_3$, la retención de Hg(II) por lodo rojo en lixiviado de vertedero fue netamente inferior, excepto en el intervalo de pH 4 – 5 (intervalo de máxima retención), en el cual los porcentajes de retención fueron similares para ambos sistemas. Sin embargo, para valores de pH >5, en el caso del sistema Hg/$NaNO_3$ la retención fue del 94 – 99,8 en el intervalo 5 – 12, mientras que para el sistema Hg/lixiviado los porcentajes de retención fueron del ~28 – 60%.

Un comportamiento de adsorción en función del pH similar al observado para el lodo rojo en este estudio ha sido observado por Yin *et al*. (1996) para la adsorción de Hg (II) por suelos ricos en materia orgánica, quienes obtuvieron porcentajes de adsorción del 86 – 98% en el intervalo de pH 3 – 5 y una disminución de la adsorción a pH por encima de este valor. Viraraghavan y Kapoor (1994) también observaron una disminución de la adsorción de Hg(II) por montmorillonita en agua residual con el aumento de pH de 3,5 a 7,5. Azimonti *et al*. (1994) observaron una curva de adsorción similar a la del lodo rojo para la retención de Hg(II) por alúmina en presencia de ácido húmico.

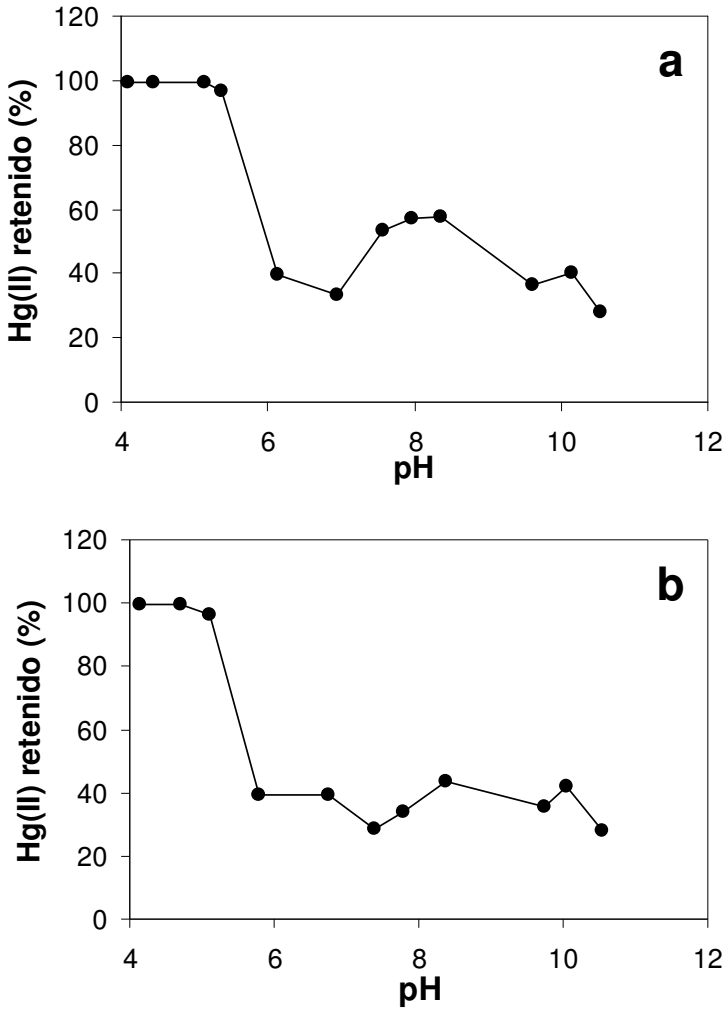


Figura 4.2.29 – Efecto del pH en la retención de Hg(II) por lodo rojo en lixiviado de vertedero de RSU conteniendo dos concentraciones iniciales de Hg disuelto (a) Hg_0 = 8,7 ± 1,0 y (b) Hg_0 = 71,4 ± 3,7 µM. Relación lodo rojo : lixiviado 1:50. *t* = 60 minutos.

Explicando la curva de retención vs pH

Como se ha explicado anteriormente en este trabajo, la curva de retención de Hg(II) por lodo rojo en sistemas simples $Hg/NaNO_3$ puede ser explicada en términos de especiación química del Hg(II) en disolución (siendo las especies adsorbidas principalmente las especies neutras $Hg(OH)_2$) y de propiedades de carga del adsorbente (lodo rojo). Sin embargo, en el caso de los sistemas Hg/lixiviado la situación es más complicada, debido a la presencia de elevadas concentraciones de cloruro y materia orgánica disuelta, los cuales forman complejos estables con el Hg en disolución (Schuster, 1991).

Respecto al ión cloruro, cuya concentración en el lixiviado es de ~50 mM (~6100 y 770 veces la concentración de Hg(II), respectivamente), existen evidencias de que la presencia de cloruro reduce la adsorción de Hg por las superficies (Barrow y Cox, 1992, Yin *et al*., 1996) como consecuencia de la formación de complejos Hg – Cl, que muestran una menor afinidad por la superficie de los óxidos. Sin embargo, el comportamiento de retención de Hg(II) por lodo rojo observado en presencia de ión cloruro muestra que la retención de Hg(II), a la misma concentración que la presente en el lixiviado y para ratios Hg/Cl similares, experimentó una disminución a $pH < pH_{max}$ (pH ~9), con un valor de pH de mínima adsorción a pH ~4, justamente la tendencia contraria que la observada en el caso de los sistemas Hg/lixiviado.

La especiación del Hg(II) en disolución en el lixiviado puede aportar información esencial para explicar el comportamiento de retención observado en función del pH. Tomando como base la composición del lixiviado determinada experimentalmente, la especiación teórica del Hg(II) en el lixiviado a diferente pH fue calculada mediante el programa MINTEQA2. Los cálculos realizados mostraron la formación de más de 100 especies de los diferentes componentes del lixiviado. La diferencia entre carga negativa y positiva total fue del 10 – 19,6%, siendo esos valores comparables a otros valores citados en la bibliografía para esas matrices (Majone *et al*., 1996). La fuerza iónica calculada fue 0,07 M. En la figura 4.2.30 se muestra la especiación del Hg(II) (fracción inorgánica) en el lixiviado en función del pH, que resulta ser más complicada que en los sistemas simples $Hg/NaNO_3$. En el lixiviado, en el intervalo de pH 4 – 7 las especies inorgánicas de Hg(II) predominantes en disolución son los cloro – complejos de Hg(II), $HgCl_2$, $HgCl_3^-$ y $HgCl_4^{2-}$, los cuales no son adsorbidos por la mayor parte de las superficies inorgánicas (Barrow y Cox, 1992). A pH >7 la proporción de las especies Hg(OH)Cl experimenta un aumento, llegando a

representar el 8,5% a pH 8. Algunos autores han observado un aumento de la adsorción con el aumento de la proporción de especies Hg(OH)Cl (Newton *et al*., 1976) y en el presente estudio, para los sistemas simples, se observó también este efecto. Más destacable, es el aumento a pH >7 del complejo del Hg(II) con el amonio [$Hg(NH_3)_2^{2+}$], el cual predomina a pH ≥8 llegando a representar a pH 9 el 92% de las especies de Hg(II) en disolución. A pH >9 la proporción de estas especies disminuye rápidamente, con un aumento concomitante de la proporción del hidroxo–complejo $Hg(OH)_2$, el cual predomina a pH por encima de ~10,3. Las hidroxo–especies de Hg(II) se adsorben fuertemente en las superficies de los óxidos (MacNaughton y James, 1974). El programa también predice la formación de los complejos NH_3 – Hg, $Hg(NH_3)_3^{2+}$ y $Hg(NH_3)_4^{2+}$ a pH >8 y pH >9, respectivamente, pero en mucha menor proporción (2,5 y 0,2% a pH 10, respectivamente). En cuanto al comportamiento de los complejos Hg – NH_3, cabe comentar que el NH_3 se hidroliza a ión amonio (NH_4^+) en disolución acuosa, el cual puede ser adsorbido específicamente en ciertos minerales de la arcilla. Únicamente a pH elevado y bajo condiciones de formación o adición de NH_3, las concentraciones de NH_3 libre serán suficientes ($>10^{-5}$ M) para complejar significativamente el Hg (Schuster, 1991). Estas condiciones representan situaciones extremas, como el caso de un lixiviado de vertedero, caracterizado por una elevada concentración de amonio (0,011 M). Puesto que estos complejos presentan carga positiva, la adsorción específica se verá favorecida electrostáticamente a pH >pH_{pzc} del lodo rojo.

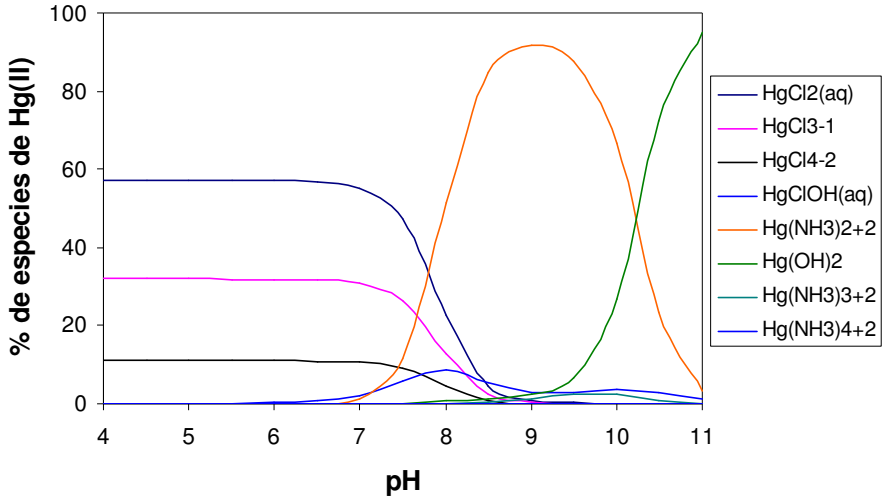


Figura 4.2.30 – Especiación de Hg(II) en disolución para el sistema lodo rojo/lixiviado RSU calculada en función del pH utilizando el programa MINTEQ. Hg = 70 µM.

Por tanto, de acuerdo con la especiación química calculada y atendiendo al comportamiento de adsorción de las diversas especies inorgánicas, la retención del Hg(II) por el lodo rojo en el lixiviado debería aumentar con el pH, siendo inhibida a pH por debajo de la neutralidad, debido al predominio de cloro – complejos, y máxima en sistemas alcalinos, donde predominan las especies $Hg(OH)_2$ y los complejos $Hg - NH_3$. Sin embargo, como se muestra en la figura 4.2.29, el comportamiento observado fue justamente el inverso. Por tanto, debe intervenir otro factor más importante que causa una disminución significativa de la retención de Hg(II) por el lodo rojo a pH >5, 2 – 5,3.

Una posibilidad es que el Hg(II) añadido al lixiviado precipite por su comportamiento de solubilidad o por combinación con algún componente del lixiviado. Al respecto, es importante decir que la formación de un compuesto definido sólido de Hg ha sido descrita únicamente en condiciones reductoras y en presencia de elevadas concentraciones de sulfuro, que favorecen la formación de HgS. Con excepción del cinabrio (α-HgS) no se han identificado otros compuestos sólidos de Hg en suelos contaminados, ni por determinación directa ni mediante cálculos del índice de saturación (Schuster, 1991). En cualquier caso, la precipitación o no de las especies de Hg(II) en el lixiviado fue estudiada en función del pH mediante el cálculo del índice de saturación (*SI*) utilizando el programa MINTEQA2. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.2.9. En el intervalo de pH 4 – 11, y para las concentraciones de Hg(II) añadidas, los valores del *SI* fueron en todos los casos <0, lo que indica la no saturación de la disolución respecto a las diferentes especies de Hg (II) presentes.

Tabla 5.2.9 – Índices de saturación (*SI*) en función del pH para las especies de Hg(II) para el sistema Hg/lixiviado. Hg inicial = 70,9 ± 1,1 µM.

Mineral	pH							
	4	5	6	7	8	9	10	11
$Hg(OH)_2$	-10,42	-8,42	-6,42	-4,44	-2,83	-2,27	-1,21	-0,67
$HgCl_2$	-3,31	-3,31	-3,31	-3,32	-3,71	-5,15	-6,09	-7,54
$HgSO_4$	-16,89	-16,89	-16,89	-16,91	-17,30	-18,73	-19,66	-21,1
Montroidita	-10,30	-8,30	-6,30	-4,32	-2,71	-2,15	-1,09	-0,54

Es más, la concentración de Hg en disolución fue analizada en función del pH para una serie de sistemas Hg/lixiviado, pero en ausencia de lodo rojo, sometidos al mismo tratamiento que los sistemas conteniendo lodo rojo, y los resultados se muestran en la figura 4.2.31. En el intervalo de pH ~4 – 11, la concentración de Hg experimentó

poca variación para ambas dosis añadidas y presentó un valor de 8,7 ± 1,1 y 70,9 ± 1,1 μM, respectivamente. Sin embargo, para valores de pH <4 se observó una disminución marcada en la concentración de Hg hasta un valor mínimo de ~3 y ~30 μM a pH ~1. Los cálculos del *SI* realizados para ese valor de pH dieron valores del *SI* << 0 (-16,193, -3,308 y -17,497 para $Hg(OH)_2$, $HgCl_2$ y $HgSO_4$, respectivamente), lo que sugiere que la disminución en la concentración de Hg es consecuencia de la precipitación de la DOM y del Hg asociado a ésta. Por tanto, tanto los cálculos teóricos como los resultados de los experimentos de solubilidad, sugieren que la precipitación del Hg (II) no es el mecanismo responsable del aumento en la retención de Hg (II) observada a pH <5.

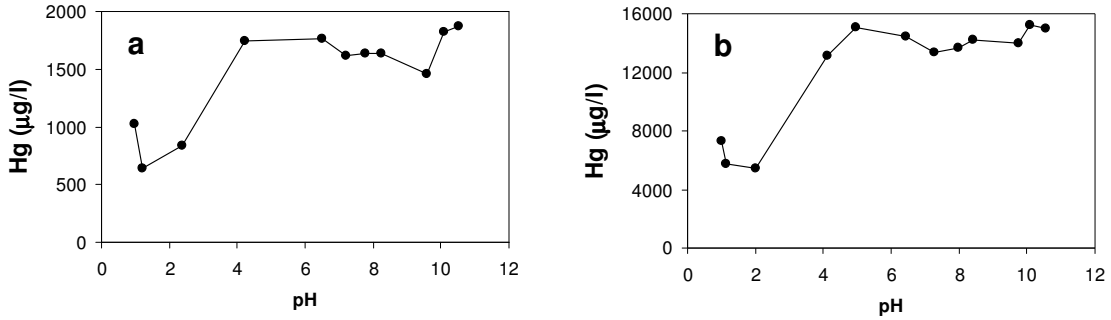


Figura 4.2.31 – Concentración de Hg disuelto en el lixiviado de RSU en función del pH en sistemas idénticos a los utilizados en los experimentos de adsorción pero en ausencia de lodo rojo. (a) Hg_0 = 20 μM, (b) Hg_0 = 200 μM.

Diversos estudios han mostrado que un comportamiento de retención del Hg(II) en suelos en función del pH como el observado en el presente estudio, es decir, aumento a pH ácido y disminución al aumentar el pH, se debe principalmente a la presencia de materia orgánica disuelta (Barrow y Cox, 1992; Yin *et al*., 1996, Yin *et al*., 1997). En este sentido, el lixiviado de vertedero contiene elevadas concentraciones de materia orgánica disuelta (DOM). La fracción orgánica de los lixiviados de vertedero presenta una composición muy variable, incluyendo desde ligandos simples, como acetato o aminoácidos, a compuestos de gran peso molecular con numerosos grupos quelantes fenólicos, carboxílicos y amínicos, como las sustancias húmicas y fúlvicas (Majone *et al*., 1998). La composición de un lixiviado de vertedero varía con el tiempo. Una vez generado, el lixiviado evoluciona mediante un proceso de "estabilización" química que incluye diversas fases, entre las cuales las principales son las fases "ácida" y "metanogénica". En la fase ácida, la concentración de carbono orgánico total (TOC)

alcanza su valor máximo y la fracción orgánica está dominada por los ácidos grasos volátiles (VOAs), un conjunto de ácidos carboxílicos aromáticos y alifáticos de masa molecular relativamente pequeña. Durante esta fase, los VOAs representan el 70 – 95% del TOC, y como resultado, el pH presenta un valor entre 4 y 5. El resto de la fracción orgánica está constituida por fenoles y cantidades traza de compuestos neutros y básicos. La fase ácida puede durar entre 1 y 10 años, dependiendo de las condiciones particulares del sitio. Durante la fase metanogénica, las poblaciones microbianas obtienen energía de la ruptura de los VOAs y liberan metano como subproducto de la respiración. Como resultado, generalmente el TOC es más bajo y el pH aumenta hasta ~7. La fracción orgánica de la fase metanogénica está dominada por compuestos más refractarios, de gran masa molecular, descritos frecuentemente como compuestos similares a los ácidos húmicos y fúlvicos (Schroth y Sposito, 1998). El lixiviado utilizado presenta altos niveles de Ca, Na y K (alta salinidad), de N inorgánico (principalmente como amonio) y elevada concentración de DOC. El pH ligeramente alcalino observado se debe a la elevada concentración de carbonato y de amonio (Majone *et al*., 1996). El vertedero de RSU del cual se obtuvo el lixiviado es un vertedero que no funciona mediante celdillas, con adición constante de residuos, y que llevaba algunos años en funcionamiento, por tanto, es posible que algunos residuos del vertedero se encontraran en fase metanogénica, mientras que otros depositados más en superficie se encontraran en fase acetogénica, y por como consecuencia, el lixiviado no se corresponde exactamente con una de estas dos etapas, sino que presenta características mixtas.

Dada la elevada concentración de TOC en ambas fases, en los lixiviados de vertedero es frecuente la existencia de complejos organometálicos (Schroth y Sposito, 1998). Los ácidos húmicos y fúlvicos se caracterizan por ser importantes agentes complejantes en sistemas naturales, y la presencia de compuestos similares a ellos en el lixiviado sugiere un mecanismo de este tipo.

La presencia de ligandos orgánicos puede favorecer, dificultar o no afectar a la adsorción de metales, dependiendo de las propiedades químicas del sistema (Schuster, 1991). Si el ligando forma un complejo estable en disolución con el metal y este complejo no presenta afinidad por la superficie del adsorbente, el ligando competirá con la superficie por el metal, dificultando la retención de éste. Alternativamente, el complejo puede presentar una atracción fuerte por la superficie, lo que resulta en un

aumento de la adsorción del metal mediante la formación de un complejo superficial ternario (Murphy y Zachara, 1995).

La DOM juega un papel muy importante en la especiación, solubilidad, movilidad y toxicidad del Hg en sistemas acuosos. Estudios mediante métodos espectroscópicos sugieren una fuerte interacción entre el Hg y la DOM, probablemente mediante la formación de enlaces de tipo covalente con los grupos funcionales tiol de la materia orgánica (Xia *et al*., 1999), aunque a elevadas concentraciones el Hg también se enlaza a los grupos funcionales que contienen oxígeno, como los grupos fenol y carboxilo. Aunque las constantes de estabilidad para los complejos Hg – DOM citadas en la bibliografía difieren en más de 25 órdenes de magnitud, estudios recientes sugieren que las constantes de estabilidad para los complejos Hg – DOM son del orden de $10^{22} – 10^{28}$, mucho mayores que los valores citados en la literatura más antigua, y similares a las constantes de estabilidad de compuestos "modelo" que contienen estructuras de tipo tiol (Ravichandran, 2004). Una revisión reciente y completa sobre la interacción del Hg y la DOM puede encontrarse en Ravichandran (2004).

En la figura 4.2.32 se muestra la concentración de DOC (carbono orgánico disuelto) en el lixiviado de vertedero en función del pH, en ausencia y en presencia de lodo rojo. Como se puede observar, la concentración de DOC experimentó una disminución en ambos sistemas con la disminución del pH. Este comportamiento, que coincide con las observaciones de Yin *et al*. (1996), no es sorprendente, puesto que es sabido que las sustancias orgánicas naturales se ven sometidas a procesos de coagulación y precipitación, de tal forma que la solubilidad de los ácidos húmicos disminuye al disminuir el pH (Schuster, 1991). Otro hecho importante observado, es que los sistemas Hg/lixiviado conteniendo lodo rojo presentaron concentraciones de DOC inferiores a los sistemas Hg/lixiviado en ausencia de lodo rojo a pH $\leq$ ~7, intensificándose esta reducción a pH <6.

Las sustancias húmicas se adsorben sobre las superficies minerales que contienen sitios hidroxilados de Al, Fe o Mn (Murphy y Zachara, 1995). El mecanismo de adsorción no ha sido dilucidado completamente, si bien reacciones como intercambio de ligando, enlace de hidrógeno, enlace por puente catiónico y de agua, y enlace por fuerzas de dispersión/enlace hidrofóbico han sido propuestas para explicar el comportamiento de adsorción de las sustancias húmicas. La adsorción de sustancias húmicas aumenta con la disminución del pH, en respuesta al desarrollo de carga positiva en el adsorbente. Esto es consistente con el intercambio de ligando entre los grupos

carboxilados de la sustancia húmica y los hidroxilos superficiales inorgánicos (Tipping y Cooke, 1982). Las evidencias de este mecanismo de intercambio de ligando son indirectas, pero se cree que ocurre según la siguiente secuencia (Sposito, 1984; Zhang y Sparks, 1989):

$$SOH + H^+ \leftrightarrow SOH_2^+ \quad [4.2.29]$$

$$SOH_2^+ + Hu - COO^- \leftrightarrow SOH_2^+ \ - {}^-O - CO - Hu \quad [4.2.30]$$

$$SOH_2^+ + {}^-O - CO - Hu \leftrightarrow SO - CO - Hu + H_2O \quad [4.2.31]$$

Donde SOH representa el grupo hidroxilo superficial, y Hu – COO^- representa el grupo carboxílico húmico. El primer paso es la protonación del hidroxilo superficial inorgánico (4.2.29). La protonación es responsable, en parte, de la dependencia del pH de la adsorción. A continuación, los grupos húmicos pueden formar un complejo de esfera externa con el grupo hidroxilo protonado (4.2.30). El intercambio de ligando (OH_2 por Hu – COO^-) ocurre en la etapa final (4.2.31), produciendo un complejo de esfera interna.

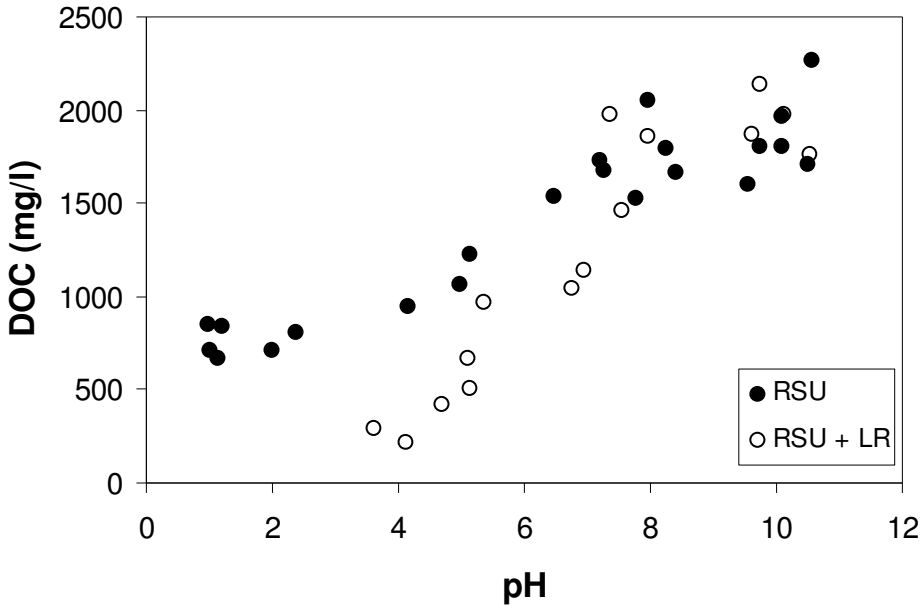


Figura 4.2.32 – Concentración de carbono orgánico disuelto (DOC) en función del pH en (●) lixiviado de vertedero de RSU y (○) lixiviado de vertedero de RSU + lodo rojo (20 g/l).

El aumento en la retención de DOM observado a pH ≤~7 puede explicarse mediante este mecanismo, puesto que a ese valor de pH el lodo rojo presenta carga

superficial predominantemente positiva, exhibiendo grupos hidroxilo protonados. Desde el punto de vista práctico, la capacidad del lodo rojo para retirar DOM del lixiviado es una propiedad adicional muy interesante, puesto que gran parte de los metales presentes en los lixiviados y efluentes se encuentran asociados a la DOM, la cual es por sí misma un agente indeseable en sistemas acuosos.

La complejación del Hg(II) en el lixiviado fue estudiada en función del pH y de la concentración utilizando el modelo WHAM (Windermere Humic Aqueous Model) (Tipping, 1994). El modelo WHAM (Tipping, 1994) es una combinación de diversos submodelos, que incluye modelos para la especiación inorgánica en disolución y un modelo de complejación ión metálico – sustancia húmica, el Model V (Tipping y Hurley, 1992; Tipping, 1993). El Model V es un modelo electrostático de sitios discretos que tiene en cuenta el enlace de tipo específico y de tipo deslocalizado (capa difusa) entre los cationes metálicos y la DOM. El Model V describe el enlace de iones metálicos a las sustancias húmicas por medio de un modelo de sitios de enlace discretos en los cuales el enlace es modificado por interacciones electrostáticas. Existe una relación empírica entre la carga neta húmica y un factor de interacción electrostático. El modelo también tiene en cuenta la acumulación de contraiones en la capa difusa utilizando una expresión de tipo Donnan (enlace no específico). Los sitios de enlace discretos se representan por dos tipos de sitios (tipo A y B) y para cada tipo de sitio se definen cuatro sitios diferentes, presentes en igual cantidad. Los dos tipos de sitios se describen por las constantes de protonación intrínsecas (pK_A y pK_B) y por la variación de sus valores (ΔpK_A y ΔpK_B) para cada tipo de sitio. Existen n_A (meq/kg) sitios de tipo A (grupos de tipo carboxílico) y $n_B = n_A/2$ (meq/kg) sitios de tipo B (grupos de tipo fenólico). El enlace del metal ocurre en sitios de enlace de H^+ individuales o mediante complejación bidentada entre pares de sitios, dependiendo de un factor de proximidad que define si los pares de grupos de enlace H^+ se encuentran lo suficientemente próximos para formar complejos bidentados. Los dos tipos de sitios (A y B) poseen constantes de intercambio intrínsecas diferentes (pK_{MHA} y pK_{MHB}). En el Model V está implícita una correlación entre la afinidad de los sitios monodentados para el enlace con el H^+ y los iones metálicos, es decir, un sitio con alta afinidad por el H^+ presenta también una alta afinidad por todos los iones metálicos. Sin embargo, la introducción de sitios bidentados disminuye esta correlación. Los parámetros del modelo predefinidos, contenidos en la base de datos del programa, fueron obtenidos de datos publicados que

describen el enlace del H^+ y diversos metales a ácidos húmicos y fúlvicos purificados (Tipping y Hurley, 1992, Tipping, 1993).

El modelo WHAM ha sido utilizado con éxito para describir la complejación de metales pesados por lixiviado de vertedero en función del pH y de la concentración (Christensen *et al*., 1999; Christensen y Christensen, 2000). En la modelización WHAM para el sistema Hg/lixiviado el 100% del DOC fue introducido como ácidos fúlvicos (Christensen *et al*., 1999; Christensen y Christensen, 2000). La concentración de DOM fue introducida como mg C/l. En la tabla 4.2.10 se muestran los resultados obtenidos mediante el modelo WHAM para la complejación de Hg(II) en función del pH por la DOM presente en el lixiviado.

Tabla 4.2.10 – Fracción (%) de Hg(II) en disolución y complejado con la DOM en función del pH calculada mediante el modelo WHAM para los sistemas Hg/lixiviado de vertedero de RSU. Concentración de Hg = 71 µM.

pH	Hg en disolución (%)	Hg – DOM – DDL (%)	Hg – DOM (%)
4	78,7	19,9	1,4
4,9	21,7	44,2	34,1
5,2	9,6	47,6	42,8
6,5	0,01	42,8	57,2
7,2	0,0	49,4	50,6
8,2	0,0	61,08	38,9
9,6	0,0	69,9	30,1
10,1	0,0	73,3	26,7
10,6	0,0	78,7	21,3

Hg – DOM – DDL: Hg en la capa difusa de la DOM; Hg – DOM : Hg complejado por la DOM

Como se muestra en la tabla 4.2.10 la fracción de Hg complejado con la DOM aumenta con el aumento del pH, mientras que la fracción de Hg en disolución disminuye drásticamente a pH >5, siendo esta fracción prácticamente nula a pH >6. A pH 4, la fracción de Hg en disolución es muy alta (~78%). El aumento de 1 unidad de pH supone una disminución de esta fracción hasta un valor de ~22%. A valores de pH >6,5 prácticamente el 100% del Hg se encuentra asociado a la fracción orgánica. Los resultados obtenidos por aplicación de este modelo explican el comportamiento de retención observado en función del pH para los sistemas Hg /lixiviado. El elevado porcentaje de Hg no complejado con la DOM a pH ~4 está de acuerdo con los elevados porcentajes de retención de Hg(II) por lodo rojo observados para ese valor de pH. Generalmente, la presencia de DOM ejerce un efecto inhibitorio sobre la adsorción de

los metales debido a la formación de complejos estables, los cuales presentan menor afinidad por las superficies, o por procesos de competición con la superficie por los sitios de adsorción (Schuster, 1991). Otro argumento que refuerza la idea de que la complejación con ligandos orgánicos es el principal factor responsable de la disminución brusca observada en la retención a pH >5 para los sistemas Hg/lixiviado es que el comportamiento de retención observado para lodo rojo en presencia de glicina fue similar al observado en lixiviado (lo que indica a su vez que este ligando orgánico simula bastante bien el poder complejante de los lixiviados de vertedero).

Según estos resultados, y asumiendo que únicamente se adsorbe la fracción de Hg verdaderamente en disolución, el máximo de Hg retenido por el lodo rojo debería ser de ~80% a pH 4. Sin embargo, el porcentaje de retención fue próximo al 100% en el intervalo de pH 4 – 5, e incluso a pH ligeramente por encima de 5 (~5,3), donde el porcentaje de Hg disuelto es únicamente del 9,6%, se observaron porcentajes de retención del ~96%. En relación a esto, se debe tener presente que, de acuerdo con el concepto de complejación superficial, no solo los cationes o los hidroxocomplejos, sino cualquier complejo metálico, pueden ser adsorbido de manera específica en las superficies sólidas (Schuster, 1991). Para los metales que forman complejos fuertes con las sustancias húmicas (como es el caso del Hg, Cu, U), las sustancias húmicas potencian la adsorción del metal sobre óxidos de Fe y Al a bajos valores de pH (pH <6) por co- adsorción, pero disminuyen la adsorción del metal a elevado pH, por formación de complejos acuosos no adsorbibles (Murphy y Zachara, 1995). Davies (1984) y Laxen (1985) concluyeron que la complejación del metal por las sustancias húmicas es más fuerte en las superficies que en la disolución. Tipping *et al*. (1983) sugirieron la formación de nuevos sitios de complejación de metal de alta afinidad cuando las sustancias húmicas se adsorben en goethita y Zachara *et al*. (1994) concluyeron que las sustancias húmicas enlazadas a las superficies minerales ejercían un efecto aditivo en la adsorción de metal.

El comportamiento de retención de DOM observado para el lodo rojo en función del pH es típico de los sistemas ácido húmico/ óxidos de Fe y Al (Murphy y Zachara, 1995). Los ácidos húmicos muestran un comportamiento de adsorción de tipo “anión”, aumentando su adsorción con la disminución de pH. Como consecuencia, los ácidos húmicos adsorbidos tienden a aumentar la adsorción de los cationes metálicos a bajo pH, donde su densidad superficial es más alta (pH ~4, para el lodo rojo) (Figura 4.2.32) (Murphy y Zachara, 1995). Otro efecto es que la adsorción de sustancias húmicas

reduce la carga superficial positiva en la capa difusa, reduciendo la repulsión electrostática de las especies cargadas positivamente. Generalmente, las medidas de movilidad electroforética de suelos con ácidos húmicos adsorbidos muestran movilidad hacia el cátodo, independientemente de la carga intrínseca de la superficie mineral (Tipping y Cooke, 1982; Zachara *et al*., 1994).

En resumen, la curva de retención de Hg(II) por lodo rojo en lixiviado de vertedero puede ser explicada en términos de especiación química del Hg en disolución. El principal factor responsable es la complejación del Hg(II) por la DOM del lixiviado. A bajo pH, la adsorción es máxima (99%) como consecuencia de los bajos porcentajes de complejación y la asociación de la DOM a la superficie del lodo rojo, que potencia la co-adsorción de Hg. A alto pH, la complejación intensa del Hg con la DOM y la ausencia de asociación de la DOM con la superficie del lodo rojo se traduce en una disminución drástica de la retención. El comportamiento observado tiene importantes implicaciones prácticas, así, la reducción observada en la retención de Hg(II) en lixiviados alcalinos debe ser tenida en cuenta.

4.2.2.3. Efecto de la dosis de lodo rojo.

El efecto de la dosis de lodo rojo en la retención de Hg(II) en lixiviado de vertedero fue estudiado utilizando dosis de lodo rojo comprendidas entre 5 y 200 g/l. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.2.33. El porcentaje de retención de Hg(II) aumentó con la dosis de lodo rojo, mientras que la concentración de Hg en el lixiviado experimentó una disminución progresiva con el aumento en la dosis de lodo rojo desde un valor de 12,66 mg/l para una dosis de lodo rojo de 5 g/l hasta un valor de 1,95 mg/l para una dosis de lodo rojo de 200 g/l. Inicialmente, para bajas dosis de lodo rojo, la concentración de Hg disminuye rápidamente, sin embargo, una vez superada cierta dosis de sólido (~50 g/l), la concentración de Hg en disolución disminuye más lentamente. Así, un aumento del doble en la dosis de lodo rojo por encima de ese valor (hasta los 100 g/l) solo supuso una disminución en la concentración de Hg en el lixiviado inferior al 25% (pasando de ~4,3 a ~3,3 mg/l). Este efecto se mantuvo para nuevas adiciones de lodo rojo, así, al doblar de nuevo la dosis de lodo rojo (pasando de 100 a 200 g/l), la concentración de Hg solo experimentó una reducción mínima de ~0,8 mg/l. Por tanto, se puede concluir que la adición de dosis de lodo rojo por encima de los 100 g/l no conlleva un aumento destacable de la retención, teniendo presente que el pH experimental fue de 8,3 – 8,8, el cual es un valor muy desfavorable para la retención de

Hg(II) tal y como se ha explicado en el apartado anterior. Un aspecto reseñable es que el aumento en la dosis de lodo rojo se vio acompañado de un ligero aumento en el pH (~0,6 unidades), pero solo para dosis de lodo rojo por encima de los 100 g/l, lo que se debe al efecto alcalinizante del lodo rojo.

Aunque el lodo rojo fue capaz de reducir en gran medida la concentración de Hg en el lixiviado, incluso en esas condiciones de pH tan desfavorables, la concentración más baja alcanzada fue de 1,95 mg/l, un valor muy superior al valor límite establecido por la OMS para Hg en aguas de consumo de 0,001 mg/l (evidentemente, este objetivo probablemente sea excesivo para un lixiviado conteniendo concentraciones iniciales de Hg tan altas como las utilizadas en este estudio).

Los datos experimentales obtenidos de Hg (mg/l) versus dosis de lodo rojo (g/l) fueron descritos adecuadamente por una expresión de tipo logarítmico (R^2 = 0,9612), por lo que la siguiente expresión empírica puede ser utilizada para estimar la dosis de lodo rojo requerida para disminuir la concentración de Hg desde un valor dado a otro.

$$C_e \text{ (mg/l)} = -2{,}9425 \ln X \text{ (g/l)} + 16{,}914 \qquad R^2 = 0{,}9612 \qquad [4.2.32]$$

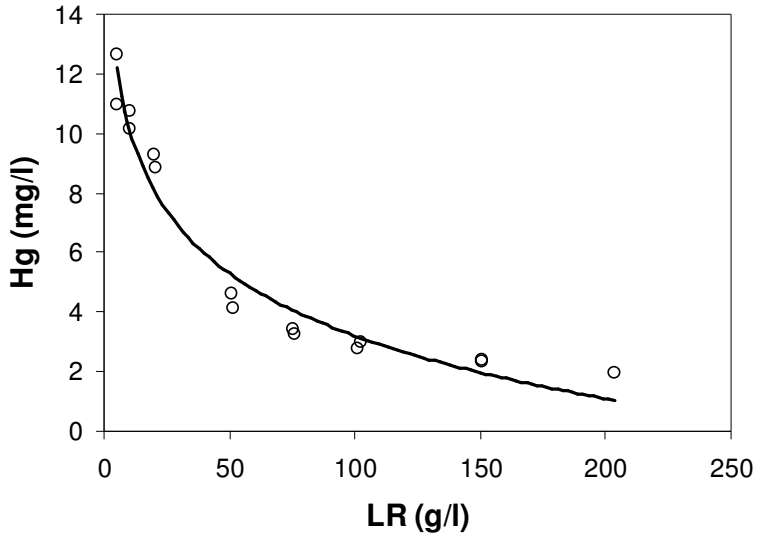


Figura 4.2.33 – Efecto de la dosis de lodo rojo (g/l) en la retención de Hg(II) por lodo rojo. pH ~8,3 ± 0,1. Tiempo de reacción = 24 horas

4.2.2.4. Isoterma de adsorción.

La isoterma de adsorción obtenida para el sistema Hg/lixiviado se muestra en la figura 4.2.34. La curva de adsorción presentó forma sigmoidea, por tanto la isoterma de

adsorción obtenida fue de tipo S, subgrupo 3 de la clasificación de Giles *et al*. (1974). Las isotermas de tipo S se caracterizan por presentar en su parte inicial una pequeña pendiente que aumenta lentamente. Esta parte de la isoterma precede a una zona en la cual se produce un aumento mayor de la pendiente con el aumento en la concentración de soluto. Finalmente, la pendiente disminuye a medida que la ocupación superficial aumenta, llegando a aproximarse a 0 cuando todos los sitios se ocupan. En el subgrupo 3 de las isotermas de tipo S, esta parte va seguida de un nuevo aumento de la adsorción, como se observa en la isoterma de retención de Hg (II) obtenida para el lodo rojo.

La isoterma de tipo S para la adsorción de metales pesados ha sido observada solamente en raras ocasiones. Barrow y Cox (1992) observaron una isoterma de este tipo para la adsorción de Hg en suelos. Sposito (1989) también observó este tipo de isoterma para la adsorción de Cu en suelos. Más recientemente, Yin *et al*. (1997) obtuvieron isotermas de tipo S para la adsorción de Hg(II) en suelos ricos en materia orgánica, mientras que en suelos con bajos contenidos en materia orgánica las curvas de adsorción obtenidas eran de tipo L (tipo Langmuir). Las isotermas de tipo S, subgrupo 3, han sido observadas para el enlace de H^+ a ácidos húmicos y fúlvicos (Černík *et al*., 1995).

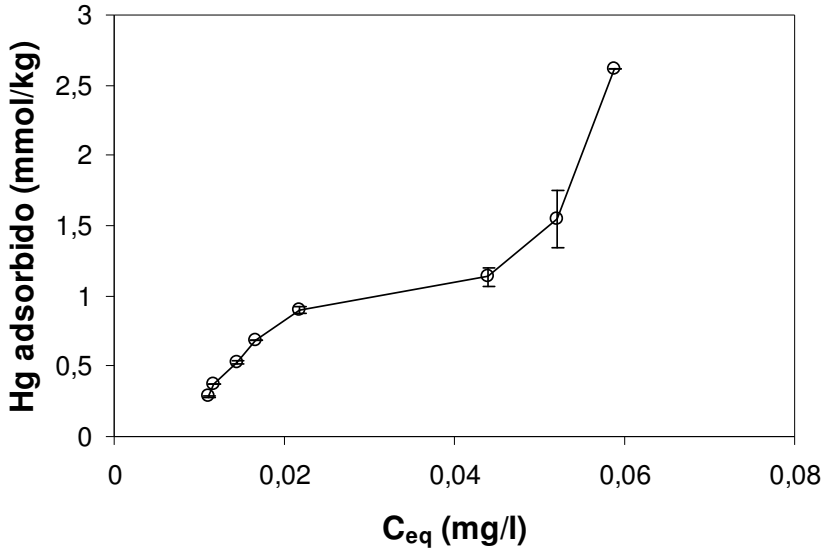


Figura 4.2.34 – Isoterma de adsorción de Hg(II) para el sistema lodo rojo/lixiviado de RSU. pH 8,3 ± 0,1. *t* = 24 horas.

Se cree que este tipo de isotermas son consecuencia de la complejación de los metales por la materia orgánica disuelta. A medida que la concentración de metal aumenta, y supera la capacidad de complejación de la materia orgánica disuelta, la

adsorción aumenta (Sposito, 1989; Yin *et al*., 1997). Otra causa que da lugar a este tipo de isotermas son las fuerzas atractivas soluto – soluto en la superficie del adsorbente que puede provocar una adsorción cooperativa (Hinz, 2001). Como se ha visto al estudiar el comportamiento de adsorción en función del pH, probablemente ambas causas contribuyen a la isoterma de adsorción obtenida, aunque de acuerdo con el comportamiento de adsorción de la DOM en presencia de lodo rojo en función del pH (mayor adsorción en el intervalo de pH ácido) (Figura 4.2.32), y teniendo en cuenta que la isoterma fue obtenida a pH ~8,3 y que la co – sorción actúa principalmente a pH <5,5, este mecanismo probablemente contribuya en menor medida.

Los porcentajes de Hg complejado con la DOM en función de la concentración de Hg fueron calculados mediante el modelo WHAM y los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.2.11. Los porcentajes de Hg verdaderamente disuelto (especies no complejadas) fue 0 en todos los casos, independientemente de la concentración de Hg, lo cual se debe a la presencia de concentraciones de DOM muy altas (>2000 mg/l DOC). Sin embargo, las fracciones Hg–DOM–DDL (Hg en la doble capa de la DOM) y Hg–DOM (Hg complejado por la DOM) experimentaron variación con la concentración de Hg. A medida que aumentó la concentración de Hg en el lixiviado, la fracción de Hg–DDL también aumentó (desde el 50,9 al 70,2%), mientras que la fracción Hg–DOM experimentó una disminución (desde el 49,1 al 29,8%). Esto supone que la fracción de Hg fuertemente complejada disminuyó significativamente al aumentar la concentración de Hg en el lixiviado. El aumento de la fracción de Hg localizado en la capa difusa de la DOM (menos retenido) se traduce en un incremento de la adsorción, probablemente debido a la gran afinidad del lodo rojo por el Hg, el cual es capaz de competir con la DOM por el Hg complejado más débilmente.

Tabla 5.2.11 – Porcentajes de complejación de Hg por la DOM del lixiviado calculados mediante el modelo WHAM en función de la concentración de Hg y de la concentración de DOM en el lixiviado.

Hg (mM)	Hg en disolución (%)	Hg–DDL (%)	Hg–DOM (%)
0,012	0	50,9	49,1
0,014	0	53,5	46,5
0,017	0	58,0	42,0
0,022	0	55,9	44,1
0,044	0	63,0	37,0
0,052	0	68,8	31,2
0,068	0	70,2	29,8

Hg–DDL: Hg localizado en la capa difusa de la DOM. Hg–DOM : Hg complejado por la DOM.

Las isotermas de clase S pueden describirse mediante la ecuación de Freundlich con un exponente mayor que 1 (Hinz, 2001). La isoterma de Freundlich en forma de gráfica log – log se muestra en la figura 4.2.35. La ecuación de Freundlich describió moderadamente bien la isoterma obtenida (R^2 = 0,9195). Los valores obtenidos de la constante de Freundlich K_f y del factor exponencial 1/n fueron 39,77 y 1,042, respectivamente. La constante de Freundlich K_f se relaciona con la capacidad del adsorbente, en este sentido, el valor obtenido de K_f para el sistema Hg/lixiviado fue netamente inferior al valor de K_f obtenido para el sistema simple Hg/$NaNO_3$ (K_f = 101,7), lo que indica que la capacidad del lodo rojo para retener Hg(II) se ve disminuida en presencia de lixiviado.

La isoterma obtenida sugiere la existencia de procesos competitivos como la complejación del Hg por la DOM del lixiviado, sin olvidar la probable asociación del Hg a los coloides presentes en el lixiviado, que actuarían a modo de superficie competitiva por las especies de Hg con el lodo rojo, y se muestra de acuerdo con el comportamiento de adsorción observado en función del pH.

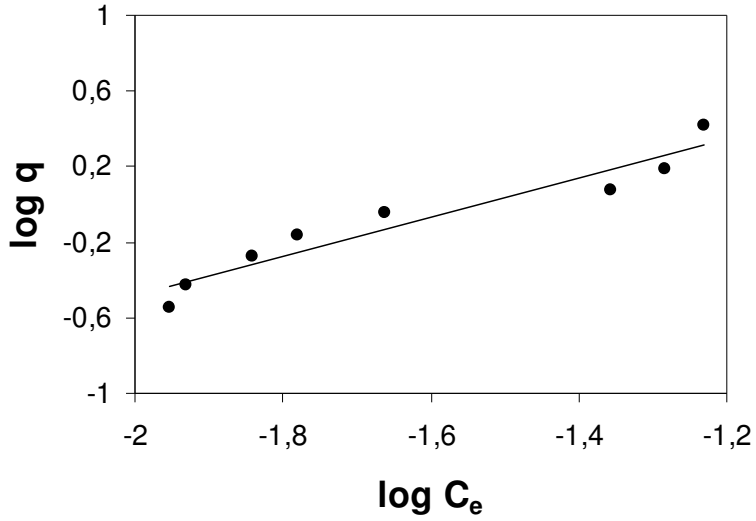


Figura 4.2.35 – Isoterma de Freundlich para la retención de Hg(II) por lodo rojo en el sistema lodo rojo/lixiviado de vertedero RSU. K_f = 39,77, 1/n =1,042.

En conjunto, los resultados obtenidos muestran que el comportamiento de retención de Hg(II) por lodo rojo se ve afectado en gran medida en lixiviado de vertedero de RSU. La velocidad del proceso de retención se vio reducida, así como los porcentajes de retención. Es más, el inusual comportamiento cinético observado sugiere la existencia de procesos simultáneos de desorción de Hg(II) adsorbido con el tiempo

y/o liberación sostenida de Hg(II) asociado a los coloides del lixiviado, que se traducen en un aumento de la concentración de Hg en disolución con el tiempo. En cuanto al efecto del pH, la retención de Hg(II) dependió en gran medida del pH del medio, aumentando en el intervalo de pH 4 – 5 y disminuyendo bruscamente por encima de pH ~5. Los datos de retención de DOM por el lodo rojo en el mismo intervalo de pH y los cálculos de la fracción de Hg complejado por la DOM realizados mediante el modelo WHAM sugieren que el comportamiento de retención observado se debe a la complejación del H por la DOM, que aumenta con el pH, mientras que a pH 4 – 5, la asociación de la DOM al lodo rojo actúa promoviendo la retención de Hg(II) mediante un mecanismo de tipo ternario LR – DOM- Hg. La precipitación del Hg y de las especies Hg – DOM no fue la causa principal de la disminución observada en la concentración de Hg en disolución, puesto que tanto los cálculos del índice de saturación realizados mediante el programa MINTEQA2 como los experimentos realizados en ausencia de lodo rojo mostraron una disminución de la concentración de Hg únicamente a pH <4. La isoterma de adsorción de Hg sobre lodo rojo en lixiviado de vertedero presentó forma sigmoidea. Este tipo de isotermas son consecuencia de la complejación de metales por la DOM, lo que sugiere la existencia de procesos competitivos como la complejación Hg por la DOM del lixiviado.

5. Aplicación de los resultados de los ensayos geotécnicos y de retención de contaminantes: estimación del espesor mínimo de la barrera de lodo rojo y transporte de arsénico y mercurio.

Los datos de propiedades físicas y geotécnicas obtenidos para el lodo rojo aportan información sobre las condiciones óptimas y el comportamiento de una barrera de lodo rojo compactado. Por otra parte los estudios de retención (adsorción) pueden ser utilizados para describir el reparto de contaminantes entre el sólido (lodo rojo) y el líquido (agua, lixiviado, efluente, etc.). Los datos obtenidos de ambos tipos de ensayos pueden ser utilizados conjuntamente para evaluar el espesor mínimo de la barrera y para describir el movimiento de los contaminantes a través de la misma.

Los datos de retención de contaminantes obtenidos mediante ensayos de tipo *batch* han sido utilizados como parámetros de entrada en diversos modelos de descripción del movimiento de compuestos químicos en suelos (Dragun, 1988). Los datos de adsorción *batch* también han sido aplicados con éxito a sistemas de agua subterránea. Así, Curtis *et al*. (1986) observó acuerdo entre la velocidad de migración de solutos orgánicos halogenados en un acuífero de Canadá y las predicciones basadas en los datos de adsorción. En otro estudio descrito por CH2M Hill, Inc. (1986), los datos sobre la distribución y concentración de solutos orgánicos en un sitio contaminado en EE.UU. se mostraron de acuerdo con las predicciones de los estudios de adsorción de laboratorio. Miller *et al*. (1989) encontraron que las isotermas generadas mediante un método *batch* para la adsorción de aniones por suelos fueron muy similares a las derivadas de experimentos de flujo en columna. Recientemente, los datos de adsorción obtenidos de ensayos de laboratorio *batch* (parámetros de la ecuación de Freundlich) han sido aplicados a un escenario a escala de campo para describir el transporte de Cd a través de una barrera de arcilla compactada en un vertedero de residuos sólidos (Du y Ayashi, 2006).

En este apartado se aplican los datos obtenidos de los ensayos de adsorción *batch* para arsénico(V) y mercurio(II), en conjunción con los datos geotécnicos, en cálculos de movimiento de estos solutos a través de una barrera de lodo rojo compactado. Estos cálculos son utilizados particularmente para estimar el espesor mínimo de la barrera requerido para evitar el movimiento del contaminante más allá de una cierta profundidad de la barrera y para un período de tiempo especificado.

La figura 5.1.1 muestra el concepto esquemático de vertedero considerado. Por simplicidad, se supone que el sistema de barrera está compuesto únicamente por una capa de lodo rojo compactado con una conductividad hidráulica de 10^{-9} m/s. La utilización de barreras de arcilla compactada como sistemas únicos de aislamiento no es frecuente en los vertederos modernos, sino que más bien se emplean barreras compuestas utilizando arcillas compactadas y geomembranas (Daniel, 1993; Kamon y Katsumi, 2001). Sin embargo, puesto que el propósito de este estudio es comprender la importancia de los efectos de las propiedades adsorbentes del lodo rojo en la efectividad de la barrera de lodo rojo compactado, por sencillez, se ha asumido que la barrera consiste únicamente en la capa de lodo rojo compactado.

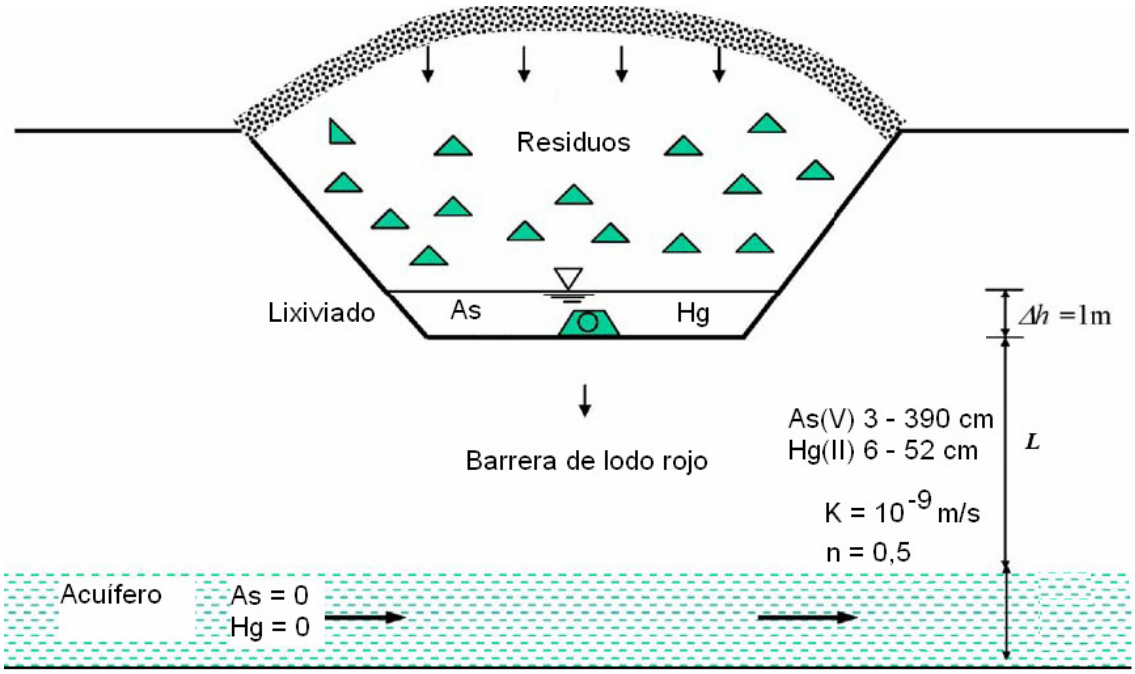


Figura 5.1.1 – Concepto esquemático de vertedero considerado en el cual se utiliza la barrera de lodo rojo compactado (adaptado de Du y Ayashi, 2006).

A medida que el lixiviado se mueve a través de la barrera, el movimiento de los contaminantes disueltos en el lixiviado puede ser retardado si son adsorbidos por la barrera. A este respecto se puede definir un factor o función de retardo, *R*, como el ratio entre la velocidad del lixiviado y la del soluto:

$$R \equiv V_{lixiviado} / V_{soluto} \qquad [5.1.1]$$

Cuando el soluto no es retenido por la barrera, R es igual a 1, es decir, el soluto se mueve a la misma velocidad que el lixiviado. Un aumento en el grado de adsorción supone un valor de R mayor. El factor de retardo también puede ser definido por una relación empírica (Freeze y Cherry, 1979):

$$R = 1 + \frac{\rho_b (K_d)}{\theta} \qquad [5.1.2]$$

Donde ρ_b es la densidad (aparente) seca de la barrera, K_d es el coeficiente de distribución y θ es el contenido volumétrico en humedad de la barrera. En el modelo numérico utilizado en este estudio, los parámetros de adsorción obtenidos de los ensayos *batch* se expresan en términos del coeficiente de distribución (K_d), es decir, aproximación K_d. La razón para elegir la aproximación K_d en este estudio es principalmente que este método se utiliza ampliamente en ingeniería geotécnica, especialmente en la investigación en ingeniería de vertederos, principalmente debido a su simplicidad (Daniel, 1993; Du y Ayashi, 2006), aunque se han utilizado con éxito otros modelos en investigación de ciencia medioambiental, como el modelo de transporte reactivo (especialmente para la adsorción competitiva de metales pesados) (Kretzschmar y Voegelin, 2001) y el modelo cinético multirreacción (Selim y Amacher, 1991).

El coeficiente de distribución es un parámetro que describe el reparto de solutos entre el lixiviado y los materiales de la barrera, en el equilibrio. El coeficiente de distribución puede definirse como:

$$\frac{dS}{dC} \equiv K_d \qquad [5.3.1]$$

Donde S es igual a la cantidad de soluto adsorbida por masa de adsorbente y C es la concentración de equilibrio del soluto. En otras palabras, la ecuación [5.3.1] es la pendiente de la isoterma de adsorción.

Previamente a la aplicación de la ecuación 5.1.2, se debe determinar una relación funcional para el término dS/dC. Las soluciones posibles varían desde las simples a soluciones numéricas complejas. El caso más simple se corresponde con la situación en

que la adsorción del soluto se ajusta a la isoterma de Freundlich con el término exponencial 1/*n* igual a la unidad:

$$S = K_f C^{1/n} = K_f C \qquad [5.1.4]$$

Esta isoterma se denomina isoterma lineal; una gráfica de *S* versus *C* es una línea recta. La pendiente de este tipo de gráfica representa el K_d y el factor de retardo *R* puede ser calculado fácilmente empleando la ecuación [5.1.2]. Cuando se utiliza una isoterma lineal, la constante de Freundlich (K_f) se iguala a la constante de reparto simple K_d, un único valor numérico utilizado para calcular el reparto soluto – adsorbato para cualquier concentración de equilibrio de soluto. Debido a su sencillez matemática, esta aproximación ha sido utilizada ampliamente en ingeniería geotécnica y puede ser válida para muchos sistemas diluidos. Sin embargo, aunque en el caso del lodo rojo la aplicación de una isoterma lineal proporciona un coeficiente de determinación razonable (>0,9), la forma de la isoterma de adsorción obtenida, tanto para As(V) como para Hg(II), indica que esta aproximación sobreestima la adsorción a concentraciones de equilibrio elevadas e infravalora la adsorción a bajas concentraciones.

La adsorción de As(V) y Hg(II) por lodo rojo se representa mejor por una función no lineal, como la ecuación de Freundlich con un exponente $1/n \neq 1$; en este caso, el factor de retardo *R* depende de la concentración:

$$\frac{dS}{dC} = \frac{d}{dC}\left(K_f C^{1/n}\right) = \frac{K_f}{n} C^{(1/n)-1} \qquad [5.1.5]$$

Por tanto:

$$R(C) = 1 + \frac{\rho_b K_f C^{(1/n)-1}}{\theta n} \qquad [5.1.6]$$

La ecuación 5.1.6 se complica debido a que el valor numérico de *R* depende de la concentración de soluto (As o Hg). El movimiento del soluto puede infravalorarse seriamente si, en el caso de isotermas no lineales, se asume que un factor de retardo constante es válido para un sistema dado. Rao (1974) desarrolló una técnica empírica

para estimar un coeficiente de reparto de adsorción medio – ponderado para la ecuación de Freundlich. En esta técnica, la velocidad de adsorción respecto a la concentración se normaliza por la cantidad total de soluto en un intervalo de concentración dado.

$$K_d = \frac{\int_0^{C_0} \frac{dS}{dC} dC}{\int_0^{C_0} dC} = \frac{\int_0^{C_0} \frac{K_f C^{(1/n)-1}}{n} dC}{\int_0^{C_0} dC} = \frac{K_f C_0^{1/n}}{C_0} = K_f C_0^{(1/n)-1} \qquad [5.1.7]$$

El coeficiente de distribución se expresa como función de la concentración de soluto más alta antes del contacto con el adsorbente (C_0). El factor de retardo medio puede calcularse mediante la expresión:

$$\overline{R} = 1 + \frac{\rho_b K_f C_0^{(1/n)-1}}{\theta} \qquad [5.1.8]$$

Donde C_0 es la concentración de soluto más alta antes del contacto con el adsorbente (lodo rojo).

En el escenario analizado en este estudio (una barrera de lodo rojo compactado conteniendo residuos con elevado contenido en As o Hg), el lodo rojo, que fue pulverizado y tamizado, se compacta a un porcentaje de humedad que proporcione una conductividad hidráulica $\leq 10^{-9}$ m/s. Las condiciones de compactación, humedad óptima y conductividad hidráulica mínima de la barrera de lodo rojo se obtienen de los ensayos de propiedades geotécnicas. Los estudios de adsorción *batch* permitieron obtener los parámetros de adsorción de ambos contaminantes en el lodo rojo. La cuestión que se plantea es: ¿Cuál será el espesor mínimo de la barrera requerida para atenuar el As(V) y/o el Hg(II) de una disolución de concentración dada durante un período de operación determinado?

Para responder a esta pregunta, se pueden utilizar diversas aproximaciones. En primer lugar, se necesita la velocidad de poro media del lixiviado a través de la barrera, la cual puede calcularse utilizando la ley de Darcy, mediante la siguiente expresión:

$$V = \frac{K_{sat} i}{n_e} \qquad [5.1.9]$$

Donde K_{sat} es la conductividad hidráulica saturada de la barrera, i es el gradiente hidráulico (dH/dZ), y n_e es la porosidad efectiva de la barrera. La porosidad efectiva se define como la fracción del volumen total a través del cual puede ocurrir el flujo de líquido. Algunos poros están aislados o son poros sin salida que no contribuyen al flujo. Por esta razón, generalmente la porosidad efectiva es inferior a la porosidad total. La porosidad total de las arcillas típicamente oscila entre 0,2 y 0,5, mientras que la porosidad efectiva presenta valores del orden de 0,01 – 0,1 (USEPA, 1988). Si se asumen condiciones de saturación y se deprecian los efectos de la dispersión y la difusión, la ecuación 5.1.9 puede combinarse con la ecuación 5.1.2 para obtener la expresión:

$$Z = \frac{tK_{sat}i}{R\,n_e} \qquad [5.1.10]$$

Donde Z es la distancia de migración vertical del soluto estimada (cm) y t es el tiempo en segundos.

La ecuación 5.1.10 trata el movimiento de soluto a través de la barrera como un problema de flujo – pistón: un frente de lixiviado uniforme químicamente, moviéndose lentamente en profundidad. Esta ecuación es simple y puede usarse fácilmente para estimar el espesor mínimo de una barrera. Las propiedades consideradas de la barrera de lodo rojo compactado se muestran en la Tabla 5.1.1. El tiempo de operación propuesto es variable; en esta simulación se han considerado dos tiempos de operatividad (incluyendo el período post–cierre) de 35 y 100 años, respectivamente. Las concentraciones de As(V) o Hg(II) consideradas fueron 0,02, 0,2 y 2 mM.

Tabla 5.1.1 – Propiedades de la barrera de lodo rojo compactado consideradas para la estimación del espesor mínimo de barrera.

Parámetro	Valor	Unidades
Porosidad efectiva (n_e)	0,1	cm^3/cm^3
Porosidad total (n)	0,52	cm^3/cm^3
Contenido en humedad volumétrico (θ)	0,485	cm^3/cm^3
Densidad seca aparente (ρ_b)	1,641	Mg/m^3
Gradiente hidráulico (i)	1	cm/cm
Conductividad hidráulica ($Ksat$)	9×10^{-8}	cm/s
Tiempo (t)	$1{,}10 \times 10^9$ (~35)	s (años)
	$3{,}15 \times 10^9$ (~100)	s (años)

La no – linealidad de la isoterma de adsorción fue considerada para estimar el factor de retardo medio, utilizando la ecuación 5.1.8. El valor de C_0 considerado fue 0,02, 0,2 y 2 mM para As y Hg. El valor de C_0 puede ser variado en la modelización en función de las condiciones y del residuo considerados, así por ejemplo, en el caso de almacenamiento de un residuo sólido conteniendo estos contaminantes, el valor de C_0 puede ser obtenido de un extracto TCLP del residuo u otro método de extracción estándar. Los valores de *R* fueron calculados utilizando la expresión 5.1.8 en función de la concentración inicial de As(V) y Hg(II), respectivamente, y en el caso del As(V), debido a la fuerte dependencia de la adsorción sobre el lodo rojo con el pH, en función del pH (pH ~6 y pH ~9). Los valores obtenidos de *R* se muestran en la tabla 5.1.2. Como se puede observar, el valor de *R* experimenta una disminución con el aumento en la concentración, tanto para As(V) como para Hg(II). Los valores de *R* obtenidos para el As(V) a pH ~6 fueron más altos que para el caso del Hg(II), lo que sugiere una menor atenuación de este último; sin embargo, la fuerte dependencia de la adsorción de As(V) con el pH se refleja en la marcada disminución en el valor de *R* para las disoluciones de As(V) a pH ~9 en comparación con la disoluciones de As(V) a pH ~6 (pH_{max}), llegando en este caso (disolución de As a pH ~9) a obtenerse valores de *R* netamente inferiores a los valores obtenidos para las disoluciones de Hg.

Los valores de *Z* (espesor mínimo de la barrera) calculados, basándose en el factor de retardo *R*, utilizando la expresión 5.1.10 se muestran en la tabla 5.1.2 para los dos períodos considerados (35 y 100 años). Como se muestra, el espesor mínimo de la barrera estimado experimenta una gran variación en el caso del As(V), dependiendo de la concentración inicial de As(V) y del pH considerado. El valor de *Z* varió desde los 0,34 cm para la concentración de As(V) más baja (0,02 mM), pH ~6 y un período de 35 años, hasta los 66 cm para la concentración de As(V) más alta (2 mM), pH ~9 y un período de 100 años. En todos los casos considerados, el valor de *Z* experimentó un incremento con el aumento en la concentración de As(V), y lógicamente, con el aumento en el período de operatividad considerado. La variación de la retención de As(V) por el lodo rojo con el pH supone un aumento del espesor mínimo requerido con el aumento del pH; así por ejemplo, el valor de *Z* aumentó de 0,34 – 2,0 cm para el caso de la disolución a pH ~6, hasta un valor de 2,7 – 23 cm a pH ~9 (para un intervalo de C_0 = 0,02 – 2 mM, y t = 35 años). La misma tendencia fue observada en el caso de un período de 100 años.

En el caso del Hg(II), el valor de *Z* también experimentó un aumento desde 0,6 a 3,7 cm al aumentar la concentración de Hg(II) de 0,02 a 2 mM, para un período de 35 años. Para un período de 100 años se observó la misma tendencia, pero en este caso el espesor mínimo requerido fue mayor, aumentando de 1,8 a 10,5 cm para el mismo intervalo de concentración de Hg(II). Los valores más bajos del factor de retardo *R* obtenidos para el Hg(II) que para el As(V) se traducen en un mayor valor del espesor mínimo requerido de la barrera de lodo rojo (aproximadamente el doble) para el caso de residuos de Hg (Tabla 5.1.2), independientemente de la concentración de metal y del período considerados, siempre y cuando el pH no sea alcalino, en cuyo caso la ausencia de efecto del pH sobre la adsorción de Hg(II) se traduce en un espesor mínimo requerido inferior que para el caso del As(V).

Por otra parte, es importante considerar que el flujo de masa total del soluto o del contaminante a través de una barrera es la suma de los flujos de tipo advectivo, difusivo y dispersivo (Shackelford, 1993). La advección es el proceso por el cual los solutos son transportados conjuntamente con el fluido o disolvente que fluye, generalmente agua, en respuesta a un gradiente hidráulico. Debido a la advección, los solutos no – reactivos (es decir, solutos que no experimentan reacciones químicas o biológicas) son transportados a una velocidad media igual a la velocidad de infiltración del fluido. La difusión puede considerarse como un proceso de transporte en el cual una especie química migra en respuesta a un gradiente en su concentración, aunque la fuerza conductora real para el transporte difusivo es el gradiente en el potencial químico del soluto (Robinson y Stokes, 1959). No se requiere un gradiente hidráulico para el transporte de contaminantes por difusión. Por último, en la teoría de transporte de contaminantes tradicional, en el flujo total de masa del soluto se incorpora un componente de flujo de dispersión mecánica para tener en cuenta la dispersión del soluto debido a las variaciones en la velocidad de infiltración que tienen lugar durante el transporte a través de materiales porosos. A escala microscópica, esas variaciones se deben a: (i) la velocidad de flujo a través de un poro del material será mayor en el medio del poro que en las proximidades de las paredes del poro (un efecto similar al que ocurre en tuberías y ríos); (ii) la velocidad de flujo a través de un poro abierto más pequeño será mayor que a través de un poro abierto más grande, y (iii) las variaciones en la velocidad son consecuencia de la naturaleza tortuosa de las vías de flujo de prácticamente la totalidad de los materiales porosos. A una escala mayor, la dispersión mecánica se debe a las diferentes velocidades de flujo resultantes de las

heterogeneidades que se encuentran generalmente, siempre que el transporte tiene lugar en áreas relativamente grandes. Una discusión más detallada sobre el transporte unidimensional de solutos en medios porosos puede encontrase en Shackelford (1993).

Por tanto, la consideración de los efectos de la dispersión y la difusión supone un mayor grado de refinamiento en la estimación del espesor de la barrera. En materiales homogéneos saturados sometidos a unas condiciones de flujo constante a lo largo de un recorrido de flujo z, el cambio en la concentración de soluto en función del tiempo puede generalizarse como (Ogata, 1970; Freeze y Cherry, 1979):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_z \frac{\partial C^2}{\partial z^2} - V_z \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial S}{\partial t} \qquad [5.1.11]$$

Donde C = concentración del soluto, D_z = coeficiente de difusión – dispersión efectiva (distancia/tiempo) a lo largo del recorrido de flujo z, V_z = velocidad de flujo media (distancia/tiempo) a lo largo del recorrido de flujo z, ρ_b = densidad (seca) aparente del material (p/v), θ = contenido en agua volumétrico (v/v), S = cantidad de soluto adsorbido por masa de adsorbente y t = tiempo.

La ecuación 5.1.11 puede ser reorganizada como:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D_z \frac{\partial C^2}{\partial z^2} - \overline{V_z} \frac{\partial C}{\partial z} \qquad [5.1.12]$$

Donde R es el factor de retardo.

La solución analítica a esta ecuación diferencial de segundo orden viene dada por (Ogata, 1970):

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2}\left[erfc\left(\frac{z - Vt^*}{2(D_z t^*)^{0,5}} \right) + \exp\left(\frac{Vz}{D_z} \right) erfc\left(\frac{z + Vt^*}{2(D_z t^*)^{0,5}} \right) \right] \qquad [5.1.13]$$

Donde C/C_0 = ratio de la concentración de soluto a tiempo t y distancia z respecto a la concentración inicial de soluto C_0, erfc = función de error complementario (erfc(z) = 1 – erf (z), donde erf (z) es la "función error" del argumento z), V = velocidad lineal media de agua de poro (cm/s), D_z = coeficiente de dispersión vertical (cm^2/s), t^* = tiempo de

retardo (tiempo real dividido por el factor de retardo R) y z = distancia vertical de migración (cm).

El coeficiente de dispersión vertical $D_z = aV + D^*$, donde a es la dispersividad (cm) y D^* es el coeficiente de difusión efectivo en medio poroso (cm^2/s).

Esta expresión permite estimar el transporte del contaminante a través de la barrera con el tiempo y, para un período dado, permite estimar la migración del contaminante con la distancia a través de la barrera de material compactado.

Las estimaciones del espesor de la barrera realizadas anteriormente en función de la concentración de contaminante, del tiempo y, en el caso del As, del pH, fueron recalculadas utilizando la ecuación 5.1.13. La única información adicional requerida para realizar este análisis es un valor de la dispersividad. Se ha observado que la dispersividad es un parámetro dependiente de la escala y se ha estimado que su valor es aproximadamente el 10% de la medida de la distancia (Gelhar y Axness, 1981). El coeficiente de difusión para el As(V) fue de $2{,}48\times10^{-13}$, $3{,}36\times10^{-13}$ y $5{,}57\times10^{-12}$ cm^2/s para una concentración de As(V) de 0,02, 0,2 y 2 mM, respectivamente, mientras que para el Hg(II) el valor de D^* calculado fue $\sim10^{-12}$ cm^2/s en el mismo intervalo de concentración

En la figura 5.1.2a se muestra la concentración relativa (C/C_0) en función de la distancia de migración tras 35 años y para tres concentraciones iniciales de As(V) (0,02, 0,2 y 2 mM) a pH ~6, mientras que en la figura 5.1.2c se muestra la migración de As(V) para las mismas condiciones pero a pH ~9. En las figuras 5.1.2 b y d se muestran la concentración relativa (C/C_0) en función de la distancia de migración tras 100 años y de la concentración inicial de As(V) a pH ~6 y pH ~9, respectivamente. Las curvas de migración obtenidas muestran, como era previsible, que el As(V) se mueve más lejos a medida que aumenta la concentración inicial de As(V) en la disolución.

La comparación de las curvas obtenidas para las disoluciones de As(V) a pH ~6 y a pH ~9 indica que para estas últimas el As(V) migra a mayor distancia, como se pone de manifiesto al comparar los valores de la distancia correspondiente a un valor de (C/C_0) = 0,5 (50% de reducción en la concentración inicial) a ambos valores de pH (Tabla 5.1.2). Para un período de 35 años, los valores de $(C/C_0)_{50}$ fueron de 0,4 – 2,2 cm y de 2,9 – 25,3 cm para pH ~6 y pH ~9, respectivamente, y para un intervalo de concentración de As 0,02 – 02 mM. La misma tendencia fue observada para un período de 100 años (Tabla 5.1.2). Esto significa que en el caso de disoluciones alcalinas de

As(V) el espesor de la barrera de lodo rojo compactado debe ser netamente superior al espesor requerido en el caso de disoluciones aproximadamente neutras de As(V).

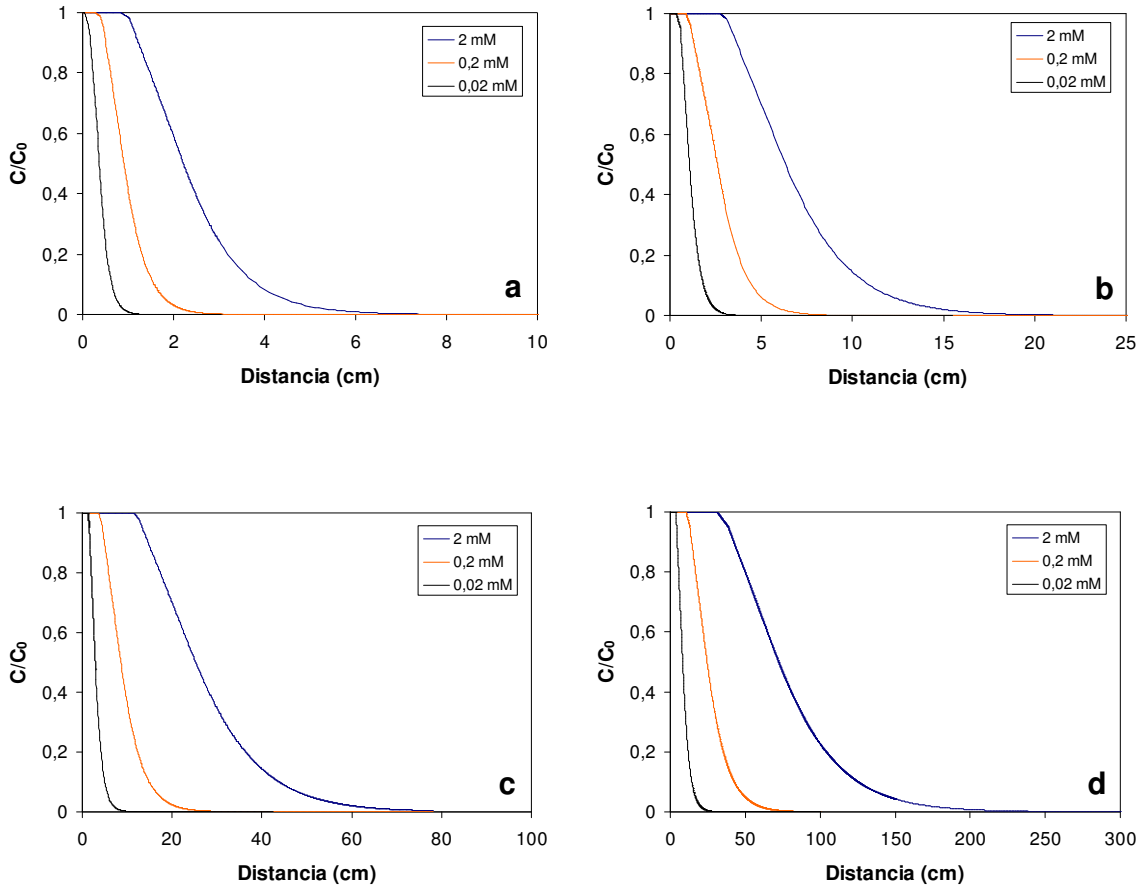


Figura 5.1.2 – Distancia de migración de arsénico(V) en la barrera de lodo rojo compactado estimada mediante la ecuación 5.1.13 (considerando los efectos de la dispersión y al difusión) para 35 y 100 años en función de la concentración de As(V) y del pH. (a) pH ~6, 35 años, (b) pH ~6, 100 años, (c) pH ~9, 35 años y (d) pH ~9, 35 años.

En el caso del Hg(II), las gráficas obtenidas (Figura 5.1.3) muestran que el Hg(II) se moverá más lejos que el As(V) a pH ~6, como ponen de manifiesto los valores más altos de $(C/C_0)_{50}$ obtenidos (comprendidos entre 0,8 y 4 cm, para un período de 35 años y para el intervalo de concentración 0,02 – 2 mM Hg) (Tabla 5.1.2); y migrará a menores distancias que el As(V) a pH ~9, de acuerdo con el comportamiento de retención descrito para ambos sistemas. Los resultados obtenidos sugieren por tanto que el espesor de la barrera de lodo rojo requerido será mayor para el caso del Hg(II) que

para el caso del As(V) a pH próximo a la neutralidad e inferior que para el caso de disoluciones alcalinas de As(V).

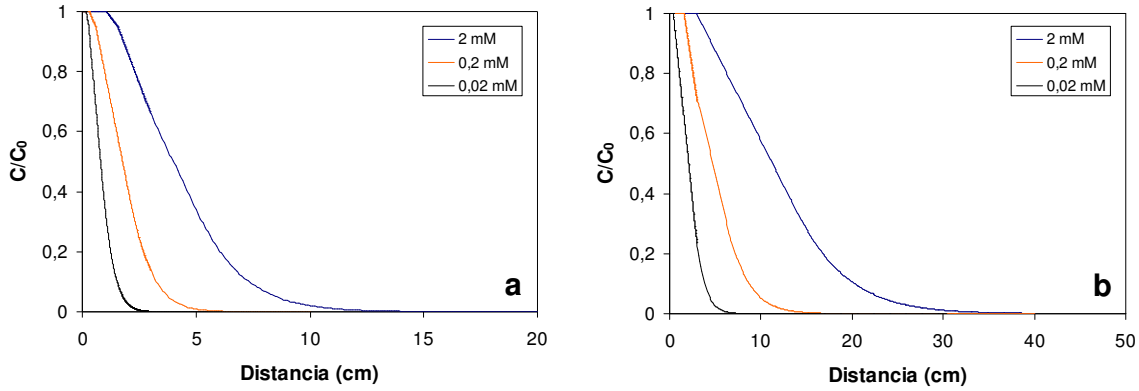


Figura 5.1.3 – Distancia de migración de mercurio(II) en la barrera de lodo rojo compactado estimada mediante la ecuación 5.1.13 (considerando los efectos de la dispersión y al difusión) para (a) 35 y (b) 100 años, en función de la concentración de Hg(II)

Las gráficas de transporte obtenidas deben ser interpretadas en términos de estimación del espesor mínimo de la barrera. Con fines prácticos se debe establecer un criterio que permita la traducción del ratio (C/C_0) a un valor umbral o mínimo de concentración que se considere suficientemente bajo para no suponer un riesgo de contaminación. Este valor de concentración umbral puede ser establecido en función de los diferentes valores de concentración máxima permitida por las diferentes agencias reguladoras. En el presente estudio, las estimaciones del espesor mínimo de la barrera teniendo en cuenta los efectos de la dispersión – difusión fueron realizadas considerando un valor máximo permitido en el efluente de la barrera de 10 y 1 µg/l de As y Hg, respectivamente (concentraciones máximas permitidas en aguas de bebida de consumo humano establecidas por la legislación europea). Teniendo en cuenta este valor crítico, los valores de Z (espesor mínimo de la barrera en cm) fueron calculados en función de la concentración inicial para ambos contaminantes y los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.1.2. Por ejemplo, si la concentración inicial de As(V) es de 0,02 mM (~1,5 mg/l) a pH ~6, el modelo predice que, tras 35 años, la concentración de As se verá reducida a <10 µg/l a una profundidad de ~1 cm. Un aumento de la concentración inicial de 100 veces (C_0 = 2 mM) supone que tras 35 años, la concentración de As en disolución será <10 µg/l a una profundidad de 10 cm. Por

consiguiente, el espesor mínimo de la barrera requerido será de 10 cm. En el caso de aumentar el período de operatividad de la barrera hasta los 100 años, los valores de espesor mínimo requeridos serán de ~3 y 28 cm para las mismas concentraciones de As. Para las disoluciones de As(V) a pH ~9, el menor factor de retardo supone que en el caso de una disolución de As(V) de C_0 = 0,02 mM y 2 mM, tras 35 años, la concentración <10 μg/l se alcanzará a una profundidad de ~8 cm y 113 cm, respectivamente, y este será el espesor mínimo de la barrera de lodo rojo.

En el caso del mercurio, la legislación europea establece una concentración máxima 10 veces inferior (1 μg/l) a la establecida para el arsénico en aguas de bebida. Los valores estimados del espesor mínimo de la barrera para este metal se muestran en la tabla 5.1.2. En general, los valores estimados fueron más altos que para el caso del As(V), excepto para las disoluciones de As(V) alcalinas. Por ejemplo, para una concentración inicial de Hg(II) de 0,02 mM (~4 mg/l), tras 35 años, el modelo predice que la concentración <1 μg/l ocurrirá a una profundidad de 2,4 cm, mientras que ocurrirá a una profundidad de ~19 cm en el caso de una concentración inicial de Hg(II) de 2 mM.

En general, los valores de espesor mínimo estimados considerando los efectos de la dispersión – difusión fueron más altos que los estimados utilizando únicamente un factor de retardo medio, por lo que representan una estimación más precisa del espesor de la barrera de lodo rojo.

Es importante señalar que el espesor real de la barrera necesario en un sistema a escala de campo debe de ser mayor que el estimado, para tener en cuenta las condiciones de no equilibrio y los factores de seguridad de ingeniería. La aplicación de los datos de adsorción *batch* proporciona una estimación de las condiciones límite, es decir, el espesor mínimo.

Tabla 5.1.2 – Factor de retardo (*R*) y espesor mínimo de la barrera de lodo rojo (*Z*) para As y Hg estimado en función de la concentración inicial de contaminante, del período de operación de la barrera y del pH (en el caso del As), utilizando los datos de adsorción *batch*.

Sistema	C_0 (mM)	R	$Z_{35}^{\text{Freundlich}}$	$Z_{100}^{\text{Freundlich}}$	$Z_{35}^{\text{Dif-Disp}}$	$Z_{100}^{\text{Dif-Disp}}$	Z_{50}
As – NaCl pH 6	0,02	2872	0,3	1,0	1,0	3,0	0,4
	0,2	1176	0,8	2,4	3,3	9,5	0,9
	2	482	2,0	5,8	10,0	28,4	2,2
As – NaCl pH 9	0,02	367	2,7	7,6	8,1	23,1	2,9
	0,2	124	7,9	22,4	31,4	89,4	8,6
	2	42	23,0	65,7	113,1	390,0	25,3
Hg – $NaNO_3$	0,02	1511	0,6	1,8	2,4	6,2	0,8
	0,2	633	1,5	4,4	6,8	18,2	1,8
	2	266	3,7	10,5	18,8	52,1	4,0

R = factor de retardo medio calculado utilizando los parámetros de adsorción de la isoterma de Freundlich.
$Z_{35}^{\text{Freundlich}}$ = espesor mínimo de la barrera (cm) para un período de 35 años calculado utilizando el R medio y la ecuación de Freundlich.
$Z_{100}^{\text{Freundlich}}$ = espesor mínimo de la barrera (cm) para un período de 100 años calculado utilizando el R medio y la ecuación de Freundlich.
$Z_{35}^{\text{Dif-Disp}}$ = espesor mínimo de la barrera (cm) para un período de 35 años teniendo en cuenta la dispersión y la difusión.
$Z_{35}^{\text{Dif-Disp}}$ = espesor mínimo de la barrera (cm) para un período de 100 años teniendo en cuenta la dispersión y la difusión.
Z_{50} = distancia (cm) correspondiente a un valor de $(C/C_0) = 0,5$ (reducción en la concentración inicial del 50%).

CONCLUSIONES

CARACTERIZACIÓN: PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL LODO ROJO.

Composición química del lodo rojo.

El lodo rojo utilizado, producido en la factoría de ALCOA Europa de San Cibrao (España), presenta una fase sólida cuya composición está dominada por óxidos de Fe, Al y Ti, los cuales representan aproximadamente el 70% de su composición total. Contiene además una cantidad importante de compuestos de Si y compuestos alcalinos de Ca y Na. Destaca el gran contenido en Ti encontrado, en comparación con lodo rojo con otros orígenes. El lodo rojo contiene además pequeñas cantidades de diversos metales pesados (Cr, Cu, Ni) y de radionúclidos (U-238, Th-232 y sus descendientes). Las concentraciones de estos elementos en el lodo rojo son bajas y no suponen un impedimento para su reutilización.

El análisis por difracción de rayos X mostró que las formas cristalinas predominantes en el lodo rojo son hematites y rutilo, presentando también cantidades menores de los óxidos magnetita, boehmita, ilmenita, y el silicato de neoformación sodalita (formando parte del producto de desilicación, DSP), así como trazas de goethita y bayerita. Esta composición mineralógica puede ser considerada, comparada con otros estudios, como típica del material, pero con una elevada abundancia relativa de rutilo.

Propiedades físicas

El lodo rojo, tal y como fue muestreado, presenta un contenido en agua de ~50% y un peso específico G_s elevado (3,4), reflejo de su composición rica en óxidos de Fe. La conductividad hidráulica de este lodo rojo fue de ~10^{-4} m/s, que se puede considerar un valor bajo, pero no lo suficiente para ser utilizado como barrera, sin más tratamiento.

El lodo rojo presenta una superficie específica BET media – alta (23,71 ±0.06 m^2/g). El valor de la superficie específica determinada por adsorción de EGME fue más alto (95,24 ±2,98 m^2/g), debido a la agregación de nanopartículas, que dificulta la penetración del N_2. La isoterma de adsorción de N_2 obtenida fue intermedia entre los tipos II y IV de la clasificación IUPAC y permite concluir que el lodo rojo es un sólido con una porosidad moderada, con predominio de meso– y macroporos. La ausencia de histéresis a bajas presiones relativas y el análisis de la *curva t* mediante la ecuación de Harkins y Jura sugieren una baja presencia de microporos (0,4% del volumen de poros total). La proximidad entre las isotermas de adsorción y desorción de N_2 sugiere una

elevada conectividad entre los poros del lodo rojo. La descripción de los datos de adsorción mediante la versión fractal de la ecuación de Frenkel-Halsey-Hill permite concluir que el lodo rojo presenta una superficie irregular y moderadamente porosa. El estudio de la distribución de tamaños de poro mediante el método BJH mostró la presencia de poros de naturaleza textural (inter-particula), resultantes de la agregación de partículas de menor tamaño, aunque la mayor parte de la superficie específica (~75%) en el lodo rojo se localiza en poros estructurales (intra – partícula). El valor calculado del diámetro medio de poro fue de 15,9 nm. La porosidad y heterogeneidad superficial del lodo rojo fue confirmada por observación directa del material mediante espectroscopia SEM y análisis EDX.

Propiedades físico – químicas

pH, conductividad eléctrica (CE) y elementos solubles en agua

El lodo rojo estudiado presenta un valor de pH muy alcalino (pH >10), debido a la presencia de NaOH residual del tratamiento de la bauxita mediante el proceso Bayer y a carbonatos y bicarbonatos formados mediante reacciones químicas entre el NaOH libre del lodo rojo y el CO_2 del aire. Debido a su elevado contenido en sales, el valor de la CE (25 ºC) de los extractos acuosos del lodo rojo (relación sólido:líquido 1:10) también es elevado (CE >0,5 mS/cm). Entre los componentes del lodo rojo, la mayor solubilidad en agua fue observada para el Na, aunque la cantidad de este elemento soluble en agua fue inferior al 2,5% del Na total. Para el resto de componentes solo una pequeña fracción fue liberada en agua, siendo especialmente poco solubles Fe, Al y Si.

Estudio de las propiedades eléctricas superficiales del lodo rojo

La densidad de carga superficial (σ) del lodo rojo fue estudiada por valoración potenciométrica ácido – base de suspensiones de lodo rojo en electrolito (NaCl) de diferente concentración. Las curvas de valoración obtenidas reflejan la interacción de los iones H^+ y OH^- con las superficies del lodo rojo. La concentración calculada de grupos superficiales reactivos [SOH_{TOT}] del lodo rojo fue de $1{,}21 \times 10^{-4}$ mol/m^2. El lodo rojo estudiado exhibe un comportamiento predominantemente de carga variable, es decir, las superficies del lodo rojo presentan predominantemente carga positiva a valores de pH < pH_{pzc} y negativa a valores de pH > pH_{pzc}. El pH_{pzc}, calculado como el valor medio de las constantes de acidez intrínsecas, se encuentra entre 8,29 y 7,53 dependiendo de la fuerza iónica de la disolución. Las curvas de carga superficial del

lodo rojo en función del pH no presentaron un punto de intersección claro de las curvas de valoración, un comportamiento diferente al exhibido por los óxidos simples (que se caracterizan por la intersección a un mismo valor de pH de las curvas de carga superficial obtenidas para diferentes fuerzas iónicas). Esto sugiere la existencia de carga estructural (permanente) negativa en las superficies del lodo rojo, probablemente causada por la presencia de minerales de tipo zeolítico en el lodo rojo.

La contribución electrostática a las reacciones superficiales es mayor a baja fuerza iónica para pHs inferiores a ~9, mientras que para pHs por encima de este valor la contribución electrostática es mayor para fuerzas iónicas altas. El estudio de la distribución de sitios superficiales en el lodo rojo mostró que el grado de uniformidad de la superficie del lodo rojo (en relación con las reacciones de adsorción) aumenta a medida que aumenta la fuerza iónica de la disolución.

Las medidas electrocinéticas confirmaron el comportamiento como superficie de carga variable del lodo rojo. El potencial ζ del lodo rojo disminuye gradualmente con el aumento del pH. El valor experimental estimado para el pH_{iso} fue de ~5 (pH 4,8). En relación con la utilización del lodo rojo como barrera de aislamiento, esto supone que si la barrera de lodo rojo alcanza un valor de pH igual al pH_{iso} la floculación de las partículas puede traducirse en un aumento de la conductividad hidráulica. La diferencia observada entre el pH_{pzc} y el pH_{iso} sugiere la presencia de mayor carga negativa en las superficies externas del lodo rojo que en las internas.

Estudio de las propiedades de intercambio catiónico del lodo rojo.

El lodo rojo presenta un complejo de cambio dominado por los iones Na^+ y Ca^{2+}. Los cationes monovalentes poseen una mayor capacidad para desplazar Na^+ de los sitios de cambio del lodo rojo que los cationes bivalentes. Los valores de CIC más altos fueron obtenidos utilizando K^+ como catión de intercambio (CIC_K) , seguido de NH_4^+ (CIC_{NH4}), de los cationes bivalentes Ca^{2+} y Mg^{2+} (CIC_{Ca} y CIC_{Mg}) y, por último, la CIC obtenida utilizando azul de metileno. Los resultados obtenidos muestran que el K^+ posee una mayor capacidad para sustituir al Na^+ en los minerales zeolíticos del lodo rojo. Por lo tanto, puede considerarse que la CIC obtenida del intercambio Na-K es cercana al valor real de la CIC total del lodo rojo. La secuencia de selectividad de intercambio iónico para el lodo rojo es la siguiente:

$$Na^+ > K^+ > NH_4^+ > Mg^{2+} \geq Ca^{2+}$$

El comportamiento de intercambio iónico mostrado por el lodo rojo puede ser explicado considerando la presencia de compuestos zeolíticos en el lodo rojo. El lodo rojo contiene un 10,7% de compuestos zeolíticos, que representan aproximadamente el 50 – 60 % de la CIC total del lodo rojo. Estos sitios de intercambio zeolíticos no son accesibles a los iones de gran radio de los metales pesados ni a las moléculas orgánicas de gran tamaño, como las de tintes orgánicos (de ahí la naja CIC obtenida utilizando azul de metileno).

El elevado contenido en Na^+ favorece la dispersión de las partículas finas del lodo rojo y da lugar a una conductividad hidráulica muy baja. Se puede concluir que prácticamente todo el Na^+ presente en el lodo rojo se encuentra en forma cambiable y que puede ser desplazado por K^+ en un sistema dinámico. En la práctica, esto supone que la percolación de disoluciones acuosas ricas en cationes monovalentes conllevará una liberación masiva del Na^+ del lodo rojo al medio acuoso, mientras que la introducción de cationes bivalentes, como el Ca^{2+}, producirá una liberación más progresiva de la alcalinidad del lodo rojo al medio, debido a que la liberación de Na^+ inducida por este elemento es presenta una cinética más lenta y es menos extensa.

Caracterización del lodo rojo mediante métodos de extracción selectiva.

La mayor parte del Fe del lodo rojo se corresponde con el denominado, en términos geológicos, "hierro libre", es decir, todo Fe que no forma parte de los silicatos, lo que incluye a los óxidos y oxihidróxidos cristalinos, además de las formas amorfas y de las unidas a la materia orgánica, quedando excluidos los óxidos de tipo espinela (magnetita, ilmenita). La cantidad de formas amorfas de Fe en el lodo rojo es muy pequeña (<1% del Fe total). Esto sugiere una elevada estabilidad química del lodo rojo en medios ácidos. La extremadamente baja cantidad de Fe disuelto en hidroxilamina (Fe fácilmente reducible) sugiere una elevada estabilidad del lodo rojo en medios reductores (como los que predominan en la base de sistemas de aislamiento). Por el contrario, una gran parte de los óxidos de Al (~40%) presentan estado amorfo. Estas formas amorfas se corresponden probablemente con diferentes compuestos aluminosilicatados que, si bien pueden contribuir significativamente a la retención de oxianiones y cationes metálicos, su solubilidad en medio ácido es mucho mayor que la de los compuestos cristalinos. Los óxidos de Al del lodo rojo presentan una gran estabilidad en medio alcalino.

Especiación de metales mediante extracción selectiva secuencial.

La mayor parte de los metales pesados contenidos en el lodo rojo se encuentran asociados a fases poco reactivas, principalmente a la fracción residual, y por tanto no son fácilmente lixiviables en condiciones ambientales normales, o incluso ácidas o moderadamente reductoras. La concentración de la mayor parte del Cr en la fase residual es especialmente importante, por ser este metal el más abundante (0,30 ± 0,01) entre los metales pesados presentes en el lodo rojo.

Se puede concluir que el único riesgo del lodo rojo para el medioambiente, bajo condiciones ambientales normales, reside en la lixiviación de álcalis, pues los metales pesados contenidos en el lodo rojo se encuentran en bajos porcentajes en la fracción fácilmente movilizable (cambiable + soluble en ácido) o bien el contenido total en el lodo rojo es demasiado bajo para suponer un riesgo serio para el medioambiente. Esta conclusión se ve reforzada por el hecho de que las concentraciones de metales extraídas por el método TCLP fueron inferiores a las concentraciones máximas establecidas por la US EPA. Los valores obtenidos fueron lo suficientemente bajos como para que el lodo rojo pueda ser considerado un "sólido inerte", seguro en su manejo, incluso para personal no especializado.

PROPIEDADES GEOTÉCNICAS DEL LODO ROJO.

Distribución de tamaño de partícula.

El lodo rojo presenta una granulometría fina, dominada por las fracciones limo (50%) y arcilla (38%). El lodo rojo es un material bien clasificado, con un porcentaje de finos, definido como el porcentaje de partículas que pasan a través del tamiz ASTM nº 200 (diámetro <74 μm), de ~92%. La granulometría fina del lodo rojo (con un porcentaje de finos ≥30% y de arcilla >15%, valores umbral para que un material presente una conductividad por debajo de la requerida para sistemas de aislamiento) sugiere que una barrera de lodo rojo compactado es susceptible de alcanzar una conductividad hidráulica $\leq 1\times10^{-7}$ cm/s.

Límites de Atterberg.

A un valor de humedad inferior al ~39% el lodo rojo pasa de un estado líquido al plástico y para contenidos en agua por debajo de ~31%, el lodo rojo pierde su comportamiento plástico. El lodo rojo, seco y pulverizado, presentó un valor del índice

de plasticidad por encima de 7% y un límite líquido ≥20%, valores mínimos recomendados para que un material sea susceptible de alcanzar una conductividad hidráulica $\leq 1 \times 10^{-7}$ cm/s. De acuerdo con la clasificación USCS, el lodo rojo es clasificado como ML (limos inorgánicos de compresibilidad media).

El lodo rojo presenta una "actividad" de ~0,19 (definida como el cociente entre el índice de plasticidad y la fracción arcilla) por lo que se clasifica como "arcilla inactiva" según la clasificación de Head. Aunque este valor es bajo en comparación con la mayor parte de las arcillas naturales, los materiales arcillosos con baja actividad son más resistentes a los efectos perjudiciales de los contaminantes sobre las propiedades hidráulicas y geotécnicas, por lo que son más adecuados para ser utilizados en sistemas de barrera de contención de residuos.

El alto valor obtenido para el límite de retracción (>>12%) sugiere poco potencial de cambio de volumen con la desecación, lo cual es preferible para materiales utilizados en sistemas de barrera.

Hinchamiento libre.

El porcentaje de hinchamiento estimado para el lodo rojo fue del 0,2 – 0,3 %. El lodo rojo presenta un valor de hinchamiento libre muy bajo en comparación con los valores elevados de las arcillas comúnmente utilizadas en sistemas de aislamiento. Este bajo valor de hinchamiento libre sugiere que una barrera constituida por lodo rojo no experimentará problemas de agrietamiento derivados del hinchamiento y contracción del material.

Contracción por secado.

La contracción por secado determinada para el lodo rojo fue de ~3,5%, un valor ligeramente inferior al 4%, que es el valor límite por encima del cual se pueden producir grietas que pueden alterar significativamente la conductividad hidráulica de la barrera. El valor obtenido sugiere que se debe evitar el secado de la barrera de lodo rojo, especialmente durante el período de construcción.

Efecto del método de desecación sobre el comportamiento geotécnico del lodo rojo.

El método y la temperatura de secado alteran significativamente las propiedades de plasticidad del lodo rojo y la distribución del tamaño de partícula. El secado a 110 ºC, y en menor medida el secado a 60 ºC, produce una disminución del índice de

plasticidad, mientras que el límite líquido aumenta a medida que aumenta la temperatura de secado. El límite plástico se ve menos afectado por la temperatura de secado. La granulometría del lodo rojo se ve también afectada por la temperatura de secado. El secado en estufa a 60 y 110 ºC induce procesos de agregación irreversible, que se reflejan en la práctica desaparición de la fracción arcilla y en el aumento de las fracciones limo y arena. Se puede concluir que para obtener unas propiedades representativas, el lodo rojo debe ser secado al aire, y no a 110 ºC, requiriéndose para ese proceso aproximadamente un período de aproximadamente 21 días.

Ensayos de compactación: Método Proctor

El lodo rojo presenta el comportamiento de compactación característico de los materiales arcillosos: aumento de la densidad seca con el contenido en agua hasta un valor máximo, para luego disminuir para contenidos en agua mayores. El lodo rojo presenta el óptimo de compactación a un contenido en agua de ~28%, alcanzándose en este punto su densidad seca máxima (1,69 Mg/m^3). En este punto la porosidad del material es mínima (n = 0,509), mientras que la resistencia al corte y a la penetración es máxima.

Permeabilidad

La conductividad hidráulica del lodo rojo compactado varió con el contenido en agua y el grado de compactación, expresado como densidad seca. El comportamiento de permeabilidad observado para el lodo rojo en función de la densidad seca (y del contenido en agua) fue similar al característico de los materiales arcillosos. La conductividad hidráulica del lodo rojo desciende bruscamente al aumentar la humedad (y la densidad) del lodo rojo, hasta alcanzar un valor mínimo para valores de humedad ligeramente por encima (0,4 – 3,4%) del óptimo de compactación Proctor (densidad seca máxima). Los resultados obtenidos muestran que, aplicando una energía de compactación moderada al lodo rojo húmedo, es posible alcanzar un valor de conductividad hidráulica lo suficientemente baja ($\leq 1 \times 10^{-7}$ cm/s) para que la barrera de lodo rojo se comporte como una barrera de aislamiento efectiva.

Resistencia a la penetración

El lodo rojo compactado presenta una resistencia a la penetración que depende del grado de compactación (densidad) y de la humedad. La resistencia a la penetración

fue máxima en el óptimo Proctor (máxima densidad) y mínima para contenidos en agua elevados (~35%). Esto supone que para contenidos en agua elevados, aunque la conductividad hidráulica de la barrera de lodo rojo compactado sea lo suficientemente baja, pueden existir impedimentos de tipo práctico para su utilización en aplicaciones geotécnicas, especialmente en la etapa de construcción, debido a la dificultad de llevar a cabo la compactación del material mediante la utilización de maquinaria y a la inestabilidad de la barrera.

Resistencia al corte

Los ensayos de resistencia al corte, realizados con lodo rojo compactado a una humedad– densidad ligeramente por encima del óptimo Proctor (valor mínimo de conductividad hidráulica), mostraron que el lodo rojo presenta un elevado ángulo de rozamiento interno, ligeramente superior al de las arcillas compactadas, como es característico de los lodos residuales de actividades mineras, debido a la angulosidad de las partículas. El proceso de compactación aumenta la resistencia al corte del lodo rojo, como consecuencia de la reducción del índice de poros. El valor de cohesión obtenido fue similar al de las arcillas utilizadas en barreras hidráulicas.

Se puede concluir que, basándose en los valores del ángulo de rozamiento y de cohesión obtenidos, el lodo rojo compactado debería poseer una resistencia adecuada para resistir roturas por corte derivadas del deslizamiento en pendientes como las que se pueden encontrar en vertederos modernos.

Ensayos de consolidación

Las curvas de asentamiento frente al tiempo obtenidas para el lodo rojo mediante ensayos edométricos se caracterizaron por un rápido asentamiento inicial para las diferentes cargas aplicadas, especialmente en las dos primeras etapas de carga. La curva de consolidación obtenida para lodo rojo compactado presenta la forma característica de los lodos, observándose la existencia de una presión de preconsolidación, lo que reduce el asentamiento bajo carga en el caso de una barrera basal de lodo rojo que soporte residuos.

El índice de compresión (que representa la deformabilidad unidimensional de un suelo) obtenido (C_c = 0,202) indica que el lodo rojo compactado presenta una compresibilidad intermedia – baja. La densidad seca del lodo rojo aumentó de manera cuasi lineal al aumentar la presión vertical aplicada, lo que indica que a medida que

avanza la consolidación del material, la densidad del material aumenta, haciéndose cada vez más denso y rígido. Este aumento mejora la capacidad de soporte, la resistencia y el coeficiente de seguridad de la barrera de lodo rojo.

Los valores obtenidos del coeficiente de consolidación se encontraron dentro del intervalo de valores definidos en la bibliografía para este tipo de residuo y fueron similares a los valores característicos de los suelos limosos. El índice de hinchamiento, obtenido de la rama de expansión de la curva edométrica, presentó un valor muy inferior al del índice de compresión y fue característico de los lodos y materiales no expansibles.

Además fueron calculados los valores del coeficiente de compresión volumétrica y del coeficiente de compresibilidad para cada intervalo de presiones efectivas, lo que permite predecir el asentamiento total o final esperado para la barrera de lodo rojo bajo carga. El asentamiento total máximo estimado para la barrera de lodo rojo fue del 7,5%.

Los valores del coeficiente de permeabilidad obtenidos del ensayo edométrico fueron $\sim 10^{-7}$ cm/s. El valor mínimo calculado de conductividad hidráulica correspondiente al valor mínimo del índice de poros fue de 9×10^{-8} cm/s. Estos valores fueron similares a los medidos mediante permeámetro de carga variable, lo que demuestra la validez de este tipo de permeámetro para determinar la conductividad hidráulica del lodo rojo.

Estudio de la resistencia del lodo rojo a las condiciones ambientales extremas: efecto de la desecación y de la congelación en el comportamiento hidráulico del lodo rojo.

La conductividad hidráulica del lodo rojo compactado se vio afectada por la desecación extrema, observándose un aumento en la conductividad hidráulica de aproximadamente un orden de magnitud tras dos ciclos de humectación – secado.

Igualmente, la conductividad hidráulica del lodo rojo aumentó al experimentar procesos de congelación – descongelación, aunque este aumento fue inferior a un orden de magnitud (~4 veces) tras dos ciclos de congelación – descongelación.

Se puede concluir que, aunque el lodo rojo compactado se ve afectado por la desecación y por la congelación, presenta una mayor resistencia a estos procesos que las arcillas compactadas. En cualquier caso, el aumento observado en la conductividad

hidráulica supone una limitación importante para el uso del lodo rojo en sistemas de cubierta, en los cuales la exposición a estos procesos es máxima.

Permeación prolongada.

La conductividad hidráulica del lodo rojo compactado permaneció estable (~10^{-7} cm/s) durante 3 meses de permeación continua con agua, lo que sugiere una gran estabilidad de la barrera en condiciones de permeación con agua durante períodos prolongados.

COMPATIBILIDAD QUÍMICA

Ensayos índice.

Los ensayos de propiedades índice (límites de Atterberg y ensayos de sedimentación) realizados para mezclas de lodo rojo y diversos líquidos (metanol, ácido acético, tricloroetileno, n- heptano y cloruro de calcio) representativos de diferentes tipos de contaminantes (orgánicos apolares neutros, ácidos orgánicos, orgánicos polares neutros, y sales inorgánicas) permiten concluir:

- Las disoluciones de metanol con concentraciones iguales o superiores al 80% (v/v) ejercen una fuerte influencia sobre los límites de Atterberg, con reducción marcada del índice de plasticidad. El metanol puro anula totalmente la plasticidad del lodo rojo, lo que sugiere efectos drásticos sobre las propiedades del lodo rojo. Los ensayos de sedimentación indicaron que concentraciones de metanol >40% (v/v) inducen procesos de agregación de las partículas de lodo rojo, con efectos marcados en la velocidad de sedimentación para concentraciones ≥80 (v/v). El metanol puro provocó la floculación inmediata de las partículas de lodo rojo. Estos resultados sugieren que el metanol no afecta de manera perjudicial al lodo rojo cuando su concentración en agua es inferior al 40%, mientras que para concentraciones ≥80% (v/v) los efectos esperados sobre el lodo rojo son drásticos.
- El ácido acético produjo una reducción de ~50% del índice de plasticidad en agua para concentraciones de ácido >40% (v/v), lo que sugiere un efecto importante de este ácido sobre el comportamiento geotécnico del lodo rojo, aunque la plasticidad del lodo rojo no fue anulada en ningún caso (incluso para ácido acético puro). Los resultados obtenidos de los ensayos de sedimentación sugieren un elevado grado de afectación (floculación, formación de grietas) de

las propiedades geotécnicas del lodo rojo para concentraciones de ácido acético >40% (v/v), mientras que para concentraciones inferiores el comportamiento observado fue de dispersión, lo que sugiere una disminución de la conductividad hidráulica y la ausencia de procesos de agrietamiento por floculación de las partículas de lodo rojo.

- Los límites de Atterberg se vieron fuertemente afectados por el heptano y el tricloroetileno (TCE) cuando se combinó el lodo rojo con ambos compuestos en forma pura. Al mezclar lodo rojo con cualquiera de los dos compuestos en estado puro, éste adquirió una textura granular carente de plasticidad. Por el contrario, los límites de Atterberg no experimentaron variación significativa al mezclar lodo rojo con heptano o TCE a sus respectivos límites de solubilidad en agua (53 y 1100 mg/l, respectivamente). Los ensayos de sedimentación siguieron la misma tendencia para ambos compuestos. Tanto el n- heptano como el TCE en forma pura produjeron una sedimentación inmediata de las partículas de lodo rojo, mientras que a sus respectivos límites de solubilidad en agua los efectos fueron despreciables. Estos resultados sugieren que el comportamiento geotécnico y de permeabilidad del lodo rojo se verá afectado en gran medida por n- heptano y TCE en forma pura, pero no se verá afectado por estos compuestos a sus respectivos límites de solubilidad en agua. Igualmente, la sustitución del agua por una disolución acuosa de $CaCl_2$ al 5% (p/v) no produjo variaciones significativas en el comportamiento plástico del lodo rojo.
- Los resultados permiten concluir que la constante dieléctrica del líquido juega un papel decisivo en el grado de afectación de las propiedades índice del lodo rojo. Disoluciones con constante dieléctrica superior a 60 – 70 no ejercen efectos perjudiciales importantes en el lodo rojo, mientras que las disoluciones con constante dieléctrica aproximada ≤60 inducen floculación de las partículas, y por tanto son susceptibles de alterar significativamente las propiedades del material.

Ensayos de permeabilidad.

La permeabilidad del lodo rojo compactado no se vio incrementada por acción del metanol, incluso por disoluciones de metanol tan concentradas como 80% (v/v) en metanol. La ausencia de efectos destacables en la permeabilidad contrasta con los efectos importantes sobre la plasticidad y el comportamiento de sedimentación para disoluciones de metanol de concentración inferior, lo que puede ser atribuido a la

estabilización mecánica por compactación que produce la densificación de la masa de lodo rojo, una reorientación de las partículas y dificulta la formación de grietas de sinéresis.

La permeación del lodo rojo con una disolución acuosa de ácido acético al 20% (v/v) produjo una ligera disminución en la permeabilidad, mientras que al percolar ácido acético al 40% (v/v) la permeabilidad cayó prácticamente a 0, con producción de gas evidente en el efluente. Esta reducción de la permeabilidad probablemente se deba a la reacción del ácido acético con los carbonatos del lodo rojo (generándose CO_2) y al comportamiento dispersivo del lodo rojo en ácido acético observado en los ensayos de plasticidad y sedimentación. En cualquier caso, tras la exposición prolongada al ácido acético al 40%, la estructura del lodo rojo se vió afectada. Esto sugiere que las disoluciones de ácido acético con concentraciones ≥40% presentan capacidad potencial para afectar de manera perjudicial a la barrera de lodo rojo compactado.

Por otra parte, los ensayos de permeabilidad realizados con disoluciones acuosas de ácido acético con pH ~4 y pH ~2 mostraron que la permeación con una disolución acética de pH ~4 no produjo variaciones importantes en la permeabilidad del lodo rojo compactado, mientras que el paso de una disolución de ácido acético con pH ~2 provocó una disminución progresiva de la permeabilidad del lodo rojo hasta el ~50% de su permeabilidad al agua. Los mecanismos responsables de esta disminución son: (i) la reprecipitación en profundidad de los elementos disueltos tras la interacción del lodo rojo con la disolución ácida, al aumentar el pH debido a la neutralización por el lodo rojo de la disolución ácida, lo que produce la obstrucción de los poros, y (ii) los procesos de dispersión y defloculación de las partículas más finas del lodo rojo.

El heptano a su límite de solubilidad no produjo cambios en la permeabilidad del lodo rojo, mientras que el paso de heptano puro fue nulo. Esta ausencia de flujo puede atribuirse a efectos de tensión superficial en la interfase heptano – agua. Los resultados de los ensayos índice sugieren que a gradientes hidráulicos que permitan la penetración del líquido en la barrera de lodo rojo, la permeabilidad se verá probablemente incrementada. El comportamiento observado para el TCE fue similar al observado para heptano.

Ninguna de las dos concentraciones de $CaCl_2$ ensayadas, ni el agua de mar, produjeron aumento de la permeabilidad del lodo rojo compactado. Las muestras de lodo rojo fueron capaces de mantener los valores de permeabilidad tan bajos o más que

para el agua destilada, lo que sugiere una elevada estabilidad del lodo rojo frente a las disoluciones contaminadas con elevadas concentraciones de calcio y sales.

Efecto en la microestructura del lodo rojo.

Únicamente la disolución de ácido acético a pH ~2 produjo un cambio destacable en la superficie específica BET del lodo rojo, observándose un aumento del ~46% en su valor. Esta observación concuerda con el comportamiento de permeabilidad y de dispersión observado para el lodo rojo en contacto con disoluciones de ácido acético. Ninguno de los fluidos estudiados produjo cambio en el tipo de isoterma de adsorción de N_2.

El metanol no provocó cambios en la distribución de tamaños de poro BJH ni en el diámetro de poro medio del lodo rojo en comparación con la distribución para lodo rojo tras su interacción con agua. La permeación de la disolución acética a pH ~2 produjo una modificación importante de la distribución BJH, caracterizada por un aumento de la mesoporosidad y una disminución del diámetro medio de poro, lo que concuerda con la reducción observada en la permeabilidad. Sin embargo, la observación SEM de lodo rojo tras su interacción con ácido acético puro mostró efectos drásticos de este ácido sobre la microestructura del lodo rojo, induciendo un estado agregado más típico de materiales de textura más gruesa, lo que permite concluir que el efecto del ácido acético sobre el lodo rojo depende en gran medida de la concentración de ácido: disoluciones diluidas inducen un estado dispersivo, con una microestructura homogénea, y una baja permeabilidad; mientras que disoluciones concentradas del ácido ejercen un efecto drástico (induciendo un estado agregado) sobre la microestructura y el comportamiento geotécnico – hidráulico del material.

La permeación con $CaCl_2$ 1, 5% (p/v) produjo cambios en la microestructura del lodo rojo. La distribución BJH mostró procesos de agregación inter – partícula y una reducción de la mesoporosidad.

Las disoluciones acuosas diluidas de TCE y n-heptano no produjeron cambios en la microestructura del lodo rojo, mientras que ambos líquidos en su forma pura ejercieron efectos drásticos, induciendo una estructura agregada y heterogénea, lo que sugiere un gran grado de afectación de las propiedades impermeabilizantes del lodo rojo compactado al interaccionar con este tipo de compuestos orgánicos.

Ensayos de solubilidad.

Los componentes del lodo rojo liberados en agua en mayor cantidad fueron Na^+ y Ca^{2+}, aunque una gran parte (~70 y 80%, respectivamente) del contenido total de estos elementos permaneció en el lodo rojo tras seis ciclos de extracción. Las cantidades disueltas de Fe, Al y Ti fueron muy bajas (0,2 – 1%). Atendiendo a los porcentajes de elemento disuelto se puede establecer la siguiente secuencia de lixiviación en agua para el lodo rojo:

$$K > Na > Mg > Ca > Al > Fe > Ti$$

Los resultados obtenidos permiten concluir que el lodo rojo es muy estable en agua.

Interacción del lodo rojo con ácidos: neutralización y disolución.

Neutralización de ácidos

El lodo rojo presenta una gran capacidad de neutralización de H^+ (~1,7 mol H^+/kg lodo rojo a pH final ~4). Esta neutralización es consecuencia de la interacción del ácido con los diferentes componentes del lodo rojo y su disolución. Esta capacidad de neutralización depende en gran medida del tiempo de contacto entre el ácido y el lodo rojo, dando lugar a curvas de neutralización inmediata y de equilibrio, respectivamente.

En la curva de neutralización inmediata se observaron tres puntos de inflexión a pH ~5, pH ~4 y pH ~3, correspondientes a los intervalos de pH 9,3 – 5, pH 5 – 4 y 3 – 2, cuyos pK son pK_1 ~7, pK_2 ~4,3 y pK_3 ~2,3, respectivamente. Las diferentes mesetas en la curva de neutralización son consecuencia de la disolución preferencial de diferentes componentes del lodo rojo en función del pH, actuando como sistemas tampón. El análisis químico de las disoluciones, obtenidas tras la separación del lodo rojo de las suspensiones neutralizadas, en función del descenso del pH permitió identificar estos componentes como: (i) pH inicial – pH ~6: álcali residual contenido en el lodo rojo y compuestos sólidos alcalinos de Ca y Na, (ii) pH ~5 – 4: compuestos alcalinos y aluminosilicatos del DSP y (iii) pH ~4 – 2: compuestos alcalinos no disueltos a pH más alto (restos de calcita y aluminato de calcio) y completa disolución del DSP y óxidos amorfos de Al. Los óxidos de Fe permanecieron estables incluso a pH ~2.

La disolución del lodo rojo tras la interacción con el ácido fue del 0,1%, 2,4% y 4% del conjunto de los componentes estructurales del lodo rojo, para cada intervalo de

pH. La cesión de metales pesados fue inferior a los valores máximos establecidos por la US EPA en el método TCLP.

La curva de neutralización de equilibrio (24 horas) obtenida fue diferente de la curva de neutralización instantánea, presentando zonas tampón no evidentes en esta última. La capacidad de neutralización de H^+ fue mayor (2,02 mol H^+/kg a pH ~4). En la curva de neutralización obtenida se identificaron tres zonas tampón: pH ~7 – ~6, pH ~4 – ~3 y pH ~0,7 – ~0,5, y una tercera zona menos evidente a pH ~9,3 – ~8. Fueron observados puntos de inflexión a pH ~7, pH ~5,6, pH ~3,8 y pH ~0,6, con los correspondientes pK_1 ~8, pK_2 ~5 y pK_3 ~2. La capacidad de neutralización en la zona inicial de la curva de neutralización se debe principalmente a la disolución de NaOH residual e hidroxi-carbonatos de Na. A pH ~8 – 7 la neutralización de H^+ ocurre por disolución de compuestos sólidos de Ca y Na. En el intervalo de pH ~7 – 6 la neutralización de H^+ se debe principalmente a la disolución de la calcita y a la disolución parcial del DSP, en conjunción con la liberación de Na y aniones alcalinos (OH^-, $Al(OH)_4^-$ y CO_3^{2-}) del DSP. La capacidad tampón del lodo rojo en el intervalo de pH 6 – 4 se debe principalmente a la disolución de Al, mientras que la capacidad tampón del lodo rojo en el intervalo de pH 4 – 2 se debe a la disolución total del DSP y a la disolución del Al. Para valores de pH <2, se puede concluir que Fe y Al son los componentes responsables de la neutralización de H^+.

El porcentaje de lodo rojo disuelto aumentó a medida que disminuyó el pH, desde valores inferiores al 1% a pH ≥7 hasta un máximo de ~10% a pH <1, lo que muestra la elevada estabilidad del material incluso a pH extremadamente ácido. Los principales componentes estructurales disueltos fueron Si y Al. Sin embargo, incluso a pH tan ácidos como 0,6 los porcentajes disueltos de Fe y Ti (componentes mayoritarios del lodo rojo) fueron tan solo del 0,4 y del 0,6% del Fe y Ti total, respectivamente.

En cuanto a la cesión de metales pesados, únicamente condiciones extremadamente ácidas (pH <0,6) poseerían presumiblemente capacidad potencial para movilizar una fracción importante del Cr del lodo rojo. Para el resto de metales pesados las cantidades liberadas fueron muy pequeñas (inferiores al nivel máximo US EPA TCLP) incluso a esos valores de pH extremadamente ácidos.

En base a la capacidad de neutralización calculada mediante el método Jensen, una barrera de ~1 m de espesor de lodo rojo compactado a una densidad seca de ~1,6 Mg/m^3 es capaz de neutralizar a pH 6 o pH 7 aproximadamente 230 m^3 y 110 m^3 de un líquido residual ácido de pH 2, respectivamente.

Estabilidad del lodo rojo en medio ácido y en medio básico.

La exposición del lodo rojo a una disolución ácida de pH 3 durante 24 horas bajo condiciones de agitación constante (pH – stat) únicamente produjo la disolución de una pequeña fracción del material (~2,4%). Los principales componentes disueltos fueron Al, Si, Na y Ca.

La exposición del lodo rojo a disoluciones de HCl 0,1 – 6 M mostró la elevada estabilidad del material en medio ácido. Los principales componentes estructurales del lodo rojo afectados por el ácido fueron Al y Si (~41 y 100%, respectivamente), mientras que las cantidades de Fe y Ti fueron bajas (~3% y ~15%, respectivamente), incluso en las disoluciones de HCl 6M. El porcentaje máximo de lodo rojo disuelto fue <10%.

El lodo rojo presentó una elevada resistencia a la disolución en ácido acético, con un porcentaje máximo de disolución del 4,6% en ácido acético al 80% (v/v). Los principales componentes del lodo rojo disueltos en ácido acético son los componentes más lábiles del residuo (álcali residual, DSP y aluminosilicatos amorfos), mientras que el resto de constituyentes (Fe, Ti) permanecen estables y presentan una gran resistencia al ataque ácido. En cuanto a la lixiviación de metales traza, la concentración de metal en los extractos de lodo rojo en ácido acético fue inferior al valor umbral establecido en el método TCLP de la US EPA.

En conjunto, los resultados obtenidos sugieren que la integridad estructural del lodo rojo no se ve afectada en gran medida por las disoluciones ácidas y que el lodo rojo no es un residuo peligroso, es decir, no supone un riesgo sustancial para la salud humana y los organismos vivos, si bien no es recomendable exponer el material a disoluciones de ácido muy concentradas (el efluente obtenido experimenta un pérdida de calidad), excepto cuando la finalidad sea precisamente neutralizar el ácido. En este caso es recomendable realizar un control sobre la cesión de metales, especialmente Cr.

La exposición del lodo rojo a pH 12 durante 24 horas (condiciones pH – stat) conllevó únicamente una disolución del 0,2% del total, por lo que se puede concluir que el lodo rojo se ve prácticamente inalterado en ambiente alcalino. La capacidad de neutralización de base del lodo rojo a pH 12 fue calculada como 1,2 mol OH^-/kg de lodo rojo.

Estabilidad en medio reductor

Los bajos niveles de Fe disuelto en medio fuertemente reductor (un máximo del 0,7% del Fe total del lodo rojo) permiten concluir que el lodo rojo presenta una elevada

estabilidad en medio reductor y no es de esperar efectos perjudiciales importantes en la integridad de la barrera de lodo rojo compactado al interaccionar con disoluciones con bajo Eh.

RETENCIÓN DE CONTAMINANTES

Retención de arsénico (V).

Los resultados obtenidos indican que el lodo rojo posee una elevada capacidad de retención de arsénico (V), para una gran diversidad de condiciones físico – químicas, lo que le confiere condiciones potenciales para ser utilizado como adsorbente en la retención de especies de arsénico (V) en sistemas acuosos. A lo largo del trabajo se han estudiado y discutido los factores que influyen en los procesos de retención y liberación (desorción) de As(V) en lodo rojo, y el comportamiento del material para la retención de As(V) en un medio complejo como es un lixiviado de vertedero de residuos sólidos urbanos. Los resultados obtenidos en este trabajo permiten concluir lo siguiente en relación con el proceso de retención de As(V) por lodo rojo:

- La retención de As(V) por lodo rojo ocurre rápidamente y depende de la concentración inicial de As(V). El proceso alcanza un estado de seudo – equilibrio en pocas horas, y gran parte del proceso (~90%) ocurre en pocos minutos. El proceso cinético de adsorción fue descrito adecuadamente por los modelos basados en la reacción. La buena estimación de los datos de adsorción proporcionada por el modelo de Elovich sugiere que la retención de As(V) en el lodo rojo ocurre por quimisorción. El estudio del proceso cinético rápido mediante ensayos de relajación de salto de presión mostró un valor de $\tau \sim 0{,}98$ s, lo que muestra la gran afinidad del lodo rojo por las especies de As(V) en disolución. La retención de As(V) por lodo rojo es un proceso endotérmico, puesto que el valor de τ aumentó con la disminución de la temperatura. En el caso del lixiviado de RSU, la retención de As(V) también fue un proceso rápido, pero más lento que para disoluciones puras.. En este caso, el tiempo de reacción necesario para que el proceso se complete fue de aproximadamente 12 horas. El efecto de la concentración también fue más marcado. El proceso cinético fue descrito adecuadamente por la ecuación de seudo – primer orden.
- El pH ejerce un efecto pronunciado en la retención de As(V) por lodo rojo en los dos tipos de sistemas estudiados (disoluciones puras y lixiviado de RSU). El pH óptimo

del proceso de retención se sitúa en el intervalo de pH 5,5 – 6 para ambos casos, el cual el porcentaje de retención fue >90%, incluso para el lixiviado de vertedero. La retención de As(V) disminuye progresivamente con el aumento de pH, siguiendo el comportamiento típico de adsorción de los oxianiones, y también a pHs ácidos (debido a la disolución parcial del lodo rojo que produce una reducción en el número de sitios superficiales activos para la adsorción). La considerable adsorción observada a valores de pH mucho mayores que el pH_{pzc} se atribuye a interacciones de tipo específico (complejos de esfera interna, enlace covalente), sin olvidar la contribución de los carbonatos a pH >9. La disminución observada en la retención con el aumento del pH fue mucho más marcada para el caso de los sistemas As(V)/lixiviado RSU, probablemente debido a fenómenos de competición (As – P) y complejación As – DOM en disolución.

- La retención de As(V) por el lodo rojo es un proceso que depende de la concentración de As(V), disminuyendo el porcentaje de retención a medida que la concentración de As(V) aumenta. La capacidad de retención del lodo rojo es mayor a pH 6 que al pH natural del lodo rojo (pH~9). El lodo rojo presenta una capacidad máxima de retención de As(V) a pH ~6 (en sistemas puros) próxima a la de algunos adsorbentes comerciales (alúmina activada, bauxita activada, diversos tipos de carbón activo, GIH, *Absorptiosmittel 3*™) y superior (~3 – 4 veces) a la de diversas arcillas utilizadas frecuentemente en sistemas de contención de residuos (bentonita, sepiolita). En general, la ecuación de Langmuir proporcionó una buena descripción de la isoterma experimental en todo el intervalo de concentración estudiado. El estudio termodinámico indicó que la adsorción de As(V) es espontánea en todo el intervalo de pH (valores negativos de ΔG_{ads}) y que la reacción se ve favorecida a pH 5,5 – 6 y menos favorecida a pH alcalino. Para los sistemas As(V)/lixiviado la isoterma obtenida presentó una forma sigmoidea (clase S), lo que sugiere la existencia de procesos competitivos en disolución como la complejación de As por la DOM, pero probablemente también procesos de adsorción competitiva lodo rojo – DOM y adsorción de As en los coloides del lixiviado de RSU. Para estos sistemas, aunque el lodo rojo fue capaz de retener gran parte del As(V) presente, las cantidades retenidas fueron inferiores.
- La retención de As(V) por el lodo rojo se ve poco afectada por la fuerza iónica, excepto a pHs muy alcalinos, para los cuales se observó una disminución de la retención al aumentar la fuerza iónica. Los experimentos electrocinéticos realizados en presencia y en ausencia de As(V) mostraron cambios en el potencial ξ del lodo rojo con el As(V)

adsorbido, aunque la variación en el punto isoeléctrico fue muy pequeña. Por otra parte, las curvas de valoración ácida de suspensiones de lodo rojo en presencia de As(V) experimentaron un desplazamiento hacia valores de pH más altos a medida que se aumentó la concentración de As(V). En conjunto, los resultados de estos experimentos sugieren que el As(V) se enlaza predominantemente de manera específica (quimisorción) al lodo rojo, mediante la formación de complejos de esfera interna. A pH alcalino, la retención también ocurre mediante la formación de complejos de esfera externa, en base a los porcentajes de desorción observados, las curvas de valoración alcalina en presencia de As y el efecto de la fuerza iónica.

- La liberación del As(V) retenido por el lodo rojo es un proceso que depende de la concentración de As en el lodo rojo y del pH del medio. A bajas ocupaciones superficiales, la cantidad de As liberada fue pequeña, pero a ocupaciones superficiales más altas ésta aumentó hasta ~23% del As(V) adsorbido previamente. En cuanto al pH, se puede concluir que la liberación de As(V) aumenta a pHs ácidos y, sobre todo, a pHs alcalinos, como consecuencia de la elevada concentración de iones OH^-, que desplazan a los oxianiones de As(V) de los sitios de adsorción. El comportamiento de liberación de As en función del pH también dependió de la concentración de As(V) en el lodo rojo, así, para bajas concentraciones, la desorción aumentó progresivamente con el aumento del pH, mientras que para concentraciones más altas, la desorción fue también importante a pHs ácidos. Esto se debe a la distribución del As(V) en las diferentes fases geoquímicas del lodo rojo.
- El estudio de la distribución del As(V) entre las diferentes fases geoquímicas del lodo rojo en función de la concentración de As(V) mostró que la mayor parte del As(V) se encuentra asociado a los (hidr)óxidos de Fe y Al, fases inertes del lodo rojo y por tanto este As(V) se puede considerar potencialmente poco móvil, aunque se observaron diferencias en función del grado de saturación del lodo rojo. Así, a bajas ocupaciones superficiales, el As(V) se enlaza preferentemente a los óxidos de Fe cristalinos, mientras que a altas ocupaciones superficiales, el As(V) se asocia predominantemente con los componentes de Al amorfos y con el DSP, que son solubles en medio ácido. Este último aspecto debe ser considerado cuando se enfrente al lodo rojo a disoluciones ácidas con concentraciones altas de As(V).
- La retención de As(V) se redujo en presencia de elevadas concentraciones de fosfato. Este aspecto debe ser tenido en cuenta, puesto que en medios naturales generalmente se encuentran concentraciones de P mucho mayores que de As.

Estos resultados, considerados en conjunto, permiten concluir que el lodo rojo es una alternativa interesante para ser utilizado en sistemas de contención de residuos que contengan arsénico, aportando una capacidad de retención además de la simple función de impermeabilización. La alta resistencia química del material hace que pueda ser utilizado en condiciones químicas desfavorables.

Retención de mercurio (II).

Los resultados obtenidos en este trabajo permiten concluir lo siguiente en relación a la retención de Hg(II) por el lodo rojo:

- La retención de Hg(II) por el lodo rojo es un proceso muy rápido. En el primer minuto de contacto el lodo rojo retiró de la disolución el 97, 99,3 y 99,7% del Hg(II) añadido, para una concentración inicial de 0,5, 5 y 50 μM, respectivamente. El proceso fue prácticamente completo en un período inferior a 60 minutos de reacción. Los resultados obtenidos muestran la elevada velocidad de reacción para la interacción Hg(II) – lodo rojo, lo que sugiere una elevada afinidad del lodo rojo por este metal y que las superficies del lodo rojo son fácilmente accesibles para los iones de Hg(II) en disolución. La modelización del proceso cinético utilizando diversos modelos cinéticos sugiere que la adsorción de Hg (II) por lodo rojo sigue una cinética de seudo – segundo orden y que el mecanismo implicado en el proceso de retención es la quimisorción.
- En el caso de sistemas simples lodo rojo/electrolito, la retención de Hg(II) por el lodo rojo experimentó poca variación en el intervalo de pH ~3,5 – 12 y los porcentajes de retención fueron muy elevados (entre ~94 y ~100%) en todo el intervalo de pH. Los elevados porcentajes de retención a pH < pH_{pzc} y a pH > pH_{pzc} sugieren que la retención de mercurio ocurre mediante interaccione d etipo específico entre las especies de Hg(II) y las superficies del lodo rojo. Los cálculos realizados de especiación en fase acuosa mostraron que la principal especie de Hg(II) adsorbida en el intervalo de pH estudiado es la especie $Hg(OH)_2^0$, lo que sugiere la implicación de interacciones de tipo específico. Tanto los cálculos de solubilidad realizados para los sistemas estudiados como los experimentos realizados coincidieron en señalar la ausencia de precipitación de las especies solubles de Hg(II) en el intervalo de pH estudiado, por lo que se puede concluir que el mecanismo principal de retención de Hg(II) por el lodo rojo es un proceso de adsorción, probablemente mediante la formación de complejos superficiales

de esfera interna (adsorción específica). La ausencia de efectos de la fuerza iónica sobre la retención de Hg(II) en todo el intervalo de pH estudiado refuerza la anterior conclusión, puesto que la ausencia de efectos de la fuerza iónica es una evidencia indirecta de adsorción específica. La elevada retención en todo el intervalo de pH, y que esta retención ocurra mediante el establecimiento de enlaces fuertes, es un aspecto muy importante desde el punto de vista operativo de la barrera de lodo rojo, pues supone una elevada eficacia en la retención bajo diferentes condiciones de pH y una baja irreversibilidad de la retención de especies de Hg(II).

- El efecto de la concentración de Hg(II), estudiado mediante la isoterma de adsorción, mostró que en sistemas simples, y para un intervalo de concentración comprendido entre 0,5 y 200 μM, el lodo rojo retuvo entre el 99,6 y el 87,2% del Hg(II) presente inicialmente en disolución. La adsorción disminuyó progresivamente con el aumento de la concentración de Hg(II) añadido, lo cual indica que el adsorbente se va aproximando a la saturación. La isoterma de adsorción obtenida presentó la forma característica de los adsorbentes con elevada afinidad por el adsorbato. La isoterma de adsorción fue estudiada mediante diversos modelos de adsorción (Langmuir, Freundlich, Redlich – Peterson y Dubinin – Radushkevich). La modelización de la isoterma de adsorción mediante la ecuación de Langmuir permitió estimar la capacidad máxima de adsorción del lodo rojo como 9,22 mmol Hg/kg lodo rojo a pH 6,9. Esta capacidad de adsorción es inferior a la de diversos adsorbentes comerciales y biosorbentes, como diversos tipos de carbón activo modificado, resinas de intercambio y chitosan, pero superior a la del carbón activo granular y bentonita. El cálculo del factor de separación R_L indicó que la retención de Hg(II) es favorable en todo el intervalo de concentración estudiado. Los valores de las constantes obtenidas de la aplicación de la ecuación de Freundlich (factor exponencial n >1 y elevado K_f) concuerdan con este hecho. El buen ajuste de la ecuación de Freundlich sugiere heterogeneidad del lodo rojo en relación a la retención de Hg(II), conclusión que se ve reforzada por el valor del índice de heterogeneidad β obtenido (<1) mediante la aplicación de la ecuación de Redlich – Peterson a los datos experimentales. El modelo de Dubinin – Radushkevich infravaloró los datos de adsorción en ~20% para las concentraciones más altas, aunque el ajuste de este modelo fue bueno. La energía libre de retención media E calculada a partir del valor de la constante k de la ecuación de Dubinin - Radushkevich fue de 9,13 kJ/mol, lo que indica que el proceso de retención de Hg(II) por lodo rojo puede explicarse por un proceso de quimisorción. El valor de

ΔG^0_{ads} calculado para la adsorción de Hg(II) fue de -15,6 kJ/mol. El valor negativo de ΔG^0_{ads} obtenido indica la naturaleza espontánea del proceso de adsorción, con una alta afinidad del Hg(II) por el lodo rojo.

- Los resultados de los experimentos electrocinéticos, que muestran que en presencia de Hg(II) los valores del potencial ξ del lodo rojo fueron menos negativos a $pH>pH_{iso}$, y los desplazamientos observados en las curvas de valoración potenciométrica en presencia de Hg(II) sugieren que la retención de Hg(II) por lodo rojo ocurre mediante un mecanismo de tipo específico, mediante la formación de complejos de esfera interna. La contribución electrostática al proceso en el intervalo de pH experimental se puede considerar despreciable.
- La presencia de cloruro en la disolución afecta a la retención de Hg(II) por el lodo rojo, cambiando la forma de la curva de adsorción en función del pH. En presencia de Cl, la adsorción depende del pH, aumentando en el intervalo de pH 4 – 9. A pH >9, la adsorción se mantiene más o menos constante. La retención mínima se observó a pH ~4. El efecto del ión Cl es más marcado a medida que aumenta la concentración de Hg. El comportamiento de retención observado en presencia de Cl puede explicarse atendiendo a la especiación química del Hg(II) en disolución acuosa: el aumento en la retención de Hg(II) coincide con la formación de las especies $HgOHCl^0$ y $Hg(OH)_2{}^0$, mientras que a pH ácido las especies predominantes de Hg(II) son los clorocomplejos, que presentan poca afinidad por las superficies oxídicas. Desde el punto de vista práctico, esto tiene importantes consecuencias: la eficiencia del lodo rojo para retener Hg(II) se ve reducida de manera importante en el intervalo de pH ácido. Ahora bien, incluso con concentraciones de Cl tan elevadas como las utilizadas (relaciones Cl:Hg de ~500 – 5000) el lodo rojo retuvo ~30% del Hg(II) en las condiciones más desfavorables.
- La retención de Hg(II) se ve afectada de manera importante por la presencia de ligandos orgánicos. Los diferentes tipos de ligandos afectan de manera diferente a la retención. Así, el acetato y el salicilato, representantes de ácidos grasos volátiles y de compuestos fenólicos, respectivamente, afectaron en menor grado a la retención de Hg(II), especialmente el acetato, cuyos complejos se comportan de manera similar a las especies de Hg(II) no complejadas. Por el contrario, la glicina, representante de compuestos orgánicos nitrogenados, afectó de manera importante a la retención de Hg(II) en función del pH, siendo ésta máxima en el intervalo de pH 4 – 6, para disminuir bruscamente a pH por encima de este valor. Este comportamiento es consecuencia de la complejación del Hg(II) con la glicina en disolución, que reduce la

retención a pH >6, mientras que a pH <6, la adsorción de la glicina y de los complejos Hg-glicina en la superficie del lodo rojo tiene como consecuencia el aumento de la retención de Hg(II). Los resultados obtenidos sugieren que la complejación del Hg por los compuestos orgánicos nitrogenados de los lixiviados de vertedero desempeña un papel importante en el comportamiento de adsorción de este metal en estos sistemas acuosos. Por otra parte, la presencia de EDTA prácticamente anuló la retención de Hg(II) en todo el intervalo de pH estudiado, lo que demuestra la elevada estabilidad de los complejos Hg-EDTA. Estos complejos son representativos de los denominados complejos inertes, formados entre el Hg y la fracción orgánica de mayor peso molecular de los lixiviados.

- El estudio de la liberación del Hg(II) adsorbido en el lodo rojo mostró que la desorción de Hg(II) se caracteriza por una marcada histéresis. Tras 24 horas de liberación (equivalentes a cuatro etapas de desorción consecutivas), únicamente fueron liberados al medio el 0,8 – 5,8% del Hg(II) adsorbido previamente. Este Hg se puede considerar como Hg fácilmente lixiviable (enlazado al lodo rojo por enlaces débiles). La desorción dependió de la concentración de Hg(II) adsorbido, disminuyendo el porcentaje de Hg desorbido con el aumento de la concentración. Este comportamiento sugiere que el lodo rojo contiene un bajo porcentaje de sitios con los cuales el Hg se enlaza de manera débil (Hg intercambiable), y una mayoría abrumadora de sitios de alta afinidad, con los cuales el Hg establece enlaces de tipo específico, fuertes, con carácter covalente, probablemente mediante la formación de complejos de esfera interna (quimisorción). La cinética de desorción de Hg se caracteriza por dos etapas: una etapa rápida (t <1 h), seguida de una reacción más lenta (t >1 h). El proceso puede ser descrito mediante una ecuación múltiple de primer orden, aunque la mejor descripción de la cinética proporcionada por la ecuación de difusión parabólica sugiere que los procesos de difusión contribuyen al comportamiento cinético de desorción observado para el lodo rojo.
- La desorción de Hg(II) es un proceso que depende del pH del medio. La cantidad de Hg desorbido aumentó a pH <5 (Hg desorbido = 0,7%) y sobre todo a pH ~10, donde se liberó el 2,8% del Hg adsorbido en el lodo rojo. En general, los porcentajes de desorción (en relación al Hg previamente adsorbido) fueron bajos en todo el intervalo de pH, lo que indica la estabilidad de los enlaces establecidos entre el Hg(II) y el lodo rojo, comportamiento que concuerda con un mecanismo de quimisorción. La eficiencia del lodo rojo para la retención de Hg(II) presentó poca

variación en el intervalo de pH 4 – 12, y fue superior al 90% excepto en el intervalo de pH 10 – 11 y a pH ~4, donde el porcentaje de Hg retenido eficazmente fue del 89%. Los valores TCLP para lodo rojo conteniendo Hg(II) en el intervalo de concentración 0,02 – 2,42 mmol/kg fueron inferiores al valor máximo establecido por la US EPA para que un sólido sea considerado inerte.

- Los estudios de retención de Hg(II) en lixiviado de vertedero de RSU mostraron que el comportamiento de retención de este metal por el lodo rojo se ve profundamente afectado en este medio. En este caso, la cinética de retención fue un proceso más lento (período de equilibrio ~24 horas) y los porcentajes de retención también fueron inferiores, en comparación con los sistemas simples Hg/$NaNO_3$. Es más, se observó un comportamiento inusual (incremento de la concentración de Hg en disolución con el tiempo > 4 horas) que sugiere una gran asociación del Hg(II) con los coloides y con la DOM del lixiviado, que compiten con el lodo rojo por las especies de Hg presentes.

El proceso de retención de Hg(II) mostró un comportamiento dependiente en gran medida del pH (al contrario que para los sistemas simples, donde el efecto de este parámetro fue pequeño), observándose porcentajes de retención próximos al 100% en el intervalo de pH 4 – 5, para disminuir rápidamente a pHs por encima de este valor hasta valores próximos al 30%. Las curvas de retención fueron similares para las dos concentraciones de Hg(II) empleadas. La curva de retención obtenida puede explicarse considerando la especiación química del Hg en el lixiviado y los datos de retención de la DOM del lixiviado por el lodo rojo. Los datos de retención de DOM por el lodo rojo en el mismo intervalo de pH y los cálculos de la fracción de Hg complejado por la DOM realizados mediante el modelo WHAM sugieren que el comportamiento de retención observado se debe a la complejación del Hg por la DOM, que aumenta con el pH, mientras que a pH 4 – 5, la asociación de la DOM al lodo rojo actúa promoviendo la retención de Hg(II) mediante un mecanismo de tipo ternario LR–DOM–Hg. Este argumento se ve reforzado por la similitud de las curvas de retención de Hg(II) para el lixiviado y en presencia de glicina, lo que por otra parte denota la importancia del papel desempeñado por los compuestos orgánicos nitrogenados en la retención de Hg en sistemas acuosos residuales. Por último, los cálculos del índice de saturación realizados mediante el programa MINTEQA2, que fueron en todo los casos <1, y los experimentos realizados en ausencia de lodo rojo, que mostraron una disminución de la concentración de Hg únicamente a pH <4, permiten concluir que la precipitación del Hg y de las especies Hg–DOM no es la causa principal de la disminución observada en la

concentración de Hg en disolución en el lixiviado RSU. La isoterma de adsorción obtenida también fue diferente para el sistema Hg/lixiviado; en este caso se obtuvo una isoterma de tipo S (sigmoidea). Este tipo de isotermas se generan como consecuencia de la complejación del adsorbato (Hg) por la DOM, lo que sugiere la existencia de procesos competitivos como la complejación de Hg por la DOM del lixiviado.

APLICACIÓN DE LOS RESULTADOS DE LOS ENSAYOS GEOTÉCNICOS Y DE RETENCIÓN DE CONTAMINANTES: ESTIMACIÓN DEL ESPESOR MÍNIMO DE LA BARRERA DE LODO ROJO Y TRANSPORTE DE ARSÉNICO Y MERCURIO.

Las propiedades geotécnicas de la barrera de lodo rojo compactado y las propiedades de retención de As(V) y Hg(II) del lodo rojo fueron utilizadas conjuntamente para estimar el espesor mínimo de la barrera requerido para atenuar el As(V) y/o el Hg(II) de una disolución de concentración dada durante un período de operación determinado, y para describir el movimiento de estos contaminantes a través de la barrera. Para ello se utilizó un modelo de transporte basado en el factor de retardo *R*, el cual tiene en cuenta el coeficiente de distribución del contaminante y las propiedades geotécnicas de la barrera (densidad y humedad). El valor de *R*, calculado en función de la concentración y el pH, fue utilizado para calcular el espesor mínimo de la barrera teniendo en cuenta la conductividad hidráulica de la barrera, su porosidad y el gradiente hidráulico, para dos períodos de operatividad (incluyendo el período post – clausura): 35 años y 100 años.

Los resultados obtenidos muestran que, en el caso del As(V), el espesor mínimo de la barrera (*Z*) estimado experimenta una gran variación, dependiendo de la concentración inicial de As(V) y del pH considerado, variando desde los 0,34 cm para la concentración de As(V) más baja (0,02 mM), pH ~6 y un período de 35 años, hasta los 66 cm para la concentración de As(V) más alta (2 mM), pH ~9 y un período de 100 años. En todos los casos considerados, el valor de *Z* experimentó un incremento con el aumento en la concentración de As(V) y con el pH (mayor en los sistemas alcalinos, donde la atenuación del contaminante es inferior), y lógicamente, con el aumento en el período de operatividad considerado.

En el caso del Hg(II), los valores del espesor mínimo de la barrera también aumentaron con la concentración de metal (0,6 – 3,7 cm y 1,8 – 10,5 cm, para un

intervalo de concentración 0,02 – 2 mM Hg y un período de operatividad de 35 y 100 años, respectivamente). Los valores más bajos del factor de retardo *R* obtenidos para el Hg(II) que para el As(V) se traducen en un mayor valor del espesor mínimo de la barrera de lodo rojo (aproximadamente el doble) para el caso de residuos de Hg, excepto a pH alcalino, en cuyo caso la ausencia de efecto del pH sobre la adsorción de Hg(II) se traduce en un espesor mínimo requerido inferior que para el caso del As(V).

Por último, el transporte de As(V) y Hg(II) (y el espesor mínimo de la barrera) fue estudiado considerando los efectos de la dispersión y la difusión. Las curvas de migración obtenidas mostraron que el As(V) se mueve más lejos a medida que aumenta la concentración inicial de As(V) en la disolución. La comparación de las curvas obtenidas para las disoluciones de As(V) a pH ~6 y a pH ~9 indica que para estas últimas el As(V) migra a mayor distancia. En el caso del Hg(II), se moverá más lejos que el As(V) a pH ~6 y migrará a menores distancias que el As(V) a pH ~9.

El espesor mínimo de la barrera fue estimado para concentraciones de As y Hg críticas de 10 y 1 µg/l, respectivamente, y los valores obtenidos fueron mayores que los obtenidos obviando los efectos de la dispersión y difusión. Para un período de operatividad de 35 años, el espesor mínimo de la barrera estimado fue de 1 – 10 cm en el caso del As(V) a pH ~6, mientras que en el caso del As(V) a pH ~9, el espesor mínimo fue de 8 – 113 cm, para un intervalo de concentración 0,02 – 2 mM. En el caso del Hg(II) el espesor mínimo estimado fue de 2 – 19 cm, para el mismo intervalo de concentración. Para un período de operatividad de 100 años, en el caso del As(V), el espesor mínimo estimado fue de 3 – 28 cm y 23 – 390 cm, para el intervalo de concentración 0,02 – 2 mM As(V) a pH ~6 y pH ~9, respectivamente, mientras que en el caso del Hg(II), el espesor mínimo varió entre 6 y 52 cm para el mismo intervalo de concentración. En resumen, en general los valores estimados fueron más altos para el Hg(II) que para el As(V), excepto para las disoluciones de As(V) alcalinas y los valores de espesor mínimo estimados considerando los efectos de la dispersión – difusión fueron más altos que los estimados utilizando únicamente un factor de retardo medio, por lo que representan una estimación más precisa del espesor de la barrera de lodo rojo.

CONCLUSIÓN FINAL

En resumen, el lodo rojo de bauxita es un material cuya composición dominada por óxidos de Fe, Al y Ti, y su granulometría fina le confiere propiedades potencialmente aprovechables para su incorporación en sistemas de almacenamiento, aislamiento y contención de residuos. El estudio de las propiedades geotécnicas ha demostrado que el lodo rojo, compactado a porcentajes de humedad en torno al 29% con una energía de compactación equivalente a la aplicada en el método Proctor, es susceptible de alcanzar valores de conductividad hidráulica inferiores al valor mínimo requerido para los sistemas de barrera ($K \leq 1 \times 10^{-7}$ cm/s). Los estudios de resistencia al corte han mostrado que el lodo rojo compactado presenta una resistencia al corte y una cohesión suficiente para soportar las pendientes típicas de estos sistemas, mientras que los ensayos de consolidación mostraron que el asentamiento total experimentado por el material no excede el 7,5%. Por otra parte, el material exhibió una gran resistencia al ataque químico, tanto por ácidos como por diversos líquidos orgánicos y disoluciones inorgánicas. Huelga decir que su estabilidad en agua fue extrema. Sin embargo, las disoluciones concentradas de líquidos y ácidos orgánicos de baja constante dieléctrica ejercen un profundo efecto perjudicial sobre las propiedades geotécnicas del material, por lo que debe evitarse el contacto directo de la barrera de lodo rojo con ellas. La estabilidad en medio reductor exhibida por el material también fue muy alta. Proablemente, el principal handicap del lodo rojo radica en su relativamente alto grado de afectación por la desecación, derivado de su contracción por secado próxima al 4%, aunque sus efectos sobre la permabilidad del lodo rojo compactado fueron inferiores a los experimentados por las arcillas naturales utilizadas generalmente en barreras de aislamiento. En cualquier caso, los resultados obtenidos indican que se debe evitar la desecación de la barrera de lodo rojo compactado y como medida de seguridad, su utilización en sistemas de cubierta no es aconsejable.

Desde el punto de vista de la compatibilidad mediambiental, tanto los ensayos de disolución en diferentes medios, como el análisis de los percolados a través del lodo rojo compactado y los resultados de ensayos de lixiviación estándar mostraron que el lodo rojo es seguro para el medioambiente, y que los metales que se encuentran presentes en el residuo se encuentran en fases inertes y poco movilizables. Únicamente a pH tan bajo como 0,6 y bajo condiciones de extracción enérgica, los niveles de Cr superaron los estándares de seguridad. Se puede conluir por tanto que el lodo rojo puede

ser considerado un material inerte y seguro para su manejo y efectos sobre el medioambiente.

Probablemente, la propiedad más interesante del material reside en su elevada capacidad de neutralización de ácidos y de atenuación de metales pesados y metaloides, muy superior a la de las arcillas utilizadas generalmente en sistemas de impermeabilización. En el presente trabajo se ha puesto de manifiesto que el lodo rojo es un excelente adsorbente de arsénico(V) y mercurio(II), y que es capaz de retener mediante enlaces fuertes (quimisorción), grandes cantidades de estos elementos extremadamente tóxicos, incluso (bajo ciertas condiciones de pH) en cantidades equivalentes a diversos adsorbentes comerciales utilizados para la eliminación de estos elementos de sistemas acuosos.

En conjunto, los resultados obtenidos permiten concluir que la utilización del lodo rojo como componente de sistemas de aislamiento de residuos tóxicos y peligrosos es una alternativa de reutilización del residuo posible.

REFERENCIAS

Acar, Y. B.; Field, S. D. Organic leachate effects to hydraulic conductivity in fine-grained soil. Report GE-82/01, Lousiana State University, Departament of Civil Engineering, Baton Rouge, LA, 1982.

Acar, Y.; Oliveri, I. 1989. Pore fluid effects on the fabric and hydraulic conductivity of laboratory – compacted clay. Transp. Res. Record 1219, Transportation Research Board, Washington, D.C., 144 – 159.

Adersland, O.; Al-Moussawi, H. 1987. Crack formation in soil landfill covers due to thermal contraction. Waste Management & Research 5, 445-452.

Adriano, D.C. Trace elements in the terrestrial environment. Springer-Verlag, New York, Chapter 9. 1986.

Aharoni, C.; Sparks, D.L. Kinetics of soil chemical reactions- A theoretical treatment. In Rates of Soil chemical Processes, D.L. Sparks and D.L Suárez (eds.), pp.1-18. Soil Science of America, Madison, WI, 1991.

Ahmed, S.M.; Maksimov, D. 1969. Studies of the double layer on Cassiterite and Rutile. J. Colloid Interface Sci., 29, 97 – 104.

Akay, G.;Keskinler, B.; Çakici, A.; Danis, U. 1998. Phosphate removal from water by red mud using crossflow microfiltration. Water Res., 32, 717 – 726.

Al-Degs, Y.S.; 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 Res., 40, 2645 – 2658.

Allen, S., Brown, P.A. 1995. Isotherm analysis for single component and multi-component metal sorption onto lignite. J. Chem. Technol. Biotechnol., 621, 17 – 24.

Allison, J.D., Brown, D.S., Novo-Gradac, K.J. 1991. MINTEQA2/PRODEFA2: A geochemical assessment model for environmental systems Version 3.0. US EPA, Athens, Georgia.

Altundoğan, H.S.; Altundoğan, S.; Tümen, F.; Bildik, M. 2000. Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud. Waste Manage., 20, 761 – 767.

Altundoğan, H.S.; Altundoğan, S.; Tümen, F.; Bildik, M. 2002. Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud. Waste Manag., 22, 357 – 363.

Amacher, M.C.; Selim, H.M.; Iskandar, I. 1988. Kinetics of chromiumVI and cadmium retention in soils: a nonlinear multireaction model. Soil Sci. Soc. Am. J, 52, 398 – 408.

Amacher, M.C.; Selim, H.M.; Iskandar, I. 1990. Kinetics of mercury chloride retention in soils. J. Environ. Qual., 19, 382 – 388.

Amat di San Filippo, P.; Usai, G. 1988. Recycling of red mud from the Bayer Process, Part 2. Die Verwertung von Rotschlamm nach dem Bayer-Verfahren, Teil 2. Ziegelindustrie International, 4, 133-139.

American Colloid Company. 1990. Free Swell determination procedure ACC 1010.

American Society for Testing and Materials. 1979. Proposed methods for leaching of waste materials. Annual Book of ASTM-A Standards, Part 31, Water. pp.1258 – 1261.

Amos, P.W.; Younger P.L. 2003. Substrate characterisation for a subsurface reactive barrier to treat colliery spoil leachate. Water Res., 37, 108-120.

Amrheim, C.; Haghnia, G.H.; Kim, T.S.; Mosher, P.A.; Gagajena, R.C.; Amanios, T.; De la Torre, L. 1996. Synthesis and properties of zeolites from coal fly ash. Environ. Sci. Technol., 30, 735 – 742.

Andersland, O.; Al-Moussawi, H. 1987. Crack formation in soil landfill covers due to thermal contraction. Waste Management & Research 5, 445-452.

Anderson, D. 1982. Does landfill leachate make clay liners more permeable?. Civ. Engrg. ASCE, 529, 66-69.

Anderson, D.; Brown, K. W.; Green, J. 1982. Effect of organic fluids on the permeability of clay soil liners. Land disposal of hazardous waste. Report EPA-600/9-82-002, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, pp. 178-190.

Anderson, D.; Jones, S.G. 1983. Clay barrier-leachate interaction. Proceedings National Conference on Management of Uncontrolled Hazardous Waste Sites, Washington, DC, Hazardous Materials Control Research Institute, Silver Springs, Md., pp. 154-160.

Anderson, J. L.; Bouma, J. 1973. Relationships between saturated hydraulic conductivity and morphometric data of an Argillic Horizon. Soil Sc. Soc. Am. Proc., 37, 408-413.

Anderson, M.; Ferguson, J.F.; Gavis, J. 1976. Arsenate adsorption on amorphous aluminum Hydroxide. J. Colloid Interface Sci., 54, 391-399.

Andersson, A. En: The Biogeochemistry of Mercury in the Environment, Nriagu, J.O. (ed.) Elsevier, Amsterdam, Chapter 4, 1979.

Antelo, J.; Avena, M.; Fiol, S; López, R.; Arce, F. 2005. Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite-water interface. J. Colloid and Interface Sci., 285, 476 – 486.

Apak, R. NATO/CCMS Pilot Study International Meeting on Demonstration of Remedial Action Technologies for Contaminated Land and Groundwater. Washington, D.C., 1991.

Apak, R.; Atun, G.; Güçlü, K.; Tütem, E.; Keskin, G. 1995. Sorptive removal of Cesium-137 and Strontium-90 from water by unconventional sorbents. 1. Usage of bauxite wastes red muds. J. Nucl. Sci. Technol. 32, 1008-1017.

Apak, R.; Güçlu, K.; Turgut, M.H. 1998 a. Modeling of copper (II), cadmium (II), and lead (II) adsorption on red mud. J. Colloid Interface Sci., 203, 122 – 130.

Apak, R.; Tütem, E.; Hügül, M.; Hizal, J. 1998 b. Heavy metal cation retention by unconventional sorbents (red muds and fly ashes). Water Res., 32, 430 – 440.

Arias, M.; Barral, M.T.; Da Silva-Carvahal, J.; Mejuto, J.C.; Rubinos, D. 2004. Interaction of Hg(II) with kaolin-humic acid complexes. Clay Minerals, 39, 35-45.

Arias, M.; López, E.; Núñez, A.; Rubinos, D.; Barral, M.T.; Díaz-Fierros, F. Adsorption of methylene blue by red mud: an oxide rich byproduct of bauxite refining. In: Effect of Mineral-Organic-Microorganism Interactions on Soil and Freshwater Environments. Berthelin et al. ed.. Kluwer Academia / Plenum Publishers, New York. 1999.

ASTM D2487 – 00. Standard Classification of soils for engineering purposes Unified Soil Classification System. Annual Book of ASTM Standards, Section 4, Vol. 4.08, Soil and Rock; Building stones. , American Society for Testing and Materials, Philadelphia.

ASTM D422-63. 1985c. Standard test method for particle-size analysis of soils. 1985 Annual Book of ASTM Standards 04.08: 117 – 127. American Society for Testing and Materials, Philadelphia.

ASTM D4318-00. Standard test methods for liquid limit, plasticity limit, and plasticity indexo f soils. Annual Book of ASTM Standards, Section 4, Vol. 04.08, Soil and Rock; Building Stones. American Society for Testing and Materials, Philadelphia.

ASTM D-4365. Annual Book of ASTM Standards, Volume 05.03. American Society for Testing and Materials, Philadelphia.

ASTM D698-00. Standard test methods for laboratory compaction characteristics of soil using standard effort 12,400 fb-lbf/ft^3 6000kN-m/m^3. Annual Book of ASTM Standards, Section 4, Vol. 4.08, Soil and Rock; Building Stones. American Society for Testing and Materials, Philadelphia.

ASTM, 1985. American Society of Testing and Materials. Annual Book of ASTM standards. Vol. 04.08.

Astumian, R.D.; Sasaki, M.; Yasunaga, T.; Schelly, Z.A. 1981. Proton adsorption-desorption kinetics on iron oxides in aqueous suspensions, using the pressure – jump method. J. Phys. Chem. 85, 3832 - 3835.

Atkinson, R.J.; Hingston, F.J.; Posner, A.M.; Quirk, J.P. 1970. Elovich equation for the kinetis of isotopic exchange reactions at solid-liquid interfaces. Nature, 226, 148-149.

Atterberg, A. 1911. Die Plastizität der Tone. Internationale Mitteilungen fuer Bodenkunde 1, 10 – 43.

Atun, G.; Hisarli, G. 2000. A study of surface properties of red mud by potentiometric meted. J. Colloid Interface Sci., 228, 40 – 45.

Avena, M. J.; De Pauli, C. P. 1998. Proton adsorption and electrokinetics of an argentinean montmorillonite. J. Colloid Interface Sci., 202, 195 – 204.

Avena, M.J.; Mariscal, M.M.; De Pauli, C.P. 2003. Proton binding at clay surfaces in water. Appl. Clay Sci., 24, 3 – 9.

Ayres, R.U.; Holmberg, J.; Andersson, B. 2001. Materials and the gobal environment: waste mining in the 21st century. MRS Bulletin, June 2001, 477 – 480.

Azimonti, G.; Bidoglio, G.; Righetto, L.; Bellobono, I.R.. Cobalt and mercury adsorption on alumina colloids in the presence of humic substances. In: Humic substances in the global environment and implications on human health. N. Senesi; T.M. Miano (eds.). Elsevier Science B.V. 1994.

Azizian, S. 2004. Kinetic models of sorption: a theoretical análisis. Journal of Colloid and Interface Science, 276, 47 – 52

B.J. Alloway (ed). Heavy metals in soils. 2nd edition. Chapman & Hall, London. 1995.

Baes, C.F.; Mesmer, R.E. The hydrolysis of cations. John Wiley, New York. 1976.

Bailey, S.E.; Olon, T.J.; Bricka, R.M.; Adrian, D.D. 1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. Water Res., 33, 2469 – 2479.

Baker, D.E.; Senft, J.P. 1995. Copper. In: Heavy Metals in Soils. 2nd edition. B.J. Alloway (ed.). Chapman & Hall, London. 1995.

Barral, M.T. 1987. Estudio de las separaciones de hierro y manganese en suelos y sedimentos de Galicia. Tesis doctoral. Universidad de Santiago España.

Barral, M.T. 2000. Revegetación de residuos de bauxita lodos rojos: propiedades y corrección del material. Selección de especies herbáceas. Informe final del proyecto de Investigación XUGA20314B97. Xunta de Galicia.

Barrett, E.P.; Joyner, L.G.; Halenda, P.P. 1951. The determination of pore volume and area distributions in porous substance I. Computations from nitrogen isotherm. J. Am. Chem. Soc., 73, 373 – 380.

Barrow, J.; J.W. Bowden, A.M.; Posner, J.P.; Quirk. 1980. Describing the effects of electrolyte on adsorption of phosphate by a variable charge surface. Aust. J. Soil. Res., 18, 395 – 404.

Barrow, N.J. 1978. The description of phosphate adsorption curves. J. Soil Sci., 29, 447 – 462.

Barrow, N.J. 1979. The description of desorption of phosphate from soil. J. Soil Sci., 30, 259-270.

Barrow, N.J. 1982. Possibility of using caustic residue from bauxite for improving the chemical and physical properties of sandy soils. Aust. J. Agric. Res., 33, 275 – 285.
Barrow, N.J. 1983. A mechanistic model for describing the sorption and desorption of phosphate by soil. J. Soil Sci., 34, 733 – 750.
Barrow, N.J. 1989. Testing a mechanistic model. IX. Competition between anions for sorption. J. Soil Sci., 40, 415-425.
Barrow, N.J. 1992. The effect of time on the competition between anions for sorption. J. Soil Sci., 43, 421-428.
Barrow, N.J. 1999. The four laws of soil chemistry: the Leeper lecture 1998. Aust. J. Soil Res., 37, 787 – 829.
Barrow, N.J. Reactions with variable-charge soils. Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht. The Netherlands, 1987.
Barrow, N.J.; Cox, C. 1992. The effects of pH and chloride concentration on mercury sorption. I. By goethite. J. Soil Sci., 43, 295 – 304.
Barrow, N.J.; Shaw, T.C. 1975. The slow reactions between soil and anions. 2. Effect of time and temperatura on the decrease in phosphate concentration in the soil solution. Soil Sci., 119, 167 – 177.
Bartlett, R.J.; James, B.R. En: Chromium in the Natural and Human Environment, Nriagu, J.O.; Nieboer, E. (eds). John Wiley, New York. 1988.
Basma, A.A.; Al-Homoud, A.S.; Al-Tabari, E.Y. 1994. Effects of methods of drying on the engineering behavior of clays. Appl. Clay Sci., 9, 151 – 164.
Baumann, T.; Fruhstorfer, P.; Klein, T.; Niessner, R. 2006. Colloid and heavy metal transport at landfill sites in direct contact with groundwater. Water Res., 40, 2776 – 2786.
Bei, H. The foundation of adsorption and design. Chemical and Engineering Publishing Company, Beijing. 1983
Benjamin, M.M.; Leckie, J.O. 1982. Effects of complexation by Cl, SO_4, and S_2O_3 on adsorption behavior of Cd on oxide surfaces. Environ. Sci. Technol. 16, 162.
Benjamin, M.M.; Sletten, R.S. Metals treatmente at Superfund sites by adsorptive filtration. EPA/540/R-93/515. US EPA. Sin fecha.
Benson, C.; Zhain, H., Wang, X. 1994. Estimating the hydraulic conductivity of compacted clay liners. J. Geotech. Eng., 120, 366 – 387.
Benson, C.H.; Daniel, D.E. 1990. Influence of clods on hydraulic conductivity of compacted clay., J. Geotech. Eng., 116, 1231 – 1248.
Benson, C.H.; Othman, M.A. 1993. Hydraulic and mechanical characteristics of a compacted municipal solid waste compost. Waste Manag. Res., 11, 127 – 142.
Benson, C.H.; Trast, J.M. 1995. Hydraulic conductivity of thirteen compacted clays. Clays Clay Miner, 43, 669 – 681.
Bernasconi, C.F. (ed.). Investigations of rates and mechanisms of reactions, 4th ed., Wiley, New York. 1986.
Bernasconi, C.F. Relaxation Kinetics. Academia Press, New York. 1976.
Bleam, W.F. 1990. The nature of cation substitution sites in phylosilicates. Clays Clay Miner. 38, 527 – 536.
Blight, G.E.; Steffen, D. 1979. Geotechnics of gold mine waste disposal. Current geotechnical practice in mine waste disposal, ASCE, pp. 1 – 52.
Bolan, N.S.; Syers, J.K.; Tillamn, R.W. 1986. Ionic strength effects on surface charge and adsorption of phosphate and sulphate by soils. J. Soil Sci., 37, 379 – 388.
Boorgard, O.K. 1985. Organic matter and silicon in relation to the crystalinity of soil iron oxides. Acta Agric. Scand., 35 398 – 406.

Boutwell, G. P; Donald, V. R. 1982. Compacted clay liners for industrial waste disposal. ASCE National Meeting. Las Vegas, Nevada, April 1982. 23 pp.

Bowders, J. J.; Daniel, D. E. 1987. Hydraulic conductivity of compacted clay to dilute organic chemicals. J. Geotech. Eng., 113, 1432-1448.

Bowders, J. J.; Daniel, D. E.; Broderick, G. P.; Liljestran, H. M. Methods for Testing the Compatibility of Clay Liners with Landfill Leachate. Hazardous and Industrial Solid Waste Testing: Fourth Symposium, ASTM STP 886, J. K. Petros, Jr., W. J. Lacy, and R. A. Conway, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia. 1986, pp. 233-250.

Bowders, J.J. 1985. The influence of various concentrations of organic liquids on the hydraulic conductivity of compacted clay. Geotechnical Engineering Dissertation GT85-2, Geotechnical Engineering Center. The University of Texas, Austin, Texas.

Boyd, G.E., Adamson, A.W., Myers, Jr., L.S. 1947. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics. J. Am. Chem. Soc., 69, 2836 - 2848.

Boynton, S. S.; Daniel, D. E. 1985. Hydraulic conductivity test on compacted clay. J. Geotech. Eng., 111, 465-478.

Bradl, H.B. 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. J. Colloid Interface Sci., 277, 1 – 18.

Bradl, H.B. Heavy metals in the environment: origin, interaction and remediation. Elsevier Ltd, London. 2005.

Breck, D.W. Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use. John Wiley & Sons, New York. 1974.

British Standard 1377. Methods of test for soil for civil engineering purposes. British Standards Institution, London. 1975.

Broderick, G.P.; Daniel, D.E. 1990. Stabilizing compacted clay against chemical attack. J. Geotech. Eng., 116, 1549 – 1567.

Brown, K. W.; Green, J. W; Thomas, J. C. 1983. The Influence of Selected Organic Liquids on the permeability of clay liners. Proceedings of the Ninth Annual Research Symposium on Land disposal of hazardous waste. U. S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, pp. 114-125.

Brown, K.W.; Anderson, D.C. 1983. Effects of organic solvents on the permeability of clay soils. U.S. EPA, EPA-600/2-83-016, Environmental Protection Agency, Cincinnati , Ohio

Brown, K.W.; Green, J.W.; Thomas, J. C. 1983. The influence of selected organic liquids on the permeability of clay liners. Proc. 9th Annual Res. Symp., Ft. Mitchell, Ky., EPA-600/9-82-002, 179-190.

Brown, K.W.; Thomas, J. C.; Green, J.W. 1984. Permeability of compacted soils to solvents, mixtures, and petroleum products. Proc. 10th Annual Res. Symp., Cincinnati, Ohio, EPA-600/9-84-007, 124-137.

Brown, T.; Beretka, J. 1982. Red mud as a raw material for the heavy clay industry. Proc. 5th CIMTEC, Internacional Meeting on Modern Ceramics Technologies, Italy.

Brunauer, S.; Deming, L.S.; Deming, W.E.; Teller E. 1940. On the theory of the van der Waals adsorption of gases. J. Am. Chem. Soc. 62, 1723 – 1732.

Brunauer, S.; Emmet, P.H., Teller, E. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layer. J. Am. Chem. Soc., 60, 309 – 319.

Brunori, C.; Cremisini, C.; Massanisso, P.; Pinto, V.; Torricelli, L. 2005. Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility. J. Hazard. Mater. B117, 55 – 63.

Bürgisser, C.S. 1994. Transportverhalten von nicht-linear sorbierenden Stoffen in chromatographischen Säulen am Beispiel der Adsorption an Cristobalit. PhD thesis, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich.

Cancela, M.D. 1990. Comportamiento geotécnico de presas de residuos bajo acciones estáticas y dinámicas. Tesis doctoral. Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas. Cuaderno de Investigación C25. MOPU. Madrid. España.

Cappuyns, V.; Van Herreweghe, S.; Swennen, R.; Ottenburgh, R.; Deckers, J. 2002 Arsenic pollution at the industrial site of Reppel-Bocholt (north Belgium). Sci. Total Environ., 295, 217 – 240.

Carbonell Borrachina, A.A., Burló Carbonell, F.M., Mataix Beneyto, J.J.1996. Kinetics of arsenite sorption and desorption in Spanish soils. Comun. Soil Sci. Plant Anal., 27, 3101 – 3117.

Cardile, C.M. 1989. X-Ray diffraction patterns for noselite and cancrinite synthesized from Bayer liquor. Proc. Fifth State Aust. X-Ray Analytical Assoc. Conf. Pp. 30-38.

Carrier, O.; Bromwell, L.; Somogyi, F. 1983. Design capacity of slurried mineral waste ponds. ASCE, G.E., 109, 5, 699 – 716.

Casagrande, A. 1936. The determination of the pre-consolidation load and its practical significance. Proceedings 1st International Conference Soil Mechanics and Foundation Engineering, Vol. 3. ISSMFE, Cambridge.

Çengeloğlu, Y. 1991. Ph. D. thesis, Selcuk University, 1991. Citado en Çengeloğlu, Y.; Kir, E.; Rezos, M. 2001. Recovery and concentration of Al(III), Fe(III), Ti(IV), and Na(I) from red mud. J. Colloid Interface Sci., 244, 342 – 346.

Çengeloğlu, Y.; Kir, E.; Rezos, M. 2001. Recovery and concentration of Al(III), Fe(III), Ti(IV), and Na(I) from red mud. J. Colloid Interface Sci., 244, 342 – 346.

Černík, M.; Borkovec, M.; Westall, J.C. 1995. Regularized least-squares methods for the calculation of discrete and continuous affinity distributions for heterogeneous sorbents. Environ. Sci. Technol., 29, 413 – 425.

Cestari, A.R., Vieira, E.F.S., Lopes, E.C.N., da Silva, R.G. 2004. Kinetics and equilibrium parameters of Hg(II) adsorption on silica – dithizone. J. Colloid Interface Sci., 272, 271 – 276.

CH2M Hill, Inc. 1986. Remedial investigation, Seymur Recycling Corporation, U.S. EPA Contract No. 68-01-6692, Document EPA WA50.5, v. 1.

Chamberlain, E., Iskandar, I., Hunsiker, S. 1990. Effect of freeze-thaw on the permeability and macroestructure of soils. Proc. of the International Symposium on Frozen Soils Impacts on Agricultural, Range, and Forest Lands, pp. 145-155, Spokane, Washington, Hanover, New Hampshire, USA.: US Army Cold Regions Research and Engineering Laboratory.

Chandler, J.L. 1986. The stacking and solar drying process for disposal of bauxite tailing in Jamaica. Bauxite Tailings "Red mud". Proc. of Int. Conf. Kingston, Jamaica, 1986. The Jamaican Bauxite Institute and the Univ. of West Indies, 101-105.

Chapman, D.L. 1913. A contribution to the theory of electrocapillarity. Philosophical Magazine, 25 6, 475 – 481.

Chapman, H.D. 1965. Cation Exchange capacity. P. 891 – 901. In C.A. Black et al. ed.. Methods of Soil Análisis. Part 2. Agron. Mong. 9. ASA, CSSA, and SSSA, Madison, WI.

Chian, E.S.K. 1977. Stability or organic matter in landfill leachates. Water Res., 11, 225 – 232.
Chien, S.H.; Clayton, W.R. 1980. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 44, 265-268.
Chien, S.H.; Clayton, W.R; McClellan, G.H. 1980. Kinetics of dissolution of phosphate rocks in soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 44, 260-264.
Chiron, N., Guilet, R., Deydier, E. 2003. Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto a grafted silica: isotherms and kinetic models. Water Res., 37, 3079 – 3086.
Chou, S.F.J.;Griffin, R.A. 1983. Soil, clay, and caustic soda effects on solubility, sorption, and mobility of hexachlorocyclopentadiene. Illinois State Geological Survey Environmental Geology Notes, 104, 54 pp.
Christensen, J.B.; Botma, J.J.; Christensen, T.H. 1999. Complexation of Cu and Pb by DOC in polluted groundwater: A comparison of experimental data and predictions by computer speciation models WHAM and MINTEQA2. Water Res., 33, 3231 – 3238.
Christensen, J.B.; Christensen, T.H. 2000. The effect of pH on the complexation of Cd, Ni and Zn by dissolved organic carbon from leachate-polluted groundwater. Water Res., 34, 3743 – 3754.
Chvedov, D.; Ostap, S; Le, T. 2001. Surface properties of red mud particles from potentiometric titration. Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects, 182, 131 – 141.
Corser, P.; Cranston, M. 1991. Observations on long-term performance of composite clay liners and covers. Proceedings on Geosynthetic Design and Performance. Vancouver, British Columbia: Vancouver Geotechnical Society.
Cowan, C.E.; Zachara, J.M.; Resch, C.T. 1991. Cadmium adsorption on iron oxides in the presence of alkaline-earth elements. Environ. Sci. Technol., 25, 437 – 446.
Cox, C.D.; Ghosh, M.M. 1994. Surface complexation of methylated arsenates by hydrous oxides. Water Res., 28, 1181 – 1188.
Crank, J. The mathematics of diffusion. Second edition. Oxford University Press, London and New York. 1976.
Crim, R. G.; Shepherd, T. A.; Nelson, J. D. 1979. Stability of natural clays liners in a low pH environment. Second Symposium on Uranium Mill Tailings Management, Colorado State University, Fort Collins, CO, 1979, 41 – 53.
Curtis, G.P.; Roberts, P.V.; Reinhard, M. 1986. A natural gradient experiment on solute transport in a sandy aquifer. 4. Sorption of organic solutes and its influence on mobility. Water Resour. Res., 22, 2059 – 2067.
D'Appolonia, D. 1980. Soil – bentonite slurry trench cutoffs. J. Geotech. Engrg. Div., ASCE, 1064, 399 – 417.
Dambies, L.; Vincent, T.; Guibal, E. 2002. Treatment of arsenic-containing solutions using chitosan derivatives: uptake mechanism and sorption perfomances. Water Res., 36, 3699 – 3710
Dananaj, I., Frankovska, J. y Janotka, I. 2004. The influence of smectite content in microestructure and geotechnical properties of calcium and sodium bentonites. Applied Clay Science, 28, 223 – 232.
Daniel, D. 1987. Earthen liners for land disposal facilities. Geotechnical practice for waste disposal '87; GSP No. 13, ASCE, New York, N.Y., 21 – 39.
Daniel, D. E. 1981. Problems in predicting the permeability of compacted clay liners. En: Symposium on Uranium Mill Tailings Managements, Fort Collins, Colorado, pp. 665-675.

Daniel, D. E. 1983. Third Quarterly Progress Report to the U.S. EPA for the Project: Effects of Hydraulic Gradient and Field Testing on Hydraulic Conductivity of Soil. U. S. EPA Coperative Agreement CR 810165 to the University of Texas, Austin.

Daniel, D. E. Geotechnical practice for waste disposal. D. E. Daniel (ed.). Chapman & Hall, London, 1993.

Daniel, D. E.; Benson, C.H. 1990. Water content – density criteria for compacted soil liners. J. Geotech. Eng., 116, 1811 – 1830.

Daniel, D. E.; Liljestran, H. M. 1984. Effects of landfill leachates on natural liner systems. Report to Chemical Manufacturers Association, Report GR83-6, University of Texas Geotechnical Engineering Center, Austin.

Daniel, D.E. 1984. Predicting hydraulic conductivity of clay liners. J. Geotech. Eng., 110, 285 – 300.

Daniel, D.E.; Wu, Y.K. 1993. Compacted clay liners and covers for arid sites. J. Geotech. Eng., 119, 223 – 237.

Darcy, H. 1856. Les fontaines publiques de la ville de Dijon, Paris.

Daus, B.; Wennrich, R.; Weiss, H. 2004. Sorption materials for arsenic removal from water: a comparative study. Water Res., 38, 2948 – 2954.

Davies, B.E. Lead. En: Heavy metals in soils. 2nd edition. B.J. Alloway (ed.). Chapman & Hall, London. 1995.

Davis, J.A. 1984. Complexation of trace metals by adsorbed natural organic material. Geochem. Cosmochim. Acta, 48, 679 – 691.

Davis, J.A.; Leckie, J.O. 1978. Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides. Environ. Sci. Technol., 12, 1309 – 1315.

Davis, J.A.; Leckie, J.O. 1978. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface: II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. J. Colloid Interface Sci., 67, 90 – 107.

Deliyanni, E.A.; Bakoyannakis, D.N.; Zouboulis, A.I.; Matis, K.A. 2003. Sorption of As(V) ions by akaganéite-type nanocrystals. Chemosphere, 50, 155 – 163.

Diamadopoulos, E.; Ioannidis, S.; Sakellaropoulos, G.P.1993. As(V) removal from aqueous solutions by fly ash. Water Res., 27, 1773-1777.

Diario Oficial de las Comunidades Europeas. Directiva 1999/31/CE del Consejo. 16/7/1999.

Dobras, T.N.; Elzea, J.M. 1993. In-situ soda ash treatment for contaminated geosynthetic clay liners. Geosynthetics`93: 1145 – 1159

Dragun, J. 1988. The fate of hazardous materials in soil Part 2. Hazardous materials control, 1, 41 – 65.

Drexel, R.T.; Haitzer, M.; Ryan, J.N.; Aiken, G.R.; Nagy, K. 2002. Mercury(II) sorption to two Florida Everglades Peats: Evidence for strong and weak binding and competition by disolved organic matter released from the peat. Environ. Sci. Technol., 36, 4058 – 4064.

Driehaus, W.; Jekel, M.; Hildebrandt, J. 1998. Granular ferric hydroxide – a new adsorbent for the removal of arsenic from natural water. Water SRT – Aqua, 47, 30 – 35.

Driscoll, C.T.; Blette, V.; Yan, C.; Schofield, C.L.; Munson, R.; Holsapple, J. 1995. The role of dissolved organic carbon in the chemistry and bioavailability of mercury in remote Adironrack lakes. Water Air Soil Polut., 80, 499 – 508.

Du, Y.; Hayashi, S. 2006. A study of sorption properties of Cd^{2+} on Ariake clay for evaluating its potential use as a landfill barrier material. Appl. Clay Sci., 32, 14 – 24.

Dubinin, M.M.; Radushkevich, L.V. 1947. The equation of the characteristic curve of activated charcoal. Proc. Acad. Sci. USSR Phys. Chem. Sect., 55, 331 – 333.
Dunn, R.J.; Mitchell, J.K. 1984. Fluid conductivity testing of fine-grained soils. J. Geotech. Engrg. 11011, 1648-1665.
Dzombak, D.A.; Morel, F.M.M. Surface Complexation Modeling – Hydrous Ferric Oxide. Wiley, New York. 1990.
Ecomax Waste Management Systems. Ecomax Septic System. Explanatory Information Handbook. 1991.
Egloffstein, T. Properties and test methods to asses bentonite used in geosynthetic clay liners. En: Koerner, R.M., Gartung, E., Zanzinger, H. editors. Geosynthetic clay liners. Rótterdam, Netherlands: AA Balkema, p. 51 – 72. 1994.
Eick, M.J.; Naprstek, B.R.; Brady, P.V. 2001. Kinetics of Ni(II) sorption and desorption on kaolinite: residence time effects. Soil Sci., 166, 11 – 17
Eick, M.J.; Peak, J.D.; Brady, P.V.; Pesek, J.D. 1999. Kinetics of lead adsorption / desorption on goethite: Residence time effect. Soil Sci., 164, 28 – 39.
Eigen, M.; DeMaeyer, L. 1963. Relaxation methods. Tech. Org. Chem. 8 2, 895 – 1054.
El – Nahal, M.A.; Whitting, L.D. 1973. Cation Exchange behavior of a zeolitic sodic soil. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 37, 956 – 958.
Elias, D. 1992. Geotechnical properties of bauxite residue and their use in planning disposal facilities. Proc. of an International Bauxite Tailings Workshop. 2 – 6 November 1992, Perth, Western Australia, pp. 148 – 164
Elkhatib, E.A.; Bennet, O.L.; Wright, R.J. 1984. Kinetics of arsenite sorption in soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 48, 758-762.
Farler, E. The evolution of chemistry, p. 21. Ronald Press, New York. 1952.
Farrah, H.; Pickering, W.F. 1978. The sorption of mercury species by clay minerals. Water Air Soil Pollut., 9, 23 – 31.
Farrar, D.M.; Coleman, J.D. 1967. The correlation of surface area with other properties of nineteen British clay soils. J. Soil Sci., 18, 118 – 124.
Feinglass, E.J. 1973. Arsenic intoxication from well water in the United States. New England Journal of Medicine, 288, 828-830.
Fendorf, S.; Eick, M.J.; Grossl, P.; Sparks, D.L. 1997. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface structure. Environ. Sci. Technol., 31, 315-320.
Feng, Q.; Lin, Q.; Gong, F.; Sugita, S.; Shoya, M. 2004. Adsorption of lead and mercury by rice husk ash. J. Colloid Interface Sci., 278, 1 – 8.
Feo, J.C.; Ordoñez, E.; Letek, M.; Castro, M.A.; Muñoz, M.I.; Gil, J.A.; Mateos, L.M.; Aller, A.J. 2007. Retention of inorganic arsenic by coryneform mutant strains. Water Res., 41, 531 – 542.
Fernandez, F.; Quigley, R.M. 1985. Hydraulic conductivity of natural clays permeated with simple liquid hydrocarbons. Can. Geotech. J., 22, 205 – 214.
Fireman, M. 1944. Permeability measurements on disturbed soil sample. Soil Sci., 58, 5, 337-355.
Forbes, E.A.; Posner, A.M.; Quirk, J.P. 1974. The specific adsorption of inorganic Hg(II) species and Co(II) complexes on goethite. J. Colloid Interface Sci., 49, 403 – 409.
Fordham, A.W., Norris, K. 1979. Arsenate-73 uptake by components of several acidic soils and its implications for phosphate retention. Aust. J. Soil Res., 17, 307 – 316.
Foreman, D. E.; Daniel, D. E. 1986. Permeation of compacted clay with organic chemicals. J. Geotech. Eng., 112, 669-681.
Freeze, R.A.; Cherry, J.A. Groundwater. Chapter 9. Prentice-Hall, New Jersey. 1979.

Frenkel, H.; Levy, G.; Fey, M.V. 1992. Hydraulic conductivity and clay dispersion in clay-sand mixtures as affected by organic and inorganic anions. Clays Clay Miner., 40, 515 – 521.

Freundlich, H. 1909. Kapillarchemie: eine Darstellung der Chemie der Koloide und Verwandter Gebiete, Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, 591.

Frimmel, F.H.; Huber, L. 1996. Influence of humic substances on the aquatic sorption of heavy metals on defined mineral phases. Environ. Int., 22, 507 – 517.

Frost, R.R.; Griffin, A. 1977. Effect of pH on adsorption of arsenic and selenium from landfill leachate by clay minerals. Soil Sci. Soc. Am. J., 41, 53-56.

Fuller, R.D.; Nelson, E.D.P.; Richardson, C.J. 1982. Reclamation of red mud bauxite residues using alkaline-tolerant grasses with organic amendments. J. Environ. Qual., 11, 533-539.

Fuller, R.D.; Richardson, C.J. 1986. Aluminate toxicity as a factor controlling plant growth in bauxite residue. Environ. Toxicol. Chem., 5, 905-915.

Fuller, W.H. 1978. Investigation of landfill leachate pollutant attenuation by soils. EPA-600/2-78-158. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio.

García–Sánchez, A.; Álvarez–Ayuso, E., Rodríguez–Martín, F. 2002. Sorption of As(V) by some oxyhydroxides and clay minerals. Application to its immobilization in two polluted mining soils. Clay Minerals, 37, 187 – 194.

Gavaskar A.R.; Gupta, N.; Saas, B.M.; Janosy, R.J.; O'Sullivan, D. Permeable barriers for grounwater remediation: construction and monitoring, 1st ed. Columbus: Battelle Press. 1998.

Gee, G. W.; Campbell, A. C.; Ortiz, B. E. 1980. Interactions of Uranium Mill Tailings Leachate with Morton Ranch Clay liner soil material. Third Symposium on Uranium Mill Tailings Management, Colorado State University, Fort Collins, CO, pp. 333-354.

Gelb, L.D.; Gubbins, K.E. 1999. Pore size distributions in porous glasses: A computer simulation study. Langmuir, 15, 305 – 308.

Gelhar, L.W.; Axness, G.J. 1981. Stochastic analysis of macrodispersion in 3-dimensionally heterogeneous aquifers: Hydrologic Research Program, New Mexico Institute of Technology, Report No. 8, Soccorrco, New Mexico. Citado en: Batch-Type procedures for estimating soil adsorption of chemicals. US EPA Technical Resource Document EPA/530-SW-87-006-F. 1991.

Genç – Fuhrman, H.; Tjell, J.C.; McConchie, D. 2004a. Increasing the arsenate adsorption capacity of neutralized red mud Bauxsol. J. Colloid Interface Sci., 271, 313 – 320.

Genç – Fuhrman, Tjell, J.C. y McConchie, D. 2004b. Adsorption of arsenic from water using activated neutralized red mud. Environ. Sci. Technol., 38, 2428 – 2434

Genç, H.; Tjell, J.C. 2003. Effect of phosphate, silicate, sulphate, and bicarbonate on arsenate removal using activated neutralised red mud Bauxsol. J. Phys. IV, 107, 537 – 540.

Genç, H.; Tjell, J.C.; McConchie, D.; Schuiling, O. 2003. Adsorption of arsenate from water using neutralized red mud. J. Colloid Interface Sci. 264, 327 – 334.

Genç – Fuhrman, H. 2004. Arsenic removal from water using seawater-neutralised red mud Bauxsol. Ph. D. Thesis, Technical University of Denmark.

Genç-Fuhrman, H.; Bregnhøj, H.; McConchie, D. 2005. Arsenate removal from water using sand – red mud columns. Water Res., 39, 2944 – 2954.

Gidigasu, M.D. 1980. Variability of particle size distribution of a red mud with different pretest preparation method. Proc. 7th Regional Conference for Africa on Soil Mechanics and Foundation Engineering. Accra, pp. 171 – 178.

Giles, C.H.; Smith, D.; Huitson, A. 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. 1. Theoretical. J. Colloid Interface Sci., 47, 755 – 765.

Gillman, G.P.; Bruce, R.C.; Davey, B.G.; Kimble, J.M.; Searle P.L.; Skjemstad, J.O. 1983. A comparison of methods used for determination of cation exchange capacity. Comun. Soil. Science and Plant Anal., 14, 1005-1014.

Gippini, E. 1982. Ideas generales sobre la formulación de pastas por prensado. Técnica Cerámica, 105, 189.

Glenister, D.; Smirk, D.; Pickersgill, G. 1992. Bauxite residue- Development of a resource. Proc. of An International Bauxite Tailings Workshop, 2-6 November, 1992, Perth, Western Australia.

Glenister, D.J.; Thornber, M.R. 1985. Alkalinity of red mud and its application for the management of acid wastes. Proc. of Chemeca '85. Paper A8c.

Goh, K.H.; Lim, T.T. 2004. Geochemistry of inorganic arsenic and selenium in a tropical soil: effect of reaction time, pH, and competitive anions on arsenic and selenium adsorption. Chemosphere, 55, 849 – 859.

Goldberg, S. Ion adsorption at the soil particle-solution interface: modeling and mechanisms. En: Structure and Surface reactions of Soil Particles, P.M. Huang et al. (eds.), John Wiley & Sons, New York. 1988.

Goldberg, S.; Glaubig, R.A. 1988. Anion sorption on a calcareous, montmorillonitic soil-arsenic. Soil Sci. Soc. Am. J., 52, 1297-1300.

Goldberg, S.; Johnston, C. T. 2001. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling. J. Colloid Interface Sci., 234, 204 – 216.

Goldberg, S.; Lebron, I.; Suarez, D. L; Hinedi, Z. R. 2001. Surface Characterization of Amorphous Aluminum Oxides. Soil Sci. Soc. Am. J. 65, 78-86.

Goldberg, S.; Lebron, I.; Suarez, D.L. Soil colloidal behavior. P. B195-240. En: M.E. Summer (ed.). Handbook of Soil Science. CRC Press, Boca Raton, FL. USA. 1999.

Goldfrank, L.R.; Howland, M.A.; Kirstein, R.H. Arsenic. En: L.R. Goldfrank (ed.). Goldfrank's Toxicologic Emergencies: A handbook in problem solving. Appleton-Century-Crofts, New York, 2nd ed., 609-618. 1986.

Goronovskii, L.T.; Nazarenko, J.P.; Nekryach, E.F. 1974. Kratkii spavochnuk Khimika. Izd. Naukova Dumka. Kiev. Citado en Yardim, M.F.; Budinova, T.; Ekinci, E.; Petrov, N.; Razvigorova, M.; Minkova, V. 2003. Removal of mercury (II) from aqueous solution by activated carbon obtained from furfural. Chemosphere, 52, 835 – 841.

Gouy, G. 1910. Sur la constitution de la charge electrique a la surface d'un electrolyte. Anniue Physique Paris, Serie 4, Vol. 9, 457 – 468.

Goyne, K. W.; Zimmerman, A.R.; Newalkar, B.L.; Komarneni, S.; Brantley, SL.; Chorover, J. 2002. Surface charge of variable porosity $Al_2O_{3(s)}$ and $SiO_{2(s)}$ adsorbents. Journal of Porous Materials, 9,243-256.

Grafe, M., Eick, M.J., Grossl, P.R., Saunders, A.M. 2002. Adsorption of arsenate and arsenite on ferrihydrite in the presence and absence of dissolved organic carbon. J. Environ. Qual., 31, 1115 – 1123.

Graham, G.A.; Fawkes, R. 1992. Red mud disposal management at QAL. Proc. of An International Bauxite Tailings Workshop. 2 – 6 November 1992, Perth, Western Australia, pp. 187 – 195

Grahame, D.C. 1947. The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. Chem. Rev. 41, 441 – 501.

Green, J. W.; Lee, G. F.; Jones, R. 1981. Clay-soils permeability and hazardous waste storage. Journal WPCF, 53, 1347 – 1354.

Green, M.D.; De Guingand, N.J.; Nguyen, Q.D.; Boger, D.V. 1992. The shear and compression rheology of bauxite residue – An overview. Proc. of An International Bauxite Tailings Workshop. 2 – 6 November 1992, Perth, Western Australia, pp. 116 – 125.

Greenwood, M.R.; Von Burg, R. En: Metalle der Unwelt Chapter II. E. Merian (ed.), Verlag Chemie, Weinheim. 1984.

Gregg, S.J.; Sing, K.S.W. Adsorption, surface area and porosity. 2nd edition. Academic Press. London. 1982.

Griffin, R. A.; Shimp, N. F. 1978. Attenuation of pollutants in municipal landfill leachate by clay minerals. Report EPA-600/2-78-157, US Environmental Protection Agency, Washington, DC.

Griffin, R.A.; Frost, R.R.; Au, A.K.; Robinson, G.D.; Shimp, N.F. 1975. Attenuation of pollutants in municipal landfill leachate by clay minerals. Part 2 – Heavy metal adsorption. US Geological Survey and US EPA, Cincinnati, Ohio.

Griffin, R.A.; Herzog, G.L.; Jonson, W.J.; Hughes, R.E.; Chou, S.F.J., Folmer, L.R. 1985. Mechanisms of contaminant migration through a clay barrier - Case study, Wilsonville, Illinois. Land disposal of Hazardous Waste: Proc. of the 11th Annual Research Symposium. EPA/600/9-85-013. U. S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio. pp. 27-38.

Grim, R.E. Applied Clay Mineralogy. McGraw-Hill Book Co. 1962.

Grossl, P.R.; Eick, M.; Sparks, D.L.; Goldberg, S.; Ainsworth, C.C. 1997. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 2. Kinetic evaluation using a pressure-jump relaxation technique. Environ. Sci. Technol., 31, 321-326.

Güçlü, K.; Apak, R. 2000. Modeling of copper(II), cadmium(II), and lead(II) adsorption on red mud from metal – EDTA mixture solutions. J. Colloid Interface Sci., 228, 238 – 252.

Guitián, F.; Carballas, T. Técnicas de análisis de suelos. Ed. Pico Sacro. 2º Ed. Santiago de Compostela. 1976.

Gupta, K.S.; Chen, K.Y. 1978. Arsenic removal by adsorption. J WPCF, 50, 493 – 506.

Gupta, S.S.; Bhattacharyya, K.G. 2005. Interaction of metal ions with clays: I. A case study with Pb(II). Appl. Clay Sci., 30, 199 – 208.

Gupta, V.K.; Ali, I.; Saint, V.K. 2004. Removal of chlorophenols from wastewater using red mud: an aluminum industry waste. Environ. Sci. Technol., 38, 4012 – 4018.

Gupta, V.K.; Gupta, M.; Sharma, S. 2001. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud – an aluminium industry waste. Water Res., 35, 1125 – 1134.

Gupta, V.K.; Sharma, S. 2002. Removal of cadmium and zinc from aqueous solutions using red mud. Environ. Sci. Technol., 36, 3612 – 3617.

Gustafsson, J.P. 2001. Modeling the acid – base properties and metal complexation of humic substances with the Stockholm Humic Model. J. Colloid Interface Sci., 244, 102 – 112.

Hachiya, K.; Ashida, M.; Sasaki, M.; Kan, H.; Inoue, T., Yasunaga, T. 1979. Study of the kinetics of adsorption-desorption of Pb^{2+} on a γ-Al_2O_3 surface by means of relaxation techniques. J. Phys. Chem., 83, 1866 – 1871.

Harris, C.I.; Warren, G.F. 1964. Adsorption and desorption of herbicides by soil. Weeds, 12, 120.

Hasany, S.M.; Sabed, M.M. 1992. A kinetic and thermodynamic study of silver sorption onto manganese dioxide from acid solutions. Sep. Sci. Technol., 27, 1789 – 1800.

Haus, R. 1993. Mikrogefügeänderungen toniger Böden nach Kohlenwasserstoffkontamination und Tensideinsatz. Schr. Angew. Geologie Karlsruhe, 25, 193 S.; Karlsruhe.

Haus, R.; Czurda, K.A.. Changes in microestructure influence the transport of hazardous hydrocarbons in clays. En: W.J. van den Brink, R. Bosman y F. Arendt eds., Contaminated Soil '95, 293-302. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands. 1995.

Havlin, J.L.; Westfall, D.G. 1985. Potassium release kinetics and plant response in calcareous soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 49, 366 – 370.

Havlin, J.L.; Westfall, D.G.; Olsen, S.R. 1985. Mathematical models for potassium release kinetics in calcareous soils. Soil Sc. Soc. Am. J., 49, 371 – 376.

Hayes, K.F.; Leckie, J.O. 1987. Modeling ionic strenght effects on cation adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. J. Colloid Interface Sci., 115, 564 – 572

Head, K.H. Soil classification and compaction test. Manual of soil laboratory testing, vol. 1. Pentech Press, London. 1992.

Heilman, M.D.; Carter, D.L.; Gonzalez, C.L. 1965. The ethyleneglycol monoethyl eter EGME technique for determining soil surface area. Soil Sci., 100:409-413.

Hendershot, W.H. 1978. Measurement technique effects of the value of zero point of charge and its displacement from zero point of titration. Can. J. Soil Sci., 58, 439.

Herrmann, J.G.; Elsbury, B.R. 1987. Influential factors in soil liner construction for waste disposal facilities. Geotechnical practice for waste disposal '87. R.D. Woods (ed.), ASCE, New York, N.Y., pp. 522 – 536.

Herzog, B. L.; Morse, W. J. 1984. A comparison of laboratory and field determined values of hydraulic conductivity at a waste disposal site. En: Seventh Annual Madison Waste Conference Proceedings. University of Wisconsin Extensión, Madison, Wisconsin, pp. 30 –52.

Hettiaratchi, J.P.A.; Hrudey, S.E.; Smith, D.W.; Sego, D.C.C. 1988. A procedure for evaluating municipal solid waste leachate components capable of causing volume shrinkage in compacted clay soils. Environmental Technology Letters, 9, 23 – 34..

Hingston, F.J.; Atkinson, R.J.; Posner, A.M.; Quirk, J.R. 1967. Specific adsorption of anions. Nature, 215, 1459-1461.

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

Hlavay, J.; Polyák, K. 2005. Determination of surface properties of iron hydroxide-coated alumina adsorbent prepared for removal of arsenic from drinking water. J. Colloid Interface Sci., 284, 71 – 77.

Ho, G.; Mathew, K.; Gibbs, R.; Newman, P. 1986. Groundwater recharge study at Kwinana. Red Mud Research Report for Alcoa of Australia Ltd/Water Authority of Western Australia. Environmental Science, Murdoch University.

Ho, G.E.; Gibbs, R.A.; Mathew, K. 1991. Bacteria and virus removal from secondary effluent in sand and red mud columns. Wat. Sci. Technol., 23, 261 – 270.

Ho, G.E.; Gibbs, R.A.; Mathew, K.; Parker, W. F. 1992 b. Groundwater recharge of sewage effluent through amended sand. Water Resour. Res., 26, 285 – 293.

Ho, G.E.; Mathew, K.; Gibbs, R.A. 1992 a. Nitrogen and phosphorous removal from sewage effluent in amended sand colums. Water Resour. Res., 26, 295 – 300.

Ho, Y.S.; McKay, G. 1998. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. Trans. Inst. Chem. Eng. 76B, 332 – 340.

Ho, Y.S.; McKay, G. 1999. The sorption of lead(II) ions on peat. Water Res, 33, 578 – 584.
Ho, Y.S.; Ng, J.C.; McKay, G. 2000. Kinetics of pollutants sorption by biosorbents: review. Separation Purif. Methods 29, 189 – 232.
Hobson, J.P. 1969. Physical adsorption isotherms extending from ultrahigh vacuum to vapor pressure. J. Phys. Chem, 73, 2720 – 2727.
Hodges, S.C.; Johnson, G. 1987. Kinetics of sulfate adsorption and desorption by Cecil soil using miscible displacement. Soil Sci. Soc. Am. J., 51, 323-331.
Hofstede, H.; Ho, G. The effect of addition of bauxite refining residue red mud on the behaviour of heavy metals in compost. En: Heavy metals in the environment. J.P. Vernet (ed.). Elsevier Science Publishing Company, Inc. New York. 1991.
Hohl, H.; Stumm, W. 1976. Interaction of Pb^{2+} with hydrous γ-Al_2O_3. J. Colloid Interface Sci.,55, 281 – 288.
Hohmann-Porebska, M. 2002. Microfabric effects in frozen clays in relation to geotechnical parameters. Appl. Clay Sci., 21, 77 – 88.
Holtz, W.G.; Gibbs, H.J. 1956. Transactions, ASCE, 121, 641 – 663. Citado en: Hettiaratchi, J.P.A.; S.E. Hrudey, D.W. Smith, D.C.C. Sego. A procedure for evaluating municipal solid waste leachate components capable of causing volume shrinkage in compacted clay soils. Environmental Technology Letters, Vol. 9, 23 – 34.
Holtzman, S. A. Cyanide and heavy metal removal. A comparison of diferent chemistries with emphasis on an innovative new treatment method. Advanced Chemical Technology, Inc. 1994
Horzempa, L.M.; DiToro, D.M. 1983. PCB partitioning in sediment water-water system: the effect of sediment concentration. J. Environ. Qual., 12, 373 – 380.
Huang, C.P. Adsorption proceses in soil. En O. Hutzinger (ed.). The Handbook of environmental chemistry. Springer-Verlag, Berlin and New York, 1980.
Huang, C.P.; Fu, P.L.K. 1984. Treatment of arsenic(V) containing water by the activated carbon process. Journal WPCF, 56, 233-241.
Hughes, C.A., Cardile, C.M, Thornber, M.R. Sin fecha. Acid treatment of alumina efinery residue mud. Comunicación personal.
IAI Anode Effect Survey, 1997. International Aluminium Institute. Citado en "Aluminium". htttp://www. world-aluminum.org
ICRP. 1990. Report 60. Recommendations of the International Commission on Radiological Protection. Annals of the ICRP 21, 1 – 3. 1991.
Ikeda, T.; Sasaki, M.; Hachiya, K.; Astumian, R.D.; Yasunaga, T.; Schelly, Z.A. 1982. J. Phys. Chem. 86, 3861. Citado en: Sparks, D.L. Kinetic of soil chemical processes. Academic Press, Inc. San Diego, CA. 1989.
International Agency for Research on Cancer. Overall evaluations of carcinogenecity: an updating of IARC Monographs volumes 1-42. Lyon, 1987, 100-106. IARC monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Supl. 7.
International Aluminium Institute. 2002. "The Aluminum Industry". htttp://www. world-aluminum.org
International Bauxite Tailings Workshop. 1992. Proc. of An International Bauxite Tailings Workshop. 2-6 November Perth, Western Australia. The Australian Bauxita and alumina producers & Allied Colloids
Jackson, B.P.; Miller, W. P. 2000 Effectiveness of phosphate and hydroxide for desorption of arsenic and selenium species from iron oxides. Soil Sci. Soc. Am. J., 64, 1616 – 1622.

Jain, A.; Raven, K.; Loeppert, R.H. 1999. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Surface charge reduction and net OH^- release stoichiometry. Environ. Sci. Technol., 33, 1179 – 1184.

James, R.O.; Healy, T.W. 1972. Adsorption of hydrolizable metal ions at the oxide-water interface. III. A thermodynamic model of adsorption. J. Colloid. Interface Sci., 40, 65 – 80.

Jansson, E. T. 2001. Aluminum exposure and Alzheimer's disease. J. Alzheimer's disease. 3, 541-549.

Jansson-Charrier, M.; Guibal, E.; Roussy, J.; Delanghe, B.; Le Cloirec, P. 1996. Vanadium (IV) sorption by chitosan: kinetics and equilibrium. Water Res., 30, 465 – 475.

Jeanroy, E. 1983. Diagnostique des formes der fer dans les pédogenèses temperées. Evaluation par les reactifs chimiques d'extraction et apports de la spectrometrie Mossbauer. Thése Univ. Nancy.

Jekel, M. R. Removal of arsenic in drinking water treatment. En: Arsenic in the Environment. Part I. Cycling and Characterization. Nriagu, J.O. (ed.), John Wiley & Sons, Inc. NY, USA. 1994

Jensen, D.L.; Christensen, T.H. 1999. Colloidal and dissolved metals in leachates from four Danish landfills. Water Res., 33, 2139 – 2147.

Jensen, D.L.; Ledin, A.; Christensen, T.H. 1999. Speciation of heavy metals in landfill-leachate polluted groundwater. Water Res., 33, 2642-2650.

Jeon, C.; Höll, W.H. 2003. Chemical modification of chitosan and equilibrium study for mercury ion removal. Water Res., 37, 4770 – 4780.

Jessberger, H.L.; Stone, K.J.L. 1991. Subsidence effects on clay barriers. Geotechnique, 412, 185 – 194.

Jodin, M.C.; Gaboriaud, F.; Humbert, B. 2005. Limitations of potentiometric studies to determine the surface charge of gibbsite γ-$AlOH_3$ particles. J. Colloid Interface Sci., 287, 581 – 591.

Johnson, M.F.L. 1978. Estimation of the zeolite content of a catalyst from nitrogen adsorption. J. Catalysis, 52, 425 – 431.

Jossens, L.; Prausnitz, J.M.; Fritz, W.; Schlunder, E.U.; Myers, A.L. 1978. Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute aqueous solutions. Chem. Eng. Sci., 338, 1097 – 1106.

Kabata Pendias, A.; Pendias, H. Trace Elements in Soils and Plants. 2nd edition, CRC Press, Baton Rouge, Fa. 1992.

Kajita, L. S. 1997. An improved contaminant resistant clay for environmental clay liner applications. Clays Clay Miner., 45, 609 – 617.

Kamon, M.; Katsumi, T..Clay liners for waste landfill. En: Adachi, K.; Fukue, M. (eds.). Clay Science for Engineering. A.A. Balkema, Rotterdam. 2001.

Kaya, A.; Durukan, S. 2004. Utilization of bentonite – embedded zeolite as clay liner. Appl. Clay Sci., 25, 83 – 91.

Kelley, W.P. Cation Exchange in soils. The Waverly Press, Inc., Baltimore. 1948.

Kenney, T.; van Veen, M.; Swallow, M.; Sungaila, M. 1992. Hydraulic conductivity of compacted bentonite-sand mixtures. Can. Geotech. J., 29, 364 – 374.

Keshian, B.; Ladd, C.; Olson. 1977. Sedimentation consolidation behaviour of phosphatic clays. Geotechnical practice for disposal of solid waste material, ASCE, Michigan.

Khair, A.; Azad, A.K.; Paul, G.N. 1999. Arsenic removal from drinking water by low cost materials. Presentation at the 1999 Dhaka Conference, Dhaka, Bangladesh

Kim, C.S.; Rytuba, J.J.; Brown Jr., G.E. 2004. EXAFS study of mercury(II) sorption to Fe- and Al- hydroxides I. Effects of pH. J. Colloid Interface Sci., 271, 1 – 15.

Kim, Y.; Kim, C.; Choi, I.; Rengaraj, S.; Yi, J. 2004. Arsenic removal using mesoporous alumina prepared via a templating method. Environ. Sci. Technol., 38, 924 – 931.

Kingston, F.J.; Posner, A.M.; Quirk, J.P. 1974. Anion adsorption by goethite and gibbsite II. Desorption of anions from hydrous oxide surfaces. J. Soil Sci., 25, 16 – 26.

Kinniburgh, D.G. 1986. General purpose adsorption isotherms. Environ. Sci. Technol, 20, 895-904.

Kinniburgh, D.G.; Jackson, M.L. 1978. Adsorption of Hg(II) by iron hydrous oxide gel. Soil Sci. Soc. Am. J., 42, 45 – 47.

Kleppe, J.H.; Olson, R.E. Dessication cracking of soil barriers. En: Hydraulic barriers in soil and rock. En: Johnson, A.I.; Frobel, R.K.; Cavalli, N.J.; Pettersson, C.B. (eds.). ASTM STP, vol. 874. American Society for Testing and Materials, Philadelphia. 1985.

Klute, A.; Page, A.L.; Sparks, D.L., Jacob, H.D., Clarke, T.G. (eds.). Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties. Second edition. ASA and SSSA. 1982.

Knight, J.C.; Wagh, A.S.; Reid, W.A. 1986. The mechanical properties of ceramics from bauxite waste. Mat. Sci., 21, 2179 – 2184.

Knoche, W. Presssure-jump methods. En: Investigations of rates and mechanisms of reactions. G.G. Hammes (ed.). Wiley, New York. 1974.

Knoche, W.; Wiese, G. 1974. An improved apparatus for pressure-jump relaxation measurements. Chem. Instrum. N.Y., 5, 91 – 98.

Knoche, W.; Wiese, G. 1976. Pressure-jump relaxation technique. Rev. Sci. Instr., 47, 220 – 221.

Kooner, Z.S.; Cox, C.D.; Smoot, J.L. 1995. Prediction of adsorption of divalent heavy metals at the goethite/water interface by surface complexation modeling. Environ. Toxicol. Chem., 14, 2077 – 2083.

Kosmulski, M. 2002. The significance of the difference in the point of zero charge between rutile and anatase. Advances in Colloid and Interface Science 99, 255 – 264.

Kostal, J.; Mulchandani, A.; Chen, W. Tuanble biopolymers for heavy metal removal. Macromolecules, 2001, 34, 2257-2261.

Kretzschmar, R.; Voegelin, A. Modeling competitive adsorption and release of heavy metals in soils. In: Heavy Metals Release in Soils. Selim, H.M., Sparks, D.L. (eds.).CRC Press, Florida. 2001.

Krishnamohan, R.; Herbich, J.B.; Hossner, L.R. 1992. Geo – Environmental Monitoring Techniques used for Investigating Options for the Closure of a Bauxite Residue Disposal Area. Proc. of An International Bauxite Tailings Workshop. 2 – 6 November 1992, Perth, Western Australia, pp. 281 – 291.

Kumar, K.V. 2006. Comparative anaylisis of linear and non – linear methods of estimating the sorption isotherm parameters for malachite green onto activated carbon. J. Hazard. Mater., B136, 197 – 202.

Kuo, S. En: Methods of Soil Analysis, part 3: Chemical Methods. Sparks, D.L. (ed.), SSSA, Inc., Madison, WI, 1996.

Kuo, S.; Lotse, E.G. 1973. Kinetics of phosphate adsorption and desorption by hematite and gibbsite. Soil Sci., 116, 400-406.

Kutle, A.; Nađ, K.; Obhođaš, J.; Oreščanin, V.; Valković. 2004. Assessment of environmental condition in the waste disposal site o fan ex – alumina plant near Obrovac, Croatia. X – Ray Spectrometry, 33, 39 – 45.

Ladeira, A.C.Q.; Ciminelli, V.T.S. 2004. Adsorption and desorption of arsenic on an oxisol and its constituents. Water Res., 38, 2087 – 2094.

Lagergren, S. 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handl.24, 1-39.

Laguros, J. G.; Robertson, J. M. 1978. Problems of interaction between industrial residues and clays. Third Annual Conference on treatment and disposal of industrial wastes, wastewaters and residues, Houston, TX, Hazardous Materials Control Research Institute.

Lahti, L.R. Quality assurance monitoring of a large clay liner. Geotechnical practice for waste disposal ’87. Woods, R.D. (ed.). ASCE, New York, N.Y. 1987.

Lambe, T. 1954. The permeability of compacted fie-grained soils. Spec. Tech. Publ. No. 163, American Society of Testing and Materials ASTM, Philadelphia, 56 – 67.

Lambe, T.W. 1956. The storage of oil in a Herat reservoir. Journal of the Boston Society of Civil Engineers, 43, 111 – 173.

Laxen, P.H. 1985. Trace metal adsorption/co-porecipitation on hydrous ferric oxide Ander realistic conditions. Water Res., 19, 1229 – 1236.

Lee, C.K.; Low, K.S.; Chef, S.L. 1999. Removal of anionyc dyes by water hyacinth roots. Adv. Environ. Res., 3, 343 – 351.

Lehninger, A.L. Biochemistry. New York, Worth Pub. Inc. 1980.

Leiteizen, M.G.; Pashkevich, L.A.; Firfarova, I.B.; Tsekhovolskaya. 1978. Characteristics of sodium hydroalumino – silicates forming during bauxite digestion. En: Research Inst. Non – ferrous metal (ed.). Proc. 2nd Conf. VAMI and FKI, Leningrad. pp. 167 – 179.

Lema, J.M.; Méndez, R.; Blázquez, R. 1988. Characteristics of landfill leachates and alternatives for their treatment: a review. Water Air Soil Pollut., 40, 223 – 250.

Leonard, A. Arsenic. En: Metals and their compounds in the environment: Occurrence, analysis and biological relevance. Merian, E. (ed.) VCH Publishers, Inc. New York, USA. 1991.

Levenspiel, O. Chemical Reaction Engineering. Wiley Eastern Private Ltd., New Delhi, India. 1974.

Li, C.P. 1948. The Chemical Arts of Old China. J. Chem. Educ., 49 – 50.

Li, Y.L. The influence of the chemical, mineralogical and environmental properties on settling in red muds derived from bauxites from several different geographic locations. Queen´s University, Kingston, Canada, 1993

Lin, C.; Clark, M.W.; McConchie, D.M.; Lancaster, G.; Ward, N. 2002. Effects of Bauxsol™ on the immobilization of soluble acid and environmentally significant metals in acid sulfate soils. Aust. J. Soil Res., 40, 805 – 815.

Lin, T.F.; Wu, J.K. 2001. Adsorption of arsenite and arsenate within activated alumina grains: equilibrium and kinetics. Water Res., 35 8, 2049 – 2057.

Lindberg, S.E.; Andren, A.W.; Harriss, R.C. 1975. Geochemistry of mercury in the estuarine environment. Estuarine Res. 1, 64 – 97.

Lindberg, S.E.; Harriss, R.C. 1975. Mercury – organic matter associations in estuarine sediments and interstitial waters. Environ. Sci. Technol., 8, 459 – 462.

Lindsay, W. L. Chemical equilibria in soils. John Wiley & Sons, New York, 1979.

Lippens, B.C.; deBoer, J.H. 1965. Studies on pore systems in catalyst. V. The t method. J. Catalysis., 4, 319 - 323.

Livesey, N.T.; Huang, P.M. 1981. Adsorption of arsenate by soils and its relation to selected chemical properties and anions. Soil Sci., 131, 88 – 94.
Lockwood, R.A., Chen, K.Y. 1974. Adsorption of HgII by ferric hydroxide. Environ. Lett., 6, 151 – 166
Lockwood, R.A.; Chen, K.Y. 1974. Adsorption of Hg(II) by ferric hydroxide. Environ. Lett. 6, 151 – 166.
Lodenius, M.; Seppänen, A.; Autio, S. 1987. Leaching of mercury from peat soil. Chemosphere. 16, 1215 - 1220.
Lohman, S. W. 1972. Definitions of selected groundwater terms – Revisions and conceptual refinements. U.S. Geological Survey Water Supply paper No. 1988.
Lombi, E.; Hamon, R.E., McGrath, S.P., McLaughlin, M.J. 2003. Lability of Cd, Cu, and Zn in polluted soils treated with lime, beringite, and red mud and identification of a non-labile colloidal fraction of metals using isotopic techniques. Environ. Sci. Technol., 37, 979 – 984.
Lombi, E.; Sletten, R.S.; Wenzel, W.W. 2000. Sequentially extracted arsenic from different size fractions of contaminated soils. Water Air Soil Pollut., 124, 319 – 332.
Lombi, E.; Wenzel, W.W.; Sletten, R.S. 1999. Arsenic adsorption by soils and iron – oxide – coated sand: kinetics and reversibility. J. Plant Nutr. Soil Sci., 162, 451 – 456.
Lombi, E.; Zhao, F.J.; Wieshammer, G.; Zhang, G.; McGrath, S.P. 2002 b. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: biological effects. Environmental Pollution, 118, 445 – 452.
Lombi, E.; Zhao, F.J.; Zhang, G.; Sun, B., Fitz, W.; Zhang, H.; McGrath, S.P. 2002 a. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: chemical assessment. Environmental Pollution, 118, 435 – 443.
López, E.; Soto, B.; Arias, M.; Núñez, A.; Rubinos, D.; Barral, M.T. 1998. Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment. Water Res, 32, 1314-1322.
López, H. 2004. Caracterización de medios porosos y procesos percolativos de transporte. Ph. Thesis. Universidad Nacional de San Luis. San Luis, Argentina.
Low, M.D.J. 1960. Kinetics of chemisorption of gases on soids. Chem. Rev. 60, 267 – 312.
Lowell, S.; Shields, J.E. Powder surface area and porosity. Chapman & Hall. London. 1991.
Luczak-Wilamowska, 2002. Neogene clays from Poland as mineral sealing barriers for landfills: experimental study. Appl. Clay Sci., 21, 33 – 43.
Lutton, R.J.; Regan, G.L.; Jones, L.W. 1979. Design and construction of covers for solid waste landfills. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati EPA-600/2-79-165.
Ma, X.; Subramanian, K.S.; Chakrabarthi, C.L.; Goo, R.; Cheng, J.; Lu, Y.; Pickering, F.J. 1992. Removal of trace mercury (II) from drinking water: sorption by granular activated carbon. J. Environ. Sci. Health A 27, 1389 – 1404.
Macalady, D.L.; Ranville, J.F. En: Perspectives in Environmental Chemistry. Macalady, D.L. (ed.). Oxford University Press, New York. 1998.
Macey, H.H. 1942. Clay-Water Relationships and the Internal Mechanisms of Drying. Transactions of the British Ceramic Society, 414, 73 – 95.
MacNaughton, M.G.; James, R.O. 1974. Adsorption of aqueous mercury (II) complexes at the oxide/water interface. J. Colloid Interface Sci., 47, 431 – 440.

Madsen, F.T.; Mitchell, J.K. Chemical effects on clay fabric and hydraulic conductivity. En: The landfill, reactor and final storage. Baccini, P [Hrsg.]. Springer, Berlin, Heidelberg. 1988.

Maity, S.; Chakravarty, S.; Bhattacharjee, S.; Roy, B.C. 2005. A study on arsenic adsorption on polymetallic sea nodule in aqueous medium. Water Res., 39, 2579 – 2590.

Majone, M.; Papini, M.P.; Rolle, E. 1996. Heavy metal speciation in landfill leachates by exchange on Chelex – 100 resin. Environmental Technology, 17, 587 – 595.

Majone, M.; Papini, M.P.; Rolle, E. 1998. Influence of metal speciation in landfill leachates on kaolinite sorption. Water Res., 32, 882 – 890.

Majone, M.; Petrangeli Papini, M.; Rolle, E. 1993. Clay adsorption of lead from landfill leachate. Environmental Technology, 14, 629 – 638.

Mäkitie, O.;Erviö, R. 1966. Comparative studies on the cation exchange properties of mineral soils by the methylene – blue adsorption method and by the ammonium acetate method. Annales Agriculturae Fenniae, 5, 260 – 266.

Manceau, A.; Charlet, L. 1994. The mechanism of selenite adsorption on goethite and hydrous ferric oxide. J. Colloid Interface Sci., 168, 87 – 93.

Manful, G.A.; Verloo, M.; De Spiegeleer, F. 1999. Arsenate sorption by soils in relation to pH and selected anions. Pedologie, 39, 55 – 68.

Manning, B.A.; Goldberg, S. 1996. Modeling arsenate competitive adsorption on kaolinite, montmorillonite and illite. Clays Clay minerals, 44, 609-623.

Manning, B.A.; Goldberg, S. 1996. Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals. Soil Sci. Soc. Am. J., 60, 121 – 131.

Manning, B.A.; Goldberg, S. 1997. Arsenic(III) and Arsenic(V) adsorption on three California Soils. Soil Sci, 162, 12, 886-895.

Matera, V.; Le Hécho, I. Arsenic behavior in contaminated soils: mobility and speciation. En: Heavy metals release in soils. Magdi Selim, H.; D.L. Sparks (eds.). Lewis Publishers. CRC Press. Boca Raton, FL. 2001.

McBean, E.D.; Rovers, F.A.; Farquhar, G.J. Solid waste landfill engineering and design. Prentice Hall PTR, New Jersey. 1995.

McBride, M.B. Environmental Chemistry of Soils. Oxford University Press, Inc. New York. 1994.

McConchie, D.; Clark, M.; Hanahan, C.; Fawkes, R.. 1999. The use of seawater-neutralized bauxite refinery residue red mud in environmental remediation programs. En: I. Gaballah, J. Hager, and R. Solozabal (eds.). 1999. Global Symp. On Recycling, Waste Treatment and Clean Technology. Vol. 1. The Minerals, Metals and Materials Soc., San Sebastián, Spain.

McConchie, D.; Clark, M.; McConchie, F.D.; Bellò, Guerra, M.; Zijlstra. 2002. Proc. SWEMP 2002, Cagliari, October 7 – 10, 2002.

McGrath, S.P. Chromium and Nickel. En: Heavy metals in soils. 2nd edition. B.J. Alloway (ed.). Chapman & Hall, London. 1995.

McKay, G. 1980. The removal of color from effluent using various adsorbents – IV silica. Water Res., 14, 1 – 27

McKay, G.; Blair, H.S.; Findon, A. Sorption of metal ions by chitosan. En: Immobilisation of ions by bio-sorption. Eccles H., Hunt, S. (eds). Ellis Horwood, Chichester, U.K. 1986.

McKay, G.; Porter, J.F. 1997. Equilibrium parameters for the sorption of copper, cadmium and zinc ions onto peat. J. Chem. Technol. Biotechnol., 69, 309 – 320.

McNeal, B.L.; Coleman, N.T. 1966. Effect of solution on soil hydraulic conductivity. Soil Sci. Soc.Amer. Proc., 303, 308 – 312.

McRae, C.W.T.; Blowes, D.W.; Ptacek, C.J. 1999. In situ removal of arsenic from groundwater using permeable reactive barriers: a laboratoty study. Sudbury ’99 – Mining and the Environment II Conference, September 13 – 17, 1999, Sudbury, Ontario, pp. 601 – 609.

Meechan, J.R.; Bell, L.C. 1977 a. Revegetation of alumina refinery wastes 1. Properties and amelioration of materials. J. Aust. Exp. Agric. & Husb., 17, 679 – 688.

Meechan, J.R.; Bell, L.C. 1977 b. Revegetation of alumina refinery wastes 2. Glasshouse experiments. J. Aust. Exp. Agric. & Husb., 17, 689 – 696.

Meggyes, T.; Holzlöhner, U. 1995. Today´s landfill liners protecting tomorrow´s environment. UTA International 1/95, 84 – 92.

Mehra, O.P.; Jackson, M.L. 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. Clays Clay Miner., 7, 317 – 327.

Meili, M.; Iverfeldt, A.; Hakanson, L. 1991. Mercury in the surface water of Swedish forest lakes – Concentrations, speciation, and controlling factors. Water Air Soil Pollut., 56, 349 – 357.

Menzies, N.W.; Fulton, I.M.; Morrell, W.J. 2004. Seawater neutralization of alkaline bauxite residue and implications for revegetation. J. Environ. Qual., 33, 1877 – 1884.

Mercury study report to the Congress. Vol. I. Executive Summary. EPA-452/R-97-003. US EPA. Office of Air Quality planning & stnadards and Office of Research and Development. 1997.

Mercury study report to the Congress. Vol. V. Health Effects of mercury and mercury compunds. EPA-452/R-97-003. US EPA. Office of Air Quality planning & standards and Office of Research and Development.1997.

Mesri, G.; Olson, R. E. 1971. Mechanisms controlling the permeability of clays. Clays Clay Miner., 19, 151-158

Met, I.; Akgün, H.; Turkmeno, A.G. 2005. Environmental geological and geotechnical investigations related to the potential use of Ankara clay as a compacted landfill liner material, Turkey. Environmental Geology, 47, 225 – 236.

Mierle, G.; Ingram, R. 1991. The role of humic substances in the mobilization of mercury from watersheds. Water Air Soil Pollut., 56, 349 – 357.

Miller, D.M.; Sumner, M.E., Miller, W.P. 1989. A comparison of batch and flow-generated anion isotherms. Soil Sci. Soc. Am. J., 53, 373 – 380.

Ming, D.W.; Dixon, J.B. 1987. Quantitative determination of clinoptilolite in soils by a cation – exchange capacity method. Clays Clay Miner., 35, 463 – 468.

Mitchell, J.; Hooper, D.; Campanella, R. 1965. Permeability of compacted clay. Journal of the Soil Mechanics and Foundations Division, ASCE, 91 SM 4, 41 – 65.

Mitchell, J.K. 1964. Panel Discussion. En: ASTM Symposium, Compaction of Soils. ASTM STP 377. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, USA.

Mitchell, J.K. Fundamentals of Soil Behavior. John Wiley and Sons, Inc. New York. 1993.

Mittal, H.K.; Morgenstern, N.R. 1976. Design and performance of tailings dams. Proc. Conference in Geotechnical Practice for Disposal of Solid waste material, ASCE.

Montgomery, R.; Parsons, L. 1990. The Omega Hills Final Cover Test Plots Study: fouth year data summary. 22nd Mid-Atlantic Industrial Waste Conference, Drexel University, Philadelphia, PA, USA.

Morrison, S.J.; Spangler, R.R. 1993. Chemical barriers for controlling groundwater contamination. Environmental Progress, 12, 175 – 181.

Moya, J.S.;Morales, F.;García Verduch, A. 1987. Utilización cerámica de los barros rojos de las plantas de alúmina. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 26, 21 – 29.
Müller, I.; Pluquet, E. 1997. Immobilization of heavy metals in sediment dredged from a seaport by iron bearing materials. Water Science and Technology, 37, 379 – 386.
Mundell, J.A.; Bailey, B. 1985. The design and testing of a compacted clay barrier layer to limit percolation through landfill covers. Hydraulic barriers in soil and rock, Johnson et al. (eds.). Special Technical Publication 874, ASTM, Philadelphia, PA, USA.
Murcott, S.. Appropiate remediation technologies for arsenic-contaminated wells in Bangladesh. Personal communication, "Arsenic in Bangladesh Ground Water", Wagner College, Staten Island, New York, February, 1999.
Murphy, E.M.; Zachara, J.M. 1995. The role of sorbed humic substances on the distribution of organic and inorganic contaminants in groud water. Geoderma, 67, 103 – 124.
Nagashima, K.; Blum, F. D. 1999. Proton adsorption onto alumina: Extensión of multisite complexation MUSIC theory. J. Colloid Interface Sci., 217, 28 – 36.
Naidu, R.; Bolan, N.S.; Kookana, R.S.; Tiller K.G. 1994. Ionic – strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. Eur. J. Soil Sci., 45, 419 – 429.
Namasivayam, C.; Arasi, D.J.S.E. 1997. Removal of congo red from wastewater by adsorption onto waste red mud. Chemosphere, 34, 401 – 417.
Namasivayam, C.; Thamareiselvi, K. 1995. Adsorption of 2-chlorophenol by waste red mud. International J. Environ. Studies.
Namasivayan, C.; Kadirvelu, K. 1999. Uptake of mercury (II) from wastewater by activated carbon from an unwanted agricultural soild by – product: coirpith. Carbon, 37, 79 – 84.
Namasivayan, C.; Periasamy, K. 1993. Bicarbonate treated peanut hull carbon for mercury (II) removal from aqueous solution. Water Res., 27, 1663 – 1668.
Namasivayan, C.; Ranganathan, K. 1992. Treatment of dairy waste water using red mud. Res. Ind. 37, 165-167.
Namasivayan, C.; Ranganathan, K. 1995. Removal of Cd(II) from wastewater by adsorption on "waste" FeIII/CrIII hydroxide. Water Res., 29, 1737 – 1744.
Nasiatka, D. M.; Shepherd, T. A.; Nelson, J. D. 1981. Clay liner permeability in low pH environments. Fourth Symposium on Uranium Mill Tailings Management, Colorado State University, Fort Collins, CO, USA.
Newton, D.W.; Ellis, R.; Paulsen, G.M. 1976. Effect of pH and complex formation on mercury (II) adsorption to bentonite. J. Environ. Qual., 5, 251 – 254.
Ng, J.C.Y.; Cheung, W.H.; McKay, G. 2003. Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan. Chemosphere, 52, 1021 – 1030.
Nirel, P.M.V.; Morel, F.M.M. 1990. Pitfalls of sequential extractions. Water Resources, 24, 1055 – 1056.
Nriagu, J. O. The Biogeochemistry of Mercury in the Environment. Chapter 2. Nriagu, J. O. (ed.). Elsevier, Amsterdam. 1979.
Nriagu, J.O. Arsenic in the environment. Part I: Cycling and characterization. John Wiley & Sons, Inc. NY, USA. 1994.
O´Neill, P. Arsenic. En: Heavy Metals in soils. Alloway, B.J. (ed.). Chapman and Hall, London. 1995.
Ogata, A. 1970. Theory of dispersion in a granular medium. U.S. Geological Survey Proffessional Paper 411-I- Citado en: Batch-Type Procedures For Estimating Soil

Adsorption of Chemicals. US EPA Technical Resource Document EPA/530-SW-87-006-F. 1991.
Olsen, S.R.; Summers, L.E. Phosphorus. En: Methods of Soil Analysis. Part 2. Cap. 24. Page, A.L., Millar, R.H., Keeney, D.R. (eds.). ASA, SSSA Publishers. Madison. 1982.
Olson, R.E.; Daniel, D.E. 1979. Field and laboratory measurements of the permeability of saturated and partially saturated fine – grained soils. ASTM Symposium on Permeability and Groudwater Contaminant Transport, Philadelphia, Pennsylvania.
Öman, C.; Hynning, P. 1993. Identification of organic compunds in municipal landfill leachates. Environmental Pollution, 80, 265 – 271.
Othman, M.; Benson, C. 1992. Effect of freeze-thaw on the hydraulic conductivity of three compacted clays from Wisconsin. Symposium on Geo-Environmental Properties of Soil and Rock, 71st Annual Meeting of Transortation Research Board, Washington DC.
Othman, M.A.; Benson, C.H. 1992. Effect of freeze-thaw on the hydraulic conductivity and morphology of compacted clay. Can. Geotech. J., 30, 236 – 246.
Oweis, I.S. Stability of landfills. En : Geotechnical practice for waste disposal. Daniel, D.E. (ed.). Chapman & Hall, London. 1993.
Oweis, I.S.; Khera, R.P. Geotechnology of waste management. 2nd edn, PWS Publishing Company, USA. 1998.
Özcan, A.S.; Özcan, A. 2004. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid – activated bentonita. J. Colloid Interface Sci., 276, 39 – 46.
Papini, M.P.; Majone, M.; Rolle, E. 2001. Kaolinite sorption of Cd, Ni and Cu from landfill leachates: influence of leachate composition. Water Science and Technology, 44, 343 – 350.
Parekh, B.K.; Goldberger, W.M. 1976. An assessment of technology for possible utilisation of Bayer process muds. Battelle Columbus Laboratories. Report for US EPA, Research Grant No. R 803760-01.
Park, S.; Seo, D.; Nah, C. 2002. Effect of Acidic Treatment of Red Mud on Mechanical Interfacial Properties of Epoxy/Red Mud Nanocomposites. J. Colloid Interface Sci., 251, 225 – 229.
Park, S.J.; Jun, B.R. 2005. Improvement of red mud polymer – matrix nanocomposites by red mud surface treatment. J. Colloid Interface Sci., 284, 204 – 209.
Park, S.J.; Seo, D.I.; Nah, C. 2002. Effect of acidic surface treatment of red mud on mechanical interfacial properties of epoxy/red mud nanocomposites. J. Colloid Interface Sci., 251, 225 – 229.
Parker, J. C.; Zelazny, L.W.; Sampath, S.; Harris, W.G. 1979. Critical evaluation of the extension of zero point of charge ZPC theory to soil systems, Soil Sci. Soc. Am. J., 43, 668.
Parks, G.A. Aqueous Surface Chemistry of oxides and complex oxide minerals; Isoelectric Point and Zero Point of Charge. En: Equilibrium Concepts in Natural Water Systems, Advances in Chemistry Series, No. 67, American Chemical Society, Washington, DC. 1967.
Parks, G.A. En: Chemical Oceanography. Riley, J.P., Skirrow G (eds). Academic Press, San Francisco. 1975.
Peirce, J. J. 1984. Effects of inorganic leachates on clay liner permeability. Final Report. U.S. EPA Contract No. 68-03-3149, 24-1, Department of Civil and Environmental Engineering, Duke University, September 28, 1984.

Peirce, J. J.; Peel, T. A. 1985. Effects of inorganic leachates on clay soil permeability. En: Land disposal of Hazardous Waste. Proc. of the Eleventh Annual Research Symposium. EPA/600/9-85/013.

Pérez, G. Obtención de ladrillos acumuladores de calor a partir de lodos rojos. Tesis doctoral. Universidad de Santiago de Compostela. 1999.

Peterson, S.R.; Gee, G.W. Interactions between acidic solutions and clay liners: Permeability and Neutralization. Hydraulic Barriers in Soil and Rock. ASTM STP 874. A.I. Johnson; R.K. Frobel; N.J. Cavalli;C.B. Petterson (eds.). American Society for Testing and Materials, Philadelphia. 1985.

Pierce, M.L; Moore, C.B. 1980. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide from dilute aqueous solutions. Environ. Sci. Technol., 14, 214-216.

Pohland, H.F.; Tielens, A.J. 1986. Design and operation of non-decanting red mud ponds in Ludwigshafen, West Germany. Bauxite Tailings "Red Mud", 87 – 90.

Pradhan, J.; Das, S.N.; Thakur, R.S. 1999. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by using activated red mud. J. Colloid Interface Sci., 217, 137 – 141.

Prasad, G. Removal of Arsenic (V) from aqueous systems by adsorption onto some geological materials. En: Arsenic in the Environment. Nriagu, J. (ed.). John Wiley and Sons, New York. 1994.

Prasad, P.M.; Sharma, J.M. 1991. Problems in the utilisation of red muds. Proc. INCAL'91. The Aluminium Association of India, Bangalore, 1, 117 – 125.

Pupisky, H.; Shainberg, I. 1979. Salt effects on the hydraulic conductivity of a sandy soil. Soil Sci. Soc. of Am. J., 43, 429 – 433.

Pusch, R.; Schomburg, J. 1999. Impact of microestructure on the hydraulic conductivity of undisturbed and artificially prepared smectitic clay. Engineering Geology, 54, 167 – 172.

Quaghebeur, M., Rate, A., Rengel, Z., Hinz, C. 2005. Desorption kinetics of arsenate from kaolinite as influenced by pH. J. Environ. Qual., 34, 479 – 486.

Quigley, R.M.; Fernandez, F. Clay/organic interactions and their effect on the hydraulic conductivity of barrier clays. En: Contaminant transport in groundwater. Kobus & Kinzelbach [Hrsg]. Rotterdam Balkema. 1989.

Ramamoorthy, S.; Kushner, D.J. 1975. Mercury metal binding sites in river water. Nature, 256, 399 – 401.

Rao, P.S.C. 1974. Pore-geometry effects on solute dispersion in aggregated soils and evaluation of a predictive model: unpublished Ph. D. Dissertation. University of Hawaii. Citado en : Batch-Type Procedures For Estimating Soil Adsorption of Chemicals. US EPA Technical Resource Document EPA/530-SW-87-006-F. 1991.

Raven, K.P.; Jain, A., Loeppert, R.H. 1998. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. Environ. Sci. Technol., 32, 344-349.

Ravichandran, M. 2004. Interactions between mercury and disolved organic matter – a review. Chemosphere, 55, 319 – 331.

Rea, R.L., Parks, G.A. Numerical simulation of coadsorption of ionic surfactants with inorganic ions on quartz. En: Chemical modelling of aqueous systems II. Melchior, D.C., Basset, R.L. (eds.). ACS Synposium Series 416 American Chemical Society, Washington, DC. 1990.

Real Decreto 1481/2001, de 27 de Diciembre. B.O.E. núm. 25. 3507 – 3521

Redman, A.D.; Macalady, D.L.; Ahmann, D. 2002. Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite. Environ. Sci. Technol., 36, 2889 – 2896.

Reid, R.S.; Podanyi, B. 1988. A proton NMR study of the glycine – mercury(II) system in aqueous solution. J. Inorg. Biochem., 32, 183 – 195.

Righetto, L. Chemical Sciences Doctorate Thesis. University of Milan Italy, 1988. Citado en Azimonti, G., Bidoglio, G. Righetto, L., Bellobono, I.R.. Cobalt and mercury adsorption on alumina colloids in the presence of humic substances. En: Humic substances in the global environment and implications on human health. N. Senesi; T.M. Miano (eds.). Elsevier Science B.V. 1994.

Rivers, M. 1999. Use of bauxite residue as a Soil Amendment in the Peel-Harvey Coastal Plain Catchment. Alkaloam Environmental Monitoring Report. Agriculture Western Australia.

Robertson, W.A.; Ho, G.E. 1987. A study on the desilication product DSP formed in the production of alumina. School of Environ. And Life Sci. Murdoch Univ., Western Australia.

Robinsky, E.I. Current Status of the sloped thickened tailing disposal system. Bauxite Tailings "Red mud", 1986, 91 – 99.

Robinson, R.A., Stokes, R.H. Electrolyte solutions, 2nd edition., Butterworths Scientific Publications, London, England. 1959. Citado en: Shackelford, C.D. Contaminant transport. In: Geotechnical Practice for Waste disposal. Daniel, D.E. (ed.). Chapman & Hall, London. 1993.

Rodríguez Ortiz, J.M. Presas mineras. En Geotecnia y Cimientos III.ª parte, Jiménez Salas et al.(ed.). Rueda, Madrid. 1980.

Rowe, R.K.; Quigley, R.M.; Booker, J.R. Clayey barrier systems for waste disposal facilities. E & FN Spon London. 1995.

Sadler, R.; Olszowy, H.; Shaw, G.; Biltoft, R.; Connell, D. 1994. Soil and water contamination by arsenic from a tannery waste. Water Air Soil Pollut., 78, 189 – 198.

Saeed, M.M.; Ahmed, M.; Chaudary, M.H.; Gaffar, A. 2003. Kinetics, thermodynamics, and sorption profile of Eu(III) and Tm(III) on 4-2-pyridylazo resorcinol PAR imbedded polyurethane foam. Solvent Extr. Ion Exchange, 21, 881 – 898.

Sandoval, F. Sin fecha. Propiedades físicas de las arcillas. Cerámica Información 247, 25 – 38.

Sangrey, D.A.; Noonan, D. K.; Webb, G. S. 1976. Variation in Atterberg limits of soil due to hydration history and specimen preparation. Soil Specimen Preparation for laboratory testing, ASTM STP 599, American Society for Testing and Materials, pp. 158 – 168.

Santona, L.; Castaldi, P.; Melis, P. 2006. Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals. J. Hazard. Mat., 136, 324 – 329.

Sarkar, D.; Essington, M.E.; Misra, K.C. 1999. Adsorption of mercury (II) by variable charge surfaces of quartz and gibbsite. Soil Sci. Soc. Am. J., 63, 1626 – 1636.

Sarkar, D.; Essington, M.E.; Misra, K.C. 2000. Adsorption of mercury (II) by kaolinite. Soil Sci. Soc. Am. J., 64, 1968 – 1975.

Scheffer, B.; Kuntze, H.; Bartels, R. 1986. Application of bauxite residues red sludge and industrial ferrous sulphate green salt on acid bog peat soils to reduce the leaching of phosphates. Anwendung von Rotschlamm und Grunsalz auf sauren Hochmoorboden zur Reduzierung des Phosphataustrages. Zeitschrift fur Kulturtechnik und Flurbereinigung, 27, 2, 76 – 82.

Scheidegger, A.; Burgisser, C.S.; Borkovec, M.; Sticher, H.; Meeussen, H.; van Riemsdijk, W. 1994. Convective transport of acids and bases in porous media. Water Resour. Res., 30, 2937 – 2944.

Schindler, P.W.; Stumm, W. The surface chemistry of oxides, hydroxides and oxide minerals. En: Aquatic Surface Chemistry. W. Stumm (ed.). Wiley Interscience, New York, 1987.

Schmertmann, J. H. 1953. Estimating the true consolidation behaviour of clay from laboratory test results. Proceedings of the American Society of Civil Engineers, 79, Separate No. 311.

Schroth, B.K.; Sposito, G. 1998. Effect of landfill leachate organic acids on trace metal adsorption by kaolinite. Environ. Sci. Technol., 32, 1404 – 1408.

Schuster, E. 1991. The behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption proceses – A review of the literature. Water Air Soil Pollut., 56, 667-680.

Schwertmann, U. 1964. Differenzierug der Eisenoxide des Bodens durch extraktion mit ammonium oxalaLösunh. Zeitscrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde, 105, 194 – 202.

Schwertmann, U. 1973. Use of oxalate for Fe extraction from soils. Can. J. Soil Sci., 53, 244 – 246.

Schwertmann, U.; Cornell, R.M. Iron Oxides in the Laboratory. Preparation and Characterization. Wiley, Weinheim, Germany. 2000.

Seed, H.; Woodward, R.; Lundgren, R. 1964. Clay mineralogy aspects of the Atterberg limits. J. Soil Mech. And Found. Div., 119, 54 – 68.

Seed, H.B.; Woodward, R.J.; Lundgren, R. 1962. Prediction of swelling potential for compacted clays. Journal of Soil Mechanics and Foundation Division ASCE, 88, 53 – 87.

Selim, H.M.; Mansell, R.S.; Zelazny, L.W. 1976. Modeling reactions and transport of potassium in soils. Soil Sci., 122, 77-84.

Selim, M.; Amacher, M. Sorption and release of heavy metals in soils: nonlinear kinetics. En: Selim, H.M., Sparks, D.L. (eds.). Heavy Metals Release in Soils. CRC Press, Florida. 1991.

Shackelford, C.D. Contaminant transport. En: Geotechnical Practice for Waste disposal. Daniel, D.E. (ed.). Chapman & Hall, London. 1993.

Shakoor, A.; Cook, B.D. 1990. The effect of stone content, size, and shape on the engineering properties of a compacted silty clay. Bul. Assoc. of Eng. Geol., XXVII2, 245 – 253.

Shannon, E.E.; Verghese, K.I. 1976. Utilisation of aluminised red mud solids for phosphorous removal. Journal WPCF, 49, 1948 – 1954.

Sharpley, A.N. 1983. Effect of soil properties on the kinetics of phosphorous desorption. Soil Sci. Soc. Am. J., 47, 462 – 467.

Shelley, T.L. 1991. Effect of gravel on hydraulic conductivity of compacted soil liners, M.S. Thesis, Univ. of Texas, Austin, Texas. Citado en : Daniel, D.E. (ed.). Geotechnical practice for waste disposal. Chapman & Hall, London. 1993.

Sherard, J.L.; Decker, R.S. 1977. Summary-evaluation of symposium on dispersive clays. Dispersive clays, related piping, and erosion in geotechnical projects, ASTM Special Technical Publication, 623, 467 – 479.

Shuba, K.P.; Raji, C.; Anirudhan, T.S.2001. Inmobilization of heavy metals from aqueous solutions using poyacrylamide grafted hydrous tin(IV) oxide gel having carboxylate functional groups. Water Res., 35, 300 – 310.

Siao, S.J.; Akashi, K. 1977. Phosphate removal from aqueous solutions by activated red mud. Journal WPCF, 49, 280 – 285.
Sigg, L.; Stumm, W. 1981. The interaction of anions and weak acids with the hydrous goethite (α-FeOOH) surface. Colloids Surf., 2, 101 – 117.
Sigmond, G.; Csutkay, J.; Hovarth, G. 1979. Study on the disposal and utilization of bauxite residues-final report. Budapest, Unido, Aluterv-FKI.
Siklósi, P.; Zöldi, J.; Singhoffer, E. 1991. Conference on ecologically sustainable industrial development. Copenhagen, Denmark, 14-18 October 1991. Alumina Industry, Case Study No. 2, prepared for UNIDO Vienna.
Simon, F.G.; Meggyes, T. 2000. Removal of organic and inorganic pollutants from groundwater using permeable reactive barriers. Part 1. Treatment processes for pollutants. Land Contamination & Reclamation, 8, 103 – 116.
Simons, A.P. 1983. Red mud bauxite residue as a potential liming alternative for acid sandy soils in Suriname. Surinamse Landbouw Surinam Agric. Paramibo: Department van Landbouw, 31, 80 – 86.
Simons, A.P. 1984. Red mud bauxite residue as a potential liming alternative for acid sandy soils in Suriname. Surinamse Landbouw Surinam Agric. Paramibo: Department van Landbouw, 32 3, 100 – 113.
Singh, J.; Huang, P.M.; Hammer, U.T.; Liaw, W.K. 1996. Influence of citric acid and glycine on the adsorption of mercury (II) by kaolinite under various pH conditions. Clays Clay Miner., 441, 41 – 48.
Skempton, A.W. 1953. The colloidal activity of clay. Proc. of the Third International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering, Vol. I, pp. 57 – 61.
Smith, E.; Naidu, R.; Alston, A.M. 1999. Chemistry of arsenic in soils: I. Sorption of arsenate and arsenite by four Australian soils. J. Environ. Qual., 28, 1719 – 1726.
Smith, G.N.; Smith, I.G.N. Elements of Soil Mechanics. Blackwell Science, London. 1998.
Smith, K.A.; Paterson, J.E. Manganese and cobalt. En: Heavy Metals in Soils. Second edition. B.J. Alloway (ed.). Chapman & Hall, London UK. 1995.
Snars, K.; Gilkes, R.; Hughes, J. 2003. Effect of soil amendment with bauxite Bayer process residue red mud on the availability of phosphorous in very sandy soils. Aust. J. Soil Res., 41, 1229 – 1241.
Snars, K.E.; Gilkes, R.J.; Wong, M.T.F. 2004. The liming effect of bauxite processing residue red mud on sandy soils. Aust. J. Soil Res., 42, 321 – 328.
Solymar, K.; Bujdosó, E. 1973. Properties of red mud in the Bayer process and its utilization. Light Metals, 717 – 744.
Solymar, K.; Sajó, I.; Steiner, J.; Zöldi, J. 1992. Characteristics and separability of red mud. Light Metals, 209 – 223.
Somogyi; Gray, 1977. Citado en Cancela 1990. Cancela, M.D. 1990. Comportamiento geotécnico de presas de residuos bajo acciones estáticas y dinámicas. Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas. MOPU. Madrid.
Sonich-Mullin, C.; Velásquez, E. 1989. The risk assessment of the essential element Manganese. Proc. 23rd Conference on Trace Substances in Environmental Health. EPA, Cincinnati; Environ. Geochem. Health 12 Suppl., 379 – 386.
Sparks, D. L. Soil Physical Chemistry. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida. 1986.
Sparks, D.L. Kinetics of soil chemical processes. Academia Press, New York. 1989.
Sparks, D.L.; Jardine, P.M. 1984. Comparison of kinetic equations to describe K-Ca exchange in pure and mixed systems. Soil Sci., 138, 115 – 122.
Sposito, G. 1989. The chemistry of soils, Oxford University Press, New York. 1989.
Sposito, G. The surface chemistry of soils. Oxford Univ. Press, New York. 1984.

Steinnes, E. Mercury. En: Heavy metals in soils. 2nd edition. B.J. Alloway (ed.) Chapman and Hall, London, UK. 1995.
Stern, O. 1924. Zur Theorie der Elektrolytischen Doppelschriht. Zeitschrift Electrochem, 30, 508 – 516.
Strehlow, von H.; Becker, M. 1959. Ein Drucksprung-Verfahren zur messung der Geschwindigkeit. Z. Elektrochem., 63, 457 – 561.
Strelko, V.; Malik, D. J. 2002. Characterization and metal sorptive properties of oxidized active carbon. J. Colloid Interface Sci, 250, 213 – 220.
Stumm, W. Chemistry of the solid-water interface. Jonh Wiley & Sons, Inc. New York. 1992.
Stumm, W.; Furrer, G. The dissolution of oxides and aluminium silicates; examples of surface-coordination controlled kinetics. En: Stumm, W. (ed.), Aquatic Surface Chemistry, Wiley Interscience, New York. 1987.
Stumm, W.; Morgan, J. J. Aquatic Chemistry. Third edition. John Wiley & Sons, New York. 1996.
Suay, L.; Ballester, F. 2002 Revisión de los estudios sobre exposición al aluminio y enfermedad de Alzheimer. Rev. Espa. Salud Pública. 76, 645 – 658.
Subramanian, K.; Vithayaveroj, V.; Yiacoumi, S.; Tsouris, C. 2003. Copper uptake by silica and iron oxide under high surface coverage conditions: surface charge and sorption equilibrium modeling. J. Colloid Interface Sci., 268, 12 – 22.
Suffet, I.H.; McGuire, M.J. Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase, vol. 1, Ann Arbor Science Publishers, Michigan. 1980.
Summers, K.J.; O´Connor, B.H.; Fox, D.R. 1993. Radiological consequences of amending soils with bauxite residue / gypsum mixtures. Aust. J. Soil Res., 31, 533 – 538.
Summers, K.J.; Vlahos, S.; Bell, D.T. 1987. Amendment of sandy coastal soils with red mud residue – water quality and pasture response. Environmental Technical Series No. 6, from Alcoa of Australia Ltd, Davey Street Booragoon, Western Australia, 44 pp.
Summers, R.N.; Bolland, M.D.A.; Clarke, M.F. 2001. Effect of application of bauxite residue red mud to very sandy soils on subterranean clover yield and P response. Aust. J. Soil Res., 39, 979 – 990.
Summers, R.N.; Smirk, D.D.; Karafilis, D. 1996. Phosphorous retention and leachates from sandy soil amended with bauxite residue red mud. Aust. J. Soil Res., 34, 151 – 156.
Sun, X.; Doner, H.E. 1996. An investigation of arsenate and arsenite bonding structures on goethite by FTIR. Soil Sci., 161, 865 – 872.
Swantzendruber, D. 1961. Modification of Darcy's law for the flow of water in soils. Soil Sci., 93, London.
Taha, M.R.; Kabir, M.H. 2005. Tropical residual soil as compacted soil liners. Environmental Geology, 47, 375 – 381.
Tamm, O. 1922. Um best ämning ow de oorganiska komponenterna: markens gelcomplex. Medd Statens Skogstörsökanst. 19, 385 – 404.
Tamura, H.; Tanaka, A.; Mita, K.Y.; Furuichi, J. J. 1999. Surface hydroxil site densities on metal oxides as a measure for the ion-exchange capacity. J. Colloid Interface Sci. 209, 225 – 231.
Tauber, E.; Hill, R.K.; Crook, D.N.; Murria, M.J. 1971. Red mud residues from alumina production as a raw material for heavy clay products. J. Austr. Ceram. Soc., 7, 12 – 17.

Tay, Y.Y.; Stewart, D.I.; Cousens, T.W. 2001. Shrinkage and desiccation cracking in bentonite-sand landfill liners. Eng. Geol., 60, 263 – 274.
Taylor, R.K. 1985. Cation exchange in clays and mudrocks by methylene blue. J. Chem. Tech. Biotechnol., 35, 195 – 207.
Teng, H.; Hsieh, C. 1999. Activation energy for oxygen chemisorption on carbon at low temperatures. Ind. Engng. Chem. Res., 38, 292 – 297.
Terzaghi, K. 1925. Simplified soil tests for subgrades and their physical significance. Public Roads, 31 – 35.
Tessier, A.; Campbell, P.G.C.; Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem, 51, 844 – 851.
Tessier, A.; Campbell, P.G.C.; Bisson, M. 1980. Trace metal speciation in the Yamaska and St. François rivers (Quebec). Can. J. Earth Sci., 17, 90 – 105.
Thanabalasingam, P.; Pickering, W.F. 1985. Sorption of mercury (II) by manganese (IV) oxide. Environ. Pollut. Ser. B 10, 115 – 128.
Thanabalasingam, P.; Pickering, W.F. 1986. Environ. Pollut. Ser. B, 12, 233. Citado en: O'Neil. Arsenic. Heavy Metals in soils. Second edition. B.J. Alloway (ed.). Chapman and Hall, London. 1995.
Thornber, M.R.; Hughes, C.A. 1992. The alkalinity of residues from ALCOA of Australia limited's refineries of South-West Australia.. Proc. of An International Bauxite Tailings Workshop, 2 – 6 November, 1992. Perth, Western Australia.
Thornber, M.R.; Raplin, J.H., Hughes, C.A. 1985. A mineralogical and chemical investigation of various Alcoa red mud waste materials, CSIRO Report No. 1592R, Western Australia.
Tiffreau, C.; Lützenkirchen, J.; Behra, P. 1995. Modeling the adsorption of mercury (II) on Hydroxides. I. Amorphous Iron Oxide and α-quartz. J. Colloid Interface Sci., 172, 82 – 93.
Tipping, E. 1993. Modelling ion binding by humic acids. Colloids Surf., 73, 117 – 131.
Tipping, E. 1994. WHAM – a chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments and soils incorporating a discrete site/electrostatic model for ion-binding by humic substances. Computers & Geoscience, 20, 973 – 1023.
Tipping, E.; Cooke, D. 1982. The effects of adsorbed humic substances on the surface charge of goethite γ-FeOOH infreshwaters. Geoch. Cosmochim. Acta, 46, 75 – 80.
Tipping, E.; Hurley, M.A. 1992. A unifying model of cation binding by humic substances. Geochem. Cosmochim. Acta, 56, 3627 – 3641.
Tombácz, E.; Szekeres, M. 2004. Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. Appl. Clay Sci. 27, 75 – 94.
Tournassat, C.; Greneche, J. M.; Tisserand, D.; Charlet, L. 2004. The titration of clay minerals. I. Discontinuous backtitration technique combined with CEC measurements. J. Colloid Interface Sci., 273, 224 – 233.
Treybal, R.E. Mass transfer operations. Third edition. McGraw Hill, New York. 1989.
Trost, P.B.; Bisque, R.E. Distribution of mercury in residual soils. En: Hartung, R.; Dinman, B.D. (eds.). Environmental Mercury Contamination. Ann Arbor Science Publ.. 1970.
Tsubaki, T.; Irukayama, K. Minamata disease. Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, The Netherlands. 1979.
U.S. Bureau of Mines, 1968. Utilisation of red mud wastes for lightweight structural building products. IITRI Project. No. G6015.
U.S. Environmental Protection Agency. 1983. Lining of waste impoundment and disposal facilities. EPA SW-870. Cincinnati, Oh. PB86-192796.

U.S. Environmental Protection Agency. 1984. Health Effects Assesment of Mercury. Environmental Criteria and Assessment Office, Cincinnati, Ohio. Mercury study report to the Congress. EPA-452/R-97-003. 1997. Vol II. An Inventory of anthropogenic mercury emissions in the United States. US EPA. Office of Air Quality planning & stnadards and Office of Research and Development.

U.S. Environmental Protection Agency. 1988. Design, construction, and evaluation of clay liners for waste management facilities. EPA/530/SW-86/007F. U.S. Environmental Protection Agency. Cincinnati, Ohio.

U.S. Environmental Protection Agency. 1989. Requirements for hazardous waste landfill design, construction, and closure. Cincinnati, Ohio, Publication No. EPA-625/4-89-022.

U.S. Environmental Protection Agency. 1989. Technical guidance document, Final Covers on Hazardous Waste Landfills and Surface Impoundments, EPA/530-SW-89-047, Washington, DC.

U.S. Environmental Protection Agency. 1992. Batch-Type Procedures for Estimating Soil adsorption of Chemicals. EPA Report No. EPA/530/SW-87/006F. US Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio.

U.S. Environmental Protection Agency. 1995. In situ remediation technology status report: treatment walls. Technology Status Report, EPA542-K-94-004.

U.S. Environmental Protection Agency. 1996. Federal Register, 40CFR, Part 261, USEPA, Washington, DC.

U.S. Environmental Protection Agency. 1998. Permerable reactive barrier technologies for contaminant remediation. EPA/600/R-98/125. U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC.

Ure, A.M.; Berrow, M.L. Environmental Chemistry, Vol. 2. Chapter 3. Royal Society of Chemistry, London. 1982.

Vadivelan, V.; Kumar, K.V. 2005. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. J. Colloid Interface Sci., 286, 90 – 100.

Van Olphen, H. An Introduction to Clay Colloid Chemistry, 2nd ed., Wiley Interscience, New York. 1977.

Van Olphen, H. An Introduction to clay colloid chemistry. Wiley Interscience, New York. 1963

Vaughan Jr., R.L.; Reed, B.E. 2005. Modeling As(V) removal by a iron oxide impregnated activated carbon using the surface complexation approach. Water Res., 39, 1005 – 1014.

Vick, S.G. Planning, design and analysis of Tailings Dams. Wiley, New York. 1983.

Vickers, B. Laboratory work in soil mechanics. Second Edition. Granada Publishing, London. 1983.

Viraraghavan, T.; Kapoor, A. 1994. Adsorption of mercury from wastewater by bentonite. Appl. Clay Sci., 9, 31 – 49.

Vlahos, S.; Summers, K.J.; Bell, D.T.; Gilkes, R.J. 1989. Reducing phosphorous leaching from sandy soils with red mud bauxite processing residues. Aust. J. Soil Res., 27, 651 – 662.

Von Burg, R.; Greenwood, M.R. Mercury. En: Metals and their compounds in the environment. Occurrence, analysis and biological relevance. Merian, E. (ed.). VCH Publishers, Inc. New York. 1991.

Wang, C.; Juang, L.; Hsu, T.; Lee, C.; Lee, J.; Huang, F. 2004. Adsorption of basic dyes onto montmorillonite. J. Colloid Interface Sci., 273, 80 – 86.

Wang, J.S.; Huang, P.M.; Hammer, U.T.; Liaw, W.K. 1985. Influence of selected cation and anion species on the adsorption of mercury (II) by montmorillonite. Appl. Clay Sci., 1, 125 – 132.
Wang, J.S.; Huang, P.M.; Liaw, W.K.; Hammer, U.T. 1991. Kinetics of the desorption of mercury from selected freshwater sediments as influenced by chloride. Water Air Soil Pollut., 56, 533 – 542.
Wang, S.; Boyjoo, Y.; Choueib, A.; Zhu, Z.H. 2005. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. Water Res., 39, 129 – 138.
Wang, Z.; Ainsworth, C.C., Friedrich, D.M.; Gassman, P.L.; Joly, A.G. 2000. Kinetics and mechanism of surface reaction of salicylate on alumina in colloidal aqueous suspension. Geochim. Cosmochi. Acta, 64 7, 1159 – 1172.
Ward, S.C. 1983. Growth and fertilizer requirements of annual legumes on a sandy soil amended with fine residus from bauxite refining. Reclam. and Reveg. Res., 2, 177 – 190.
Wasay, S.A.; Haron, Md.J.; Uchiumi, A.; Tokunaga, S. 1996. Removal of arsenite and arsenate ions from aqueous solution by basis ytrium carbonate. Water Res., 10, 1143 – 1148.
Wauchope, R.D. 1975. Fixation of arsenical herbicides, phosphate and arsenate in alluvial soils. J. Environ. Qual., 4, 355 – 358.
Waychunas, G.A.; Rea, B.A.; Fuler, C.C.; Davis, J.A. 1993. Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. Geoch. Cosmoch. Acta., 57, 2251 – 2269.
Weaver, D.M.; Ritchie, G.S.P. 1987 The activeness of lime-based amendments and bauxite residues at removing phosphorous from piggery efluent. Environ. Poll., 46, 163 – 175.
Weber, T.W.; Chakarvorti, P.K. 1974. Pore and solid diffusion models for fixed – bed adsorbers. Am. Inst. Chem. Eng. J., 20, 228 – 237.
Weber, W.J.; Morris, S.C. 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng., 89, 31 – 60
West Australia Environmental Protection Authority. 2000. Widespread use of bauxite residue, peel Harvey Coastal Plain Catchment – Extension of approval time limit. Environmental Protection Authority Bulletin 982, Perth.
Westall, J.C. 1979. MICROOL. I. A chemical equilibrium program in basic. II. Computation of adsorption equilibria in Basic. Technical Report, Swiss Federal Institute of Technology, EAWAG, Dübendorf, Switzerland.
White, R.E. 1966. Studies of the phosphate potentials of soils. IV. The mechanisms of the "soil/solution" ratio effect. Aust. J. Soil Res., 4, 77 – 85.
Whittaker, C.W.; Armiger, W.H.; Chichilo, P.P.; Hoffman, W.M. 1955. Brown mud from the alumina industry as a soil liming material. Soil Science Society Proceedings, 288 – 292.
WHO/OMS. 2001. United Nations Synthesis Report on Arsenic in Drinking Water. Chapter 1. WHO/OMS. Geneve.
Wong, J.W.; Ho, G. 1992. Viable technique for direct revegetation of fine bauxite refining residue. Proc. of An Internacional Bauxita Tailings Workshop, 2 – 6 November, 1992. Perth, Western Australia.
Wong, J.W.; Ho, G.E. 1988. Neutralization and cation dissolution characteristics of bauxite refining residue. En: M.M. Varma and J.H. Johnson, Jr. (eds.). Hazardous and Industrial Waste Proc. of the 20th Mid-Atlantic Industrial Waste Conf. Howard Univ. Washington, D.C., 19 – 21 June 1988.

Wong, J.W.C.; Ho, G.E. 1994. Effectiveness of acidic industrial wastes for reclaiming fine bauxite refining residue red mud. Soil Sci., 158 2, 115 – 123.
Wong, J.W.C.; Ho, G.E. 1995. Cation exchange behavior of bauxite refining residues from Western Australia. J. Environ. Qual., 24, 461 – 466.
Wu, M.M. 1989. Dose-response relation between arsenic concentration in well water and mortality for cancers and cardiovascular diseases. American Journal of Epidemiology, 130, 1123-1132.
Xia, K.; Skyllberg, U.L.; Bleam, W.F.; Bloom, P.R.; Nacer, E.A.; Helmke, P.A. 1999. X-Ray absorption spectroscopic evidence for the complexation of Hg(II) by reduced sulfur in soil humic substances. Environ. Sci. Technol., 33, 257 – 261.
Xu, H.; Allard, B.; Grimvall, A. 1988. Influence of pH and organic substance on the adsorption of As(V) on geological materials. Water Air Soil Pollut., 40, 293 – 305.
Xu, R.; Li, C.; Ji, G. 2004. Effect of low-molecular-weight organic anions on electrokinetic properties of variable charge soils. J. Colloid Interface Sci., 277, 243 – 247.
Yardim, M.F.; Budinova, T.; Ekinci, E.; Petrov, N.; Razvigorova, M.; Minkova, V. 2003. Removal of mercury (II) from aqueous solution by activated carbon obtained from furfural. Chemosphere, 52, 835 – 841.
Yin, Y.; Allen, H.E.; Huang, C.P. 1997. Kinetics of mercury (II) adsorption and desorption on soil. Environ. Sci. Technol., 31, 496 – 503.
Yin, Y.; Allen, H.E.; Huang, C.P.; Sanders, P.F. 1997. Adsorption/desorption isotherms of Hg(II) by soil. Soil Sci., 162 1, 35 – 45.
Yin, Y.; Allen, H.E.; Li, Y.; Huang, C.P.; Sanders, P.F. 1996. Adsorption of mercury (II) by soil: Effects of pH, chloride and organic matter. J. Environ. Qual., 25, 837 – 844.
Yong, R.N.; Mohamed, A.M.O.; Warketin, B.P. Principles of contaminant transport in soils. Elsevier, Amsterdam. 1992.
Zámbó, J. 1991. Red mud handling, storage and utilization. Proceedings of INCAL'91. The Aluminium Association of India, Bangalore,163-176.
Zhang, F.S; Itoh, H. 2005. Iron oxide –loaded slag for arsenic removal from aqueous system. Chemosphere, 60, 319 – 325.
Zhang, P.C.; Sparks, D.L. 1989. Kinetics and mechanisms of molybdate adsorption/desorption at the goethite/water interface using pressure-jump relaxations. Soil Sci. Soc. Am. J., 53, 1028 – 1034.
Zimmie, T. F.; Doynow, J. S.; Wardell, J.T. 1981. Permeability testing of soils for hazardous waste disposal sites. Proc. of the Tenth International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering, vol. 2, Stockolm, Sweden, pp.403-406.
Zimmie, T.F.; La Plante, C. 1990. The effects of freeze/thaw cycles on the permeability of a fine-grained soil. Proc., 22nd Mid-Atlantic Ind. Waste Conf., Drexel Univ., Philadelphia.