



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Influencia de las propiedades hidrogeológicas y químicas del acuífero que subyace el Relleno Sanitario Navarro de la ciudad de Santiago de Cali, en la movilidad de metales pesados.

Martin Andrés Zapata Hoyos

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Departamento de Geociencias y Medio Ambiente
Medellín, Colombia.

2022

Influencia de las propiedades hidrogeológicas y químicas del acuífero que subyace el relleno sanitario Navarro de la ciudad de Santiago de Cali, en la movilidad de metales pesados.

Martin Andrés Zapata Hoyos

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería Recursos Hidráulicos

Director:

Ph.D. Ingeniería Ambiental Santiago Alonso Cardona Gallo.

Programa: Maestría en Ingeniería – Recursos Hidráulicos

Perfil: Investigación.

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas

Departamento de Geociencias y Medio Ambiente

Grupo de Investigación Posgrado en Aprovechamiento de Recursos Hidráulicos.

Medellín, Colombia.

2022

Dedicatoria

A María, Juana, Ligia, Nena y Sergio.

Declaración de obra original

Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.



Nombre Martín Andrés Zapata Hoyos

Fecha 1/05/2021

Agradecimientos

A El Ph.D en Ingeniería Ambiental. Santiago Alonso Cardona Gallo, profesor vinculado al Departamento de Geociencias y Medio Ambiente de la Facultad de Minas en la sede Medellín de la Universidad Nacional de Colombia, por su permanente apoyo y acompañamiento en este proceso.

A La Ph.D en Ciencias Naturales en el Área de Ciencias de la Tierra y Medio Ambiente, Sandra Johana Grajales Mesa.

A El Ph.D en Ciencias de la Tierra. Antonio Cardona Benavides, profesor vinculado a la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma San Luis Potosí – México, por su apoyo en el área de modelación hidroquímica de la investigación.

A la Corporación Autónoma Regional del Valle del Cauca C.V.C, por el suministro de gran parte de la información para la elaboración de esta investigación, en general por la ayuda suministrada por esta institución, en especial al ingeniero Ricardo Ortiz.

A Emsirva E.S.P, por el suministro de gran parte de la información para la elaboración del trabajo de investigación, por facilitar la movilidad y trabajo de campo en el sitio de estudio, en general por la ayuda suministrada por esta institución, en especial al ingeniero Jaime Artunduaga Valenciano.

A la Constructora Meléndez, por facilitar la movilidad en las campañas de trabajo de campo en predios de su propiedad, en especial al ingeniero Carlos Silva.

Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace el Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de los Metales Pesados

Resumen

Los lixiviados que se generan como subproducto de los procesos de descomposición y estabilización de los residuos sólidos urbanos confinados a la intemperie funcionan como medio de transporte de contaminantes hacia el suelo y las aguas subterráneas impactándolos de manera significativa. Los metales pesados, hacen parte de los cuatro principales grupos de contaminantes que contienen los lixiviados, presentan como mayor característica que generan un alto riesgo de afectación a la salud humana, los ecosistemas hacia los cuales son naturalmente transportados y los receptores finales, debido a su alta toxicidad. Generalmente las concentraciones de metales pesados en los lixiviados de sistemas de disposición final de residuos sólidos urbanos son relativamente bajas, van desde microgramos por litro ($\mu\text{g/L}$) hasta algunos miligramos por litro (mg/L), considerando que las condiciones ambientales naturales de estos sistemas no favorecen la solubilización de cantidades mayores, sin embargo, son contaminantes de gran impacto. La presente investigación parte de la hipótesis que, en medios acuosos, como una pluma de lixiviados en un acuífero, estos contaminantes especian de diferentes formas, cada una con patrones diferentes de transporte, biodisponibilidad y toxicidad, además, sujetas a experimentar diferentes mecanismos de inmovilización o retardo, tanto en la zona vadosa como en la saturada, evitando que sus formas más tóxicas migren y alcancen receptores finales. Estos mecanismos son de tipo físico, químico y biológico, su eficiencia como proceso depende de las condiciones hidrogeológicas, mineralógicas e hidrogeoquímicas del sistema acuífero. El presente trabajo de investigación se enfoca en corroborar la anterior hipótesis

en el estudio de caso del sistema acuífero contaminado que subyace el antiguo relleno sanitario Navarro de la ciudad de Santiago de Cali, Colombia, el cual en adelante se denominará DSFR Navarro.

Para alcanzar el objetivo de la investigación, se evaluaron las condiciones hidrogeológicas e hidrogeoquímicas del acuífero, además de la clasificación y características físicas y mineralógicas de su fase sólida y de la capa que lo suprayace. Se levantó y procesó información primaria y secundaria; se realizaron análisis de laboratorio de los parámetros más significativos para la evaluación y caracterización de la fase líquida del acuífero y del lixiviado; se realizaron isotermas de adsorción para evaluar el potencial de la fase sólida del acuífero y la capa de suelo que lo suprayace para adsorber cadmio (Cd) y plomo (Pb) que fueron los metales pesados seleccionados para acometer la fase experimental de la investigación. Se corrió la solución analítica en una y tres dimensiones de la ecuación que representa el transporte de especies metálicas disueltas para evaluar la variación espaciotemporal de los metales en la pluma contaminante. La hipótesis se corrobora a partir de los resultados obtenidos en la fase experimental y la solución analítica de la ecuación de transporte. Se elaboró el modelo conceptual del sistema contaminado y la descripción y análisis del desarrollo del sitio como sistema de disposición final de residuos sólidos urbanos y fuente de contaminación. Se encontró que las características físicas y mineralógicas del material granular del acuífero y la capa que suprayace, favorecen el fenómeno de inmovilización de los contaminantes en estudio.

Palabras clave: Disposición final de residuos, lixiviados de Rellenos Sanitarios, movilidad de metales pesados, acuífero, hidrogeología, hidrogeoquímica, modelo de transporte.

Influence of the Hydrogeological and Chemical Properties of the Aquifer that Underlies the Navarro Sanitary Landfill of the City of Santiago de Cali, on the Mobility of Heavy Metals.

Abstract

The leachate that comes from decomposition and stabilization of solid wastes at landfills represents a high risk of contamination to the environment as many contaminants are transported towards the soil and groundwater. Heavy metals are part of the main group of contaminants that are present in the leachate and due to their high toxicity, they represent a high risk to the human health and the ecosystems. General speaking, the concentrations of heavy metals at landfills are relatively low, ranging from some micrograms per liter ($\mu\text{g/L}$) to milligrams per liter (mg/L), nonetheless they represent a high risk of contamination to the environment. This research is based on the hypothesis that, contamination plume that is formed once the leachate reaches the aquifer is subject to different processes of transport, and bioavailability. In addition, heavy metals can be subject to different mechanisms of immobilization and retardation in both the saturated and unsaturated zone, preventing them from reaching final receptors. These mechanisms can be physical, chemical, and biological but in any case, the effectiveness of the process depends on the hydrogeological and hydrogeochemical conditions of the aquifer. This project, focus on demonstrate the influence of these mechanisms at the aquifer under the Navarro landfill located in Cali, Colombia.

To achieve the main goal of the project, different hydrogeological and hydrogeochemical conditions of the aquifer were evaluated. In addition, a classification of the mineralogical and physical properties of the solids of the aquifer was performed. Desk and field information were collected, and laboratory studies were run to identify the most important parameters of the groundwater and the leachate. Once the results were obtained, adsorption isotherms of Cadmium (Cd) and lead (Pb) were depicted to evaluate the retardation potential of the aquifer solids. Moreover, a 3-D analytical transport model was run to evaluate the spatial and temporal variation of heavy metals present at the contamination plume. Additionally, a conceptual site model was constructed to depict the

source-pathway-receptor of the contaminant. The hypothesis was demonstrated from the results of the tests performed and it can be concluded that the physical and mineralogical properties of the aquifer are key to the process of immobilization and retardation of heavy metals at the study site.

Keywords: Solid wastes final disposal, landfill leachate, heavy metals mobility, hydrogeology, hydrogeochemistry, transport model

Contenido

	<u>Pág.</u>
Introducción	1
Capítulo 1 Antecedentes y estado del arte	5
1.1 Generación de lixiviados y especiación de metales pesados en medios acuosos...	6
1.2 Variables y mecanismos que controlan el proceso de atenuación natural y movilización de metales pesados en suelos y acuíferos	7
1.3 Coeficiente de partición K_d e isothermas de adsorción	8
1.4 Propiedades hidrogeológicas que influyen en los patrones de migración y movilidad de los metales pesados en un sistema acuífero.....	9
1.5 Modelos y herramientas computacionales	9
1.6 Investigaciones del estudio de caso.....	11
1.7 Investigaciones realizadas a nivel nacional de adsorción de metales pesados	11
Capítulo 2 Planteamiento del problema de investigación	13
2.1 Objetivos.....	14
2.1.1 Objetivo general	14
2.1.2 Objetivos específicos.....	15
2.2 Hipótesis.....	15
2.3 Alcance.....	16
2.4 Justificación	16
2.5 Pregunta de investigación.....	17
Capítulo 3 Marco teórico	18
3.1 Solubilización de metales pesados en el SDFR	18
3.2 Concentraciones de metales pesados en los lixiviados de residuos sólidos urbanos	23
3.3 Procesos de influencia en la inmovilización de metales pesados en medios acuosos	23
3.3.1 Disolución y precipitación	24
3.3.2 Adsorción en la fase sólida del acuífero y en el material particulado y coloidal presente en la pluma contaminante	25
3.3.3 Complejación con la materia orgánica disuelta en el lixiviado	27
3.3.4 Bioadsorción en la membrana celular de los microorganismos.....	28
3.3.5 Bioacumulación al interior de las células de los microorganismos	28
3.3.6 Actividad microbiana.....	29
3.4 Especiación de los metales pesados en los lixiviados.....	29
3.5 Influencia de las condiciones de la fase líquida del acuífero en las reacciones de inmovilización de los metales pesados presentes en una pluma contaminante	31
3.5.1 pH.....	31

XIV Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.

3.5.2 Potencial redox.....	32
3.5.3 Fuerza iónica.....	32
3.6 Influencia de los aspectos hidrogeológicos e hidrodinámicos en los mecanismos de inmovilización de los metales pesados.....	33
3.7 Influencia de las características y propiedades de la fase sólida del acuífero y de la capa que lo suprayace en los mecanismos y reacciones de inmovilización de los metales pesados presentes en una pluma contaminante.....	34
3.8 Modelos usados para la evaluación del transporte metales pesados en acuíferos	36
3.9 Isotermas de adsorción, cinéticas y coeficiente de partición K_d	37
3.9.1 Isotermas de adsorción.....	37
3.9.2 Cinéticas de adsorción.....	40
3.9.3 Coeficiente de partición K_d	40
Capítulo 4 Metodología.....	41
4.1 Selección del sitio estudio de caso.....	41
4.2 Fase de recolección y procesamiento de la información.....	41
4.2.1 Obtención de la Información primaria.....	42
4.2.2 Obtención de la Información secundaria.....	42
4.2.3 Implementación del sistema de información geográfica.....	43
4.2.4 Información para la implementación del modelo topográfico.....	44
4.2.5 Identificación de las redes de pozos de monitoreo en el sistema acuífero en estudio.....	44
4.3 Metodología para el modelamiento de la especiación de los metales pesados.....	45
4.3.1 Caracterización de la fase líquida del sistema SDFR Navarro – acuífero y del lixiviado.....	46
4.3.2 Implementación del modelo de especiación de metales pesados y software utilizado.....	49
4.4 Metodología para la elaboración del modelo conceptual del sistema SDFR Navarro - acuífero contaminado.....	50
4.4.1 Identificación de la fuente de contaminación en el sistema de disposición final de residuos sólidos (SDFR) Navarro.....	51
4.4.2 Identificación de las condiciones hidrogeológicas que determinan la migración y el transporte de los metales pesados hacia el acuífero y hacia el río Cauca como receptores finales.....	51
4.4.3 Identificación de los receptores finales de los contaminantes generados en el SDFR Navarro.....	54
4.5 Metodología para el modelamiento del transporte de metales pesados en el sistema acuífero.....	54
4.5.1 Deducción de la ecuación que representa el transporte de especies metálicas en el sistema acuífero.....	54
4.5.2 Parámetros usados en la modelación.....	58
4.5.3 Metodología para el modelamiento de la ecuación de transporte en una y tres dimensiones.....	59
4.6 Obtención del parámetro K_d	62
4.6.1 Diseño estadístico.....	63
4.6.2 Determinación del punto de carga cero.....	64
4.6.3 Determinación de la cinética.....	65

4.6.4 Determinación de las isotermas de adsorción.....	65
4.7 Metodología para el análisis de los resultados obtenidos en la modelación para validar la hipótesis de retardo que experimenta los metales en la pluma contaminante del estudio de caso.....	66
Capítulo 5 Resultados y discusión.....	68
5.1 Características fisicoquímicas del lixiviado crudo y de la fase líquida del acuífero en la zona de estudio.....	68
5.1.1 Características fisicoquímicas del lixiviado crudo.....	68
5.1.2 Características fisicoquímicas de la fase líquida del acuífero en inmediaciones del SDFR Navarro.....	70
5.1.3 Características fisicoquímicas del acuífero en puntos no afectados por el SDFR Navarro.....	73
5.2 Concentraciones de metales pesados en el sistema SDFR Navarro – Acuífero....	75
5.2.1 Concentraciones de metales pesados en el lixiviado crudo.....	75
5.2.2 Concentraciones de metales pesados en el sistema acuífero contaminado....	80
5.3 Especiación de metales en el sistema acuífero.....	83
5.4 Modelo conceptual del SDFR Navarro.....	87
5.4.1 Desarrollo del Sistema de disposición final de residuos sólidos (SDFR) Navarro como fuente de contaminación.....	87
5.4.2 Identificación de las condiciones hidrogeológicas que influyen en la migración y transporte de los metales pesados hacia el acuífero y el río Cauca como receptores finales 94	
5.4.3 Receptores finales de los contaminantes del SDFR Navarro.....	125
5.5 Determinación de los coeficientes de partición (K_d).	128
5.5.1 Determinación del punto de carga cero.	128
5.5.3 Cinéticas.....	131
5.5.4 Isotermas.....	136
5.6 Análisis de resultados y discusión de los coeficientes K_d obtenidos.....	144
5.7 Resultados de la modelación matemática de la evolución espacio-temporal de los metales pesados en el sistema acuífero contaminando.....	153
Capítulo 6 Conclusiones y recomendaciones.....	173
6.1 Conclusiones.....	173
6.2 Recomendaciones e investigaciones futuras.....	177

Lista de figuras

	Pág.
Figura 2-1: Ubicación del SDRF Navarro respecto al acuífero del sur del Valle del Cauca, río Cauca, la planta de potabilización de Puerto Mallarino y la población que se abastece de esta.	14
Figura 3-1: Solubilidad de las formas aniónicas y catiónicas de los metales pesados en función del pH en medios acuosos.	19
Figura 3-2: Variación del CO ₂ , pH, DQO y Conductividad a lo largo de las diferentes etapas de descomposición y estabilización de los residuos sólidos confinados.....	22
Figura 3-3 Variación de la relación C/C ₀ en sentido longitudinal de flujo afectada por los mecanismos de advección, dispersión, adsorción, bioabsorción y bioadsorción.	34
Figura 4-1: Referenciación de los pozos que conforman la antigua y nueva red de monitoreo en la zona de estudio.....	43
Figura 4-2: Localización y distribución de pozos de la antigua red de monitoreo.....	45
Figura 4-3: Localización y distribución de pozos de la nueva red de monitoreo.....	46
Figura 4-4: Ubicación de los pozos de recolección y bombeo donde se tomaron las muestras para la caracterización de los lixiviados crudos.....	48
Figura 4-5: Localización de las perforaciones P1 y P2 gradiente arriba y abajo del SDRF Navarro respectivamente para toma de muestras para la clasificación de suelos y análisis mineralógico.....	52
Figura 4-6: Modelo conceptual de la solución analítica en una dimensión por el método de Ogata-Banks.	57
Figura 4-7: Modelo conceptual para la interpretación de la solución analítica de la ecuación de transporte de metales en tres dimensiones por el método de Doménico.	62
Figura 4-8: Diagrama de flujo para la obtención experimental de los coeficientes de partición K _d	63
Figura 5-1: Gradiente decreciente en los valores DQO en el pozo 44 entre 2004 y 202073	
Figura 5-2: Gradiente decreciente en el valor del pH para el pozo 44 entre 2004 y 202073	
Figura 5-3: Mapa de pH año 2000 en los pozos de la antigua red de monitoreo referenciados en la figura 4-2	76
Figura 5-4: Mapa de pH año 2003 en los pozos de la antigua red de monitoreo referenciados en la figura 4-2.	77
Figura 5-5: Mapa de pH año 2006 en los pozos de la antigua red de monitoreo referenciados en la figura 4-2.	77

Figura 5-6: Mapa de pH año 2009 en los pozos de la antigua red de monitoreo referenciados en la figura 4-2.	78
Figura 5-7: Mapa de temperatura año 2000 en los pozos de la antigua red de monitoreo referenciados en la figura 4-2.	78
Figura 5-8: Mapa de temperatura año 2009 en los pozos de la antigua red de monitoreo referenciados en la figura 4-2.	79
Figura 5-9: Variación temporal del Cr en el pozo 44 entre 2004 y 2020.	80
Figura 5-10: Cuadro comparativo especiación cadmio (Cd) en los pozos de la nueva red de monitoreo referenciados en la figura 4-3 - diciembre de 2020.	87
Figura 5-11: Localización general del área de estudio en el contexto nacional, departamental, regional y local.	88
Figura 5-12: Condiciones iniciales en las que se desarrolló el cerro Antiguo.	90
Figura 5-13: Conformación final de los Cerros Antiguo y Hospitalarios.	91
Figura 5-14: Vista general del SDFR Navarro para el año 1970.	92
Figura 5-15: Vista general del SDFR Navarro para el año 2001.	92
Figura 5-16: Vista general del SDFR Navarro para el año 2007.	93
Figura 5-17: Vista general del SDFR Navarro para el año 2017.	93
Figura 5-18: Vista general de la zona Nor-este del SDFR Navarro para el año 2017.	93
Figura 5-19: Vista general de la zona Nor-este del SDFR Navarro para el año 2017.	93
Figura 5-20: Principales unidades geológicas – geomorfológicas superficiales en la zona de estudio.	97
Figura 5-21: Modelo hidrogeológico conceptual regional del sistema acuífero del sur del departamento del Valle del Cauca.	99
Figura 5-22: Corte estratigráfico sector norte del SDFR Navarro correspondiente a los resultados del ensayo geofísico referenciado con la sección D-D' en sentido Sur-Norte de área de estudio. El ensayo posibilita conocer las unidades hidrogeológicas en inmediaciones del acuífero en el sentido de flujo hacia el río Cauca.	101
Figura 5-23: Columna estratigráfica pozo Vc 817.	103
Figura 5-24: Perfiles estratigráficos realizados con ensayos geofísicos ejecutado por INGEOMINAS en el sector norte del SDFR Navarro con la respectiva referenciación de los cortes.	104
Figura 5-25: Elementos de la hidrología superficial y del SDFR Navarro que forman parte del modelo conceptual del área de estudio.	105
Figura 5-26 Vista parcial del espejo de agua permanente que se genera en el paleocauce perimetral al SDFR Navarro.	106
Figura 5-27 Vista parcial del flujo de lixiviados en el paleocauce perimetral al SDFR Navarro.	106
Figura 5-28: Mapa de líneas de isopieza, dirección de flujo y gradiente hidráulico.	108
Figura 5-29: Mapa de líneas de isotransmisividad, los valores del parámetro aumentan en la medida que el flujo en el acuífero se acerca a su descarga en el río Cauca.	109
Figura 5-30: Estratigrafías perforaciones P1 y P2 propias de la investigación.	110
Figura 5-31: Estratigrafías de los pozos Vc pm 76 y 78 de la nueva red de monitoreo.	111
Figura 5-32: Distribución granulométrica para los estratos de la perforación 1 (P1).	113
Figura 5-33: Distribución granulométrica de los estratos de la perforación 2 (P2).	114

XVIII Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.

Figura 5-34: Distribución granulométrica del estrato 4.0 – 4.5 m de la perforación 2 (P2), correspondiente al material granular del acuífero	116
Figura 5-35: Difracción de rayos X para la muestra de arcilla.....	119
Figura 5-36: Difracción de rayos X para la muestra de capa granular del acuífero	119
Figura 5-37: Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	121
Figura 5-38: Microscopía electrónica de barrido (SEM) para la arcilla a profundidad 4.0 – 4.5 m, se identifican óxidos de Al, Fe y Ti.....	123
Figura 5-39: Microscopía electrónica de barrido (SEM) para la arena a profundidad 4.0 – 4.5 m, se identifican óxidos de Al y algunos grupos de arcillas.....	124
Figura 5-40: Microscopía electrónica de barrido (SEM). Los tamaños de las partículas de arena presentan similitud en su forma y son ligeramente superiores a los de la arcilla en muestras tomadas a profundidades 4.0 – 4.5 m en ambos materiales.	125
Figura 5-41: Modelo conceptual general del estudio de caso de contaminación.....	128
Figura 5-42: Punto de carga cero (pH PZC) para el material arcilloso que suprayace el acuífero.	129
Figura 5-43: Punto de carga cero (pH PZC) para el material granular del acuífero.....	130
Figura 5-44: Comparativo de los gráficos de los ensayos de punto de carga cero para ambos materiales respecto al pH de los lixiviados crudos y el pH en el acuífero.	130
Figura 5-45: Efecto del tiempo de contacto en la remoción de Cadmio (Cd) y Plomo (Pm) para el material arcilloso que suprayace el acuífero.	131
Figura 5-46: Cinética de pseudo-primer orden para la constante específica de velocidad de metales pesados en material arcilloso.	132
Figura 5-47: Cinética de pseudo-segundo orden para la constante específica de velocidad de metales pesados en el material arcilloso.	132
Figura 5-48: Efecto del tiempo de contacto en la remoción de Cadmio (Cd) y Plomo (Pm) para el material granular del acuífero.	134
Figura 5-49: Cinética de pseudo-primer orden para la constante específica de velocidad de metales pesados en el material granular del acuífero.....	134
Figura 5-50: Cinética de pseudo-segundo orden para la constante específica de velocidad de metales pesados en el material granular del acuífero.	135
Figura 5-51: Isotherma de adsorción del Cadmio (Cd) en el material arcilloso.	137
Figura 5-52: Isotherma de adsorción del Plomo (Pb) en el material arcilloso.....	139
Figura 5-53: Isotherma de adsorción del Cadmio (Cd) en el material granular del acuífero	140
Figura 5-54: Isotherma de adsorción del Plomo (Pb) en el material granular del acuífero	142
Figura 5-55: Sensibilidad en porcentaje de error respecto a la variación de los parámetros del modelo de transporte de metales pesados.	154
Figura 5-56: Normalización del porcentaje de error respecto a la variación de los parámetros del modelo de transporte de metales pesados.	155
Figura 5-57: Transporte advectivo con dispersión Cd y Pb en arena y arcilla.....	156

Figura 5-58: Transporte advectivo con dispersión, y retardo Cd con K_d de la arena.	156
Figura 5-59: Transporte advectivo con dispersión y retardo Cd con K_d de la arcilla.	157
Figura 5-60: Transporte advectivo con dispersión y retardo Pb con K_d de la arcilla	157
Figura 5-61: Transporte advectivo con dispersión y retardo Pb con K_d de la arena.	158
Figura 5-62: Pluma Pb en material arcilloso a los 10 años.	159
Figura 5-63: Pluma Pb en material arcilloso a los 30 años.	160
Figura 5-64: Perfil pluma Pb en material arcilloso eje Y para 10 años.	160
Figura 5-65: Perfil pluma Cd en material arcilloso eje X para 10 años.	160
Figura 5-66: Perfil pluma Pb en material arcilloso eje Y para 30 años.	160
Figura 5-67: Perfil pluma Cd en material arcilloso eje X para 30 años.	160
Figura 5-68: Pluma Pb en material arcilloso a los 50 años.	161
Figura 5-69: Pluma Pb en material granular a los 10 años.	161
Figura 5-70: Perfil pluma Pb en material arcilloso eje Y para 50 años.	161
Figura 5-71: Perfil pluma Cd en material arcilloso eje X para 50 años.	161
Figura 5-72: Perfil pluma Pb en material granular eje Y para 10 años.	162
Figura 5-73: Perfil pluma Pb en material granular eje X para 10 años.	162
Figura 5-74: Pluma Pb en material granular del acuífero a los 30 años.	162
Figura 5-75: Pluma Pb en material granular del acuífero a los 50 años.	162
Figura 5-76: Perfil pluma Pb en material granular eje Y para 30 años.	163
Figura 5-77: Perfil pluma Pb en material granular eje X para 30 años.	163
Figura 5-78: Perfil pluma Pb en material granular eje Y para 50 años.	163
Figura 5-79: Perfil pluma Pb en material granular en el sentido del eje X para 50 años.	163
Figura 5-80: Pluma Pb en material arcilloso a los 30 años para profundidad 10 m.	163
Figura 5-81: Pluma Pb en material arcillosos a los 30 años para profundidad de 20 m.	164
Figura 5-82: Pluma Pb en material arcillosos a los 30 años para profundidad de 30 m.	164
Figura 5-83: Pluma Pb en material arcillosos a los 30 años para profundidad de 40 m.	165
Figura 5-84: Vista en planta ubicación de los pozos 20 y 26 de donde se tomaron los reportes de plomo (Pb) y cadmio (Cd) respecto al río Cauca.	169
Figura 5-85: Vista en planta pluma contaminante para 10 años modelación Márquez.	171
Figura 5-86: Vista en sección pluma contaminante para 10 años modelación Márquez.	171
Figura 5-87: Vista en planta pluma contaminante para 25 años modelación Márquez.	171
Figura 5-88: Vista en sección pluma contaminante para 25 años modelación Márquez.	171
.....	171
Figura 5-89: Vista en planta pluma contaminante para 100 años modelación Márquez.	172
Figura 5-90: Vista en planta pluma contaminante para 100 años – plomo (Pb) en arcilla - solución analítica en tres dimensiones.	172

- XX Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.
-

Lista de tablas

Tabla 4-1: Parámetros generales usados en la modelación matemática de la ecuación de transporte de metales	59
Tabla 4-2: Parámetros del diseño de experimento	64
Tabla 5-1: Resultados de la caracterización de los lixiviados crudos en muestras tomadas en los pozos de recolección y bombeo de lixiviados referenciados en la figura 4-4 - diciembre de 2020.....	69
Tabla 5-2: Resultados de las caracterizaciones realizadas por EMSIRVA E.S.P – muestras tomadas en los pozos de la nueva red de monitoreo referenciados en la figura 4-3 - años 2019 y 2021.....	71
Tabla 5-3: Parámetros fisicoquímicos de la fase líquida del acuífero en puntos distantes del SDFR Navarro.....	75
Tabla 5-4: Concentraciones de metales pesados en el lixiviado crudo en muestras tomadas en los pozos de recolección y bombeo de lixiviados referenciados en la figura 4-4 - campaña propia en diciembre del 2020.....	79
Tabla 5-5: Concentraciones de metales pesados en caracterizaciones realizadas por EMSIRVA E.S.P – muestras tomadas en los pozos de a nueva red de monitoreo referenciados en la figura 4-3 – noviembre de 2019 y diciembre del 2020.....	81
Tabla 5-6: Concentraciones de Cr por encima de los límites de detección campañas de muestreo realizadas por la CVC – Muestras tomadas en los pozos de la antigua red de monitoreo referenciados en la figura 4-2 entre los años 1997 - 2019.....	82
Tabla 5-7: Concentraciones de cadmio (Cd) por encima de los límites de detección muestreos realizadas por la CVC - Muestras tomadas en los pozos de la antigua red de monitoreo entre los años 1997 - 2019.....	82
Tabla 5-8: Concentraciones de plomo (Pb) por encima de los límites de detección muestreos realizados por la CVC - Muestras tomadas en los pozos de la antigua red de monitoreo entre los años 1997 – 2019.....	83
Tabla 5-9: Potencial de oxido – reducción (ORP) – potencial de reducción (Eh) – pozos de la nueva red de monitoreo referenciado en la figura 4-3 - diciembre de 2020.....	85

Tabla 5-10: Características fisicoquímicas y parámetros para la modelación de la especiación- Caracterización EMSIRVA E.S.P en los pozos de la nueva red de monitoreo referenciados en la figura 4-3 – diciembre de 2020.	86
Tabla 5-11: Clasificación SUCS para los estratos de la perforación 1 P1.	113
Tabla 5-12: Clasificación SUCS para los estratos de la perforación 2 P2.	115
Tabla 5-13: Análisis de fluorescencia de rayos X para el suelo arcilloso	117
Tabla 5-14: Análisis de fluorescencia de rayos X para el suelo granular.	118
Tabla 5-15: Características física de las muestras de arcilla y arena.	120
Tabla 5-16: Parámetros de los modelos cinéticos para en Cd (II) y Pb (II) en el suelo arcilloso.	133
Tabla 5-17: Parámetros de los modelos cinéticos para en Cd (II) y Pb (II) en el suelo arena limosa.	135
Tabla 5-18: Capacidad de adsorción del Cadmio (Cd) en arcilla a diferentes concentraciones	137
Tabla 5-19: Parámetros de ajuste a los modelos de adsorción arcilla cadmio (Cd)	137
Tabla 5-20: Capacidad de adsorción del plomo (Pb) en arcilla a diferentes concentraciones.	138
Tabla 5-21: Parámetros de ajuste a los modelos de adsorción arcilla- plomo (Pb)	139
Tabla 5-22: Capacidad de adsorción del cadmio (Cd) en arena a diferentes concentraciones	140
Tabla 5-23: Parámetros de ajuste a los modelos de adsorción arena – cadmio (Cd)	141
Tabla 5-24: Capacidad de adsorción del Plomo (Pb) en arena a diferentes concentraciones	141
Tabla 5-25: Parámetros de ajuste a los modelos de adsorción arena-plomo.	142
Tabla 5-26: Cuadro resumen de los valores de Kd obtenidos en los ensayos isotermas para plomo (Pb) y cadmio (Cd) en los materiales adsorbentes en estudio a 25° C.	144
Tabla 5-27 Resultados de la modelación de la ecuación ADR en una dimensión por el método de Ogata – Banks para C/Co = 0,5. Tiempos en años.	158
Tabla 5-28. Cuadro resumen de los resultados de la modelación de la ecuación ADR en tres dimensiones por el método de Doménico – Concentraciones de cadmio (Cd) y plomo (Pb) para 10, 30 y 50 años a distancias de 100, 500 y 800 m.	168

Introducción

Los lixiviados y gases son los principales subproductos que se generan en un sistema de disposición final de residuos sólidos urbanos, siendo los primeros el foco de interés de este trabajo de investigación. La contaminación del suelo y los cuerpos de agua superficiales y subsuperficiales con lixiviados es la mayor problemática ambiental que se origina a partir de estos sistemas a nivel global [3]. Su dinámica de generación tanto en volumen como en características físicas y químicas está determinada básicamente por la naturaleza de los residuos sólidos y algunos factores ambientales como la precipitación y la temperatura a la que estén naturalmente expuestos una vez confinados a la intemperie [2]. Los metales pesados son uno de los principales grupos de contaminantes que contienen los lixiviados debido a su toxicidad. La generación, migración y biodisponibilidad son de las principales preocupaciones en los casos de contaminación de suelos, acuíferos y fuentes superficiales con lixiviados [37].

Son precisamente la gran cantidad de casos de contaminación alrededor del mundo los que han generado el interés y estimulado el estudio, la investigación y el desarrollo de herramientas para la evaluación, entendimiento y remediación de la afectación por lixiviados y metales pesados en suelos, fuentes superficiales y sistemas acuíferos. A través de un gran número de investigaciones realizadas alrededor del mundo [1] [2] [24] [45] y estudios de caso [5] [6] [18] [22] [23] [27] [46] [51] se ha demostrado que una vez los metales pesados en sus diferentes formas químicas alcanzan el acuífero y son transportados en la pluma contaminante, experimentan potencialmente una serie de reacciones y procesos de atenuación natural vía inmovilización, generando retardo en el transporte hacia los receptores finales. Los mecanismos de inmovilización pueden ser fisicoquímicos y/o biológicos, tales como precipitación, adsorción (en la fase sólida del acuífero, en los coloides y en material particulado del lixiviado), complejación con la materia orgánica disuelta del lixiviado (ej., ácidos húmicos), bioacumulación al interior de las

- 2 Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.
-

células de los microorganismos y actividad microbiana, siendo el principal mecanismo de inmovilización de estos contaminantes la adsorción a la fase sólida del acuífero [37]. Se entiende por atenuación natural el proceso por el cual las concentraciones de los metales pesados presentes en la pluma contaminante son reducidas a niveles de referencia que no causen riesgos significativos a la salud humana ni al ecosistema. Partiendo de la premisa que el principal proceso de inmovilización de especies metálicas disueltas en forma de iones libres es la adsorción, se define como alcance del presente trabajo de investigación, estudiar como las propiedades hidrogeológicas e hidrogeoquímicas del acuífero que subyace el antiguo relleno sanitario Navarro (SDFR Navarro) de la Ciudad de Santiago de Cali, infieren en la eficiencia del proceso de inmovilización de estos contaminantes vía adsorción a su fase sólida evitando que estos lleguen al río Cauca y posteriormente a la planta de potabilización de Puerto Mallarino, la cual se encuentra aguas debajo de la zona de descarga del acuífero en la zona impactada.

Para la realización de la investigación, se plantea el marco teórico, se planifica y desarrolla el plan de actividades de campo para la recolección de información primaria, se recolecta la información secundaria, además, se toman las muestras y se realizan los respectivos análisis de laboratorio (agua, suelos, mineralogía). El análisis integral de la anterior información apoyada por la modelación matemática posibilitará determinar si estos contaminantes están llegando al río Cauca o no. La investigación posibilita profundizar en el conocimiento de los procesos de contaminación de acuíferos con lixiviados y metales pesados, además, comprender los patrones de migración y los diferentes mecanismos que determinan su movilidad. El aporte que presenta la investigación en el área de contaminación con metales pesados en suelos y acuíferos se centra en el entendimiento y determinación de los principales factores que afectan el transporte de estos contaminantes en medios porosos saturados y no saturados. El documento de investigación se estructura de la siguiente manera:

En el capítulo 1 se presentan los antecedentes y el estado del arte en el área del tema de investigación, éste se estructura a partir de la revisión bibliográfica realizada en siete subtemas: generación y especiación de lixiviados, variables y mecanismos de atenuación natural e inmovilización de metales pesados en suelos y acuíferos, coeficiente de partición

K_d e isothermas de adsorción, propiedades hidrogeológicas que influyen en los patrones de migración y movilidad de los metales pesados en un sistema acuífero, modelos y herramientas computacionales para la evaluación del transporte de especies metálicas en acuíferos, investigaciones realizadas referentes al estudio de caso y estado del arte e investigaciones realizadas a nivel nacional. En el capítulo 2 se plantea la pregunta de investigación, detallando la problemática que la motiva, y se listan el objetivo general y los específicos. Igualmente, se plantea la hipótesis sobre la cual se basa el trabajo de investigación y se define el alcance de esta. El capítulo 3 presenta el marco teórico, en el que se describen los procesos de interés para el desarrollo de la investigación, adicionalmente, se explican los principales mecanismos de atenuación natural e inmovilización de estos contaminantes en una pluma de lixiviados. Hacen parte de este capítulo, además, la descripción de los principios básicos de los modelos de flujo y transporte y de la especiación de metales pesados en una pluma contaminante.

En el capítulo 4 se describe la metodología y alcance de la investigación, incluyendo, la elaboración del modelo conceptual del estudio de caso. Además, la metodología para determinar la especiación de los metales pesados, los coeficientes de partición de la fase sólida del acuífero y la capa que lo suprayace, finalmente la metodología para la modelación para la evaluación de la evolución espaciotemporal de sus concentraciones de los metales pesados en el área de estudio. En el capítulo 5 se presentan los resultados de la modelación de especiación de los metales pesados en el acuífero y el modelo conceptual del caso de contaminación. Se presentan los resultados de los ensayos de punto de carga cero, cinéticas, isothermas de adsorción y coeficientes de partición K_d tanto para el material de la fase sólida del acuífero como de la capa que lo suprayace. Se realiza el análisis de resultados y la discusión de estos a la luz de las condiciones propias del estudio de caso, el marco teórico y los resultados obtenidos en algunas de las referencias bibliográficas consultadas en la investigación. En este capítulo se presenta además los resultados de la modelación mediante la solución analítica en una y tres dimensiones de la ecuación de transporte deducida en términos del coeficiente K_d y el coeficiente de retardo R . Se presentan además el análisis y discusión de los resultados obtenidos con la modelación en función de las condiciones generales del sitio. En el capítulo 6 se consignan las conclusiones a las que se llega una vez culminado el proceso de investigación, así como las recomendaciones para profundizar tanto en el entendimiento del estudio de caso como en el área del conocimiento de contaminación de suelos y acuíferos con metales pesados

- 4 Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.
-

y lixiviados. Se presenta en forma de anexos información que hace parte integral y de soporte relevante de la investigación.

Capítulo 1 Antecedentes y estado del arte

La contaminación de suelos, aguas superficiales y subterráneas con metales pesados presentes en los lixiviados provenientes de sistemas de disposición final de residuos sólidos urbanos – en adelante SDFR - ha sido una problemática global, debido a que en todas las regiones del mundo se han presentado graves errores en la proyección, selección de sitios, diseño, construcción y operación de estos sistemas, generando graves casos de contaminación y afectación ambiental. Por su alto nivel de toxicidad, la contaminación con metales pesados ha sido objeto de múltiples investigaciones y estudios a nivel mundial. Lo anterior se ve reflejado a lo largo de la revisión bibliográfica, en la que se ha encontrado un importante volumen de material científico direccionado al estudio del comportamiento de los metales pesados en suelos y medios acuosos (naturales y contaminados) y a la evaluación del riesgo de eventos y casos de contaminación con este tipo de contaminante en función de las condiciones geológicas, morfológicas, hidrológicas e hidrogeológicas [18], en diferentes regiones del mundo [5] [18] [22] [27] [38] y [46]; a nivel nacional, igualmente se han realizado investigaciones importantes [5] [6] [51] [52]. A partir de su toxicidad y los graves daños que potencialmente los metales pesados pueden generar en los seres vivos y el ecosistema [32], el comportamiento de este grupo de contaminantes en una pluma de lixiviados ha sido ampliamente investigado y documentado por Christensen [1] [2] [7] y otros autores [4] [8] [14] [18] obteniendo de sus investigaciones importantes conclusiones, entre ellas, el alto potencial de ser inmovilizados tanto en la masa de residuos sólidos, como a lo largo de la pluma contaminante en donde las características hidrogeológicas e hidrogeoquímicas del acuífero juegan un papel importante en la eficiencia de dicho proceso; es sobre esta hipótesis que parte el presente trabajo de investigación de estudio de caso, con la cual se busca demostrar y comprender si el río Cauca como el receptor final de la descarga del acuífero en el área de estudio es impactado o no con estos contaminantes. A continuación, se presenta el estado del arte en siete aspectos de relevancia para el desarrollo de la investigación.

1.1 Generación de lixiviados y especiación de metales pesados en medios acuosos

En materia de generación y caracterización de lixiviados, se han realizado importantes investigaciones, las cuales definen la generación de lixiviados como un proceso de descomposición natural de desechos sólidos confinados a la intemperie, cuyas principales variables son la humedad del medio, la de los residuos y la temperatura ambiente. Se definen además los factores que afectan las características cualitativas y cuantitativas de los lixiviados. La referencia [3] realiza una importante clasificación de los grupos contaminantes presentes en los lixiviados, entre la que aparecen los metales pesados como uno de éstos. Las referencias [1] [2] [3] [7] presentan como investigador principal a T. H Christensen, de la Universidad Técnica de Dinamarca, quien ha realizado importantes aportes al estado del arte en el entendimiento del comportamiento hidrobioquímico e hidrogeoquímico de los lixiviados en una pluma contaminante, evolución de las características de los lixiviados en el tiempo, especiación entre otros. La especiación de los metales pesados es muy relevante en la comprensión de los mecanismos de transporte, toxicidad, atenuación natural y evaluación del impacto ambiental de estos contaminantes [2] [7] [28] [34] [44] [53], evidenciando que en la actualidad hay claridad acerca de la determinación de la especiación física y química de este tipo de contaminantes tanto en lixiviados como en medios acuosos naturales. Existe una importante variedad de herramientas computacionales que ayudan a la determinación de la especiación de los metales en función de las condiciones hidrogeoquímicas del medio, sin embargo; por otro lado, las técnicas analíticas in situ y de laboratorio para la determinación de la especiación, parece tener dificultades desde los puntos de vista de disponibilidad de equipos y las condiciones reales en campo. En la actualidad, las investigaciones en esta área están enfocadas a desarrollar técnicas analíticas para facilitar la determinación de las diferentes formas en que especian los metales tanto in situ como laboratorio. Existe claridad acerca de la importancia de la especiación en el impacto de los metales pesados en cuerpos de agua, así como las formas más tóxicas en que estos se presentan [7] [44].

1.2 Variables y mecanismos que controlan el proceso de atenuación natural y movilización de metales pesados en suelos y acuíferos

A partir de la revisión bibliográfica realizada, se evidencia que la investigación en el área de contaminación de lixiviados y metales pesados continúa, tanto en estudios de caso como en investigaciones a profundidad de los diferentes fenómenos, procesos y reacciones que influyen su movilidad en suelos y acuíferos. En términos generales, la movilidad de los metales pesados en medios acuosos está principalmente determinada por mecanismos como disolución- precipitación, adsorción (en el la fase sólida del acuífero, en los coloides y en el material particulado del lixiviado), complejación con la materia orgánica disuelta del lixiviado (ej., ácidos húmicos), bioadsorción en la membrana celular de los microorganismos, bioacumulación al interior de las células de los microorganismos y actividad microbiana (ej. bacterias reductoras de sulfato que producen H_2S) [37], siendo, de acuerdo con [24], la adsorción el proceso fisicoquímico más relevante. Se ha comprobado a través de varios estudios que las variables más importantes son la composición física y mineralógica del suelo y parámetros químicos tales como pH, potencial de oxido-reducción y presencia de coloides y especies químicas de origen orgánico e inorgánico en ambos medios. Dos tesis de doctorado [35] y [66] demuestran a través de modelación geoquímica y ensayos de laboratorio, como el pH y la presencia de algunas especies disueltas en el medio acuoso determinan la eficiencia del mecanismo de adsorción de metales pesados de un suelo.

La solubilidad como parte esencial de la génesis de metales pesados en los lixiviados se trata en las referencias [36] y [37], referencias en las que se demuestra como el parámetro más determinante en este proceso es el pH; el cual además, resulta ser el parámetro más relevante en los mecanismos movilidad de los metales pesados, fenómeno ampliamente tratado a lo largo de la referencia [31], encontrado que, a pH ácido la movilidad es mayor y los valores básicos tienden a estimular los mecanismos de retardo como la adsorción y precipitación. Las condiciones de oxidoreducción, otro importante parámetro en la movilidad de los metales pesados [31], [38], [39] [25] y [67], encontrando que, para condiciones reductoras en la pluma contaminante, los compuestos que donan electrones son más comunes que los que aceptan, incrementando las condiciones de movilidad de los metales. La materia orgánica en sus diferentes formas (coloidal y disuelta) de alta presencia en la pluma contaminante de lixiviados, cumple una importante función en los

- 8 Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.
-

mecanismos de inmovilización y retardo de especies metálicas disueltas debido a la formación de complejos de mayor tamaño molecular que facilitan su inmovilización [38], [45], [53] y [50].

1.3 Coeficiente de partición K_d e isothermas de adsorción

El coeficiente de partición K_d , es uno de los componentes más importantes de la presente investigación tanto en la fase experimental como en la modelación matemática; con su determinación en laboratorio, es posible conocer el potencial de la fase sólida del acuífero y de la capa que lo suprayace para inmovilizar especies metálicas disueltas presentes en la pluma de lixiviados, e incorporar esta capacidad, en el coeficiente de retardo en la ecuación de transporte [21]. La EPA (Environmental Protection Agency de EE.UU) publica un completo documento técnico en el que se realiza la descripción de todos los aspectos inherentes al coeficiente de partición K_d como métodos de medición y su aplicación en los modelos de transporte [17]. La aplicación de las isothermas en el estudio de adsorción de metales en suelos y acuíferos presenta en la actualidad un importante nivel de desarrollo en términos de su aplicabilidad en cada caso de contaminación, la información que puede inferirse de estas y el tratamiento matemático para la obtención de los valores de K_d [16] [53]. En ensayos de adsorción de metales pesados en suelos, existen dos importantes conceptos que son el orden de selectividad (la afinidad que existe entre suelo y contaminante) [63] [72] y la competencia entre especies iónicas presentes en las soluciones por el uso de espacios disponibles para ser adsorbidas [73]. Para la selección de los parámetros óptimos con los que se realizaron los ensayos de isothermas y posterior obtención de los coeficientes de partición K_d de la presente investigación, se revisaron en 19 investigaciones parámetros tales como tipo de suelo, metales evaluados, concentraciones iniciales de metales en solución, tiempos de contacto, rangos de pH, temperatura, cantidad de absorbente, volumen de las soluciones, cantidad de adsorbato y tipo de solución; estos datos se organizaron en un cuadro resumen el cual fue la base para seleccionar las condiciones de los ensayos de la investigación ver anexo F.

1.4 Propiedades hidrogeológicas que influyen en los patrones de migración y movilidad de los metales pesados en un sistema acuífero

Diferentes investigaciones han demostrado que las condiciones geológicas, hidrológicas, geomorfológicas e hidrogeológicas son de gran relevancia para la comprensión de los patrones de migración y movilización de metales pesados en suelos y acuíferos, así como, la estructura de la fase sólida, heterogeneidad, porosidad y granulometría de las capas permeables e impermeables de los sistemas acuíferos [23] [5]. Además, que, las características geoquímicas y mineralógicas de los suelos contaminados determinan la eficiencia de las reacciones de adsorción en los procesos de inmovilización de metales pesados [24], [26] y [68]. Para el estudio de caso en el que se realiza la presente investigación, se desarrolló en [5] el modelo de flujo para el acuífero contaminado, en este trabajo, se muestra como las condiciones, hidrológicas, geológicas e hidrogeológicas inciden en los patrones de flujo y transporte de contaminantes.

1.5 Modelos y herramientas computacionales

Para la evaluación del potencial de riesgo que generan los metales pesados en un caso de contaminación de suelos y acuíferos la modelación matemática cumple un importante papel en la determinación de la variación espaciotemporal de estos contaminantes. A nivel global se han desarrollado las herramientas computacionales y los modelos matemáticos para la evaluación de la evolución espaciotemporal en eventos de contaminación con metales pesados provenientes de sistemas de disposición final de residuos sólidos urbanos (SDFR). Estas herramientas están direccionadas, además a facilitar la evaluación y comprensión de los mecanismos de transporte, migración y atenuación de los metales pesados [15]. Los modelos y herramientas computacionales disponibles en la actualidad para la evaluación del riesgo y gestión de casos de contaminación por lixiviado y/o metales pesados varían en su grado de complejidad y precisión, esta última, determinada por la cantidad y calidad de datos, además de los parámetros con los que estos son programados [15]. Los procesos de contaminación son evaluados a través de modelos, los cuales, varían desde aquellos que evalúan la especiación y las reacciones químicas, hidroquímicas y geoquímicas de los metales en la pluma contaminante por sí solas (modelos estáticos), hasta aquellos que solucionan de manera conjunta los componentes de flujo y transporte (reacciones geoquímicas que permiten la inmovilización de los metales), llamados modelos

- 10 Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.
-

acoplados [13] [15]. Los modelos acoplados cuentan con una variedad de herramientas y enfoques, las cuales van desde la solución analítica en una, dos y tres dimensiones hasta completos modelos numéricos. Los códigos basados en la solución analítica presentan la ventaja de requerir un menor volumen de información, pero presentan la limitante de asumir algunas condiciones en el sistema acuífero que pueden derivar en la reducción del nivel de precisión de los resultados de la modelación, es por esto por lo que las modelaciones obtenidas con esta herramienta son catalogadas como preliminares [15]. Los códigos basados en soluciones numéricas permiten realizar modelaciones multiespecie con varios procesos fisicoquímicos y microbiológicos, y un nivel de discretización de la malla de modelación del sistema acuífero que posibilita evaluar la heterogeneidad del sistema con un alto nivel de precisión. Las herramientas computacionales para la solución de los modelos estáticos pueden ser de dominio público como PHREEQC y sus variables, el cual fue usado en la presente investigación para la modelación de la especiación de los metales pesados en el sistema acuífero; estas herramientas han sido usadas en investigaciones en estudios de caso de contaminación con metales pesados, obteniendo como resultados el comportamiento químico y geoquímico de estos en el medio y el detalle de las reacciones que potencialmente se dan en el medio acuoso en evaluación [18] [35]. Para la solución de modelos acoplados se cuenta igualmente con disponibilidad de herramientas computacionales de dominio público y comercial, siendo el más importante y potente el MODFLOW, el cual ha sido aplicado para la evaluación y diagnóstico de procesos de contaminación por lixiviados y otros contaminantes [5] [22] [46] [49], obteniendo como resultado la pluma contaminante claramente definida en el dominio de la modelación para los contaminantes evaluados. La modelación realizada en la presente investigación se ejecutó mediante la solución analítica en una y tres dimensiones usando software educacional cuyo marco teórico, instrucciones y fundamentos de uso y funcionamiento se encuentran en [54] [55] [56] [57]. Se podría concluir que a nivel global se cuenta con las herramientas y modelos matemáticos y material científico para avanzar en el entendimiento e investigación del comportamiento de los metales pesados en plumas contaminantes de lixiviados.

1.6 Investigaciones del estudio de caso

Se han realizado dos investigaciones en diferentes periodos (1996 y 2011), “Efecto del Basurero de Navarro sobre las Aguas Subterráneas en Cali, Colombia” [6] y “Análisis del Funcionamiento del Sistema Hídrico Subterráneo en el Área del Antiguo Relleno Sanitario de Navarro (Santiago de Cali, Colombia) [5]. La investigación [6] está enfocada al entendimiento del proceso de contaminación del sistema acuífero y del comportamiento de los patrones de migración del lixiviado generado en el SDFR Navarro, mediante la aplicación de métodos geofísicos e hidroquímicos, ya que, para la época no se contaba con las herramientas, redes de pozos de monitoreo, ni con los pozos de recolección y evacuación de lixiviados que existen en la actualidad, sin embargo, era más apreciable el impacto de la masa de residuos sólidos sobre el acuífero y el entorno, y era posible observar el flujo de lixiviados y los puntos de su acumulación y estancamiento en el entorno del SDFR Navarro; los principales aportes mostrados por el autor de esta investigación son el entendimiento de las condiciones del SDFR Navarro en el año 1996, la descripción del marco geológico e hidrogeológico y funcionamiento del sistema acuífero, teniendo como principales herramientas una serie importante de sondeos eléctricos verticales a profundidades de 15 y 30 m y mediciones de conductividad eléctrica en varios puntos del sistema, además de información secundaria disponible para la época. La investigación [5], por su parte, presenta igualmente como objetivo principal el entendimiento del funcionamiento del sistema acuífero y de su proceso de contaminación; cuenta con un volumen mayor de información, ya que, por el nivel de impacto, la autoridad ambiental CVC y otras entidades como INGEOMINAS desarrollaron estudios y monitoreos entre los años 1997 y 2007. Adicionalmente, la investigación involucra el uso del MODFLOW para calibrar y validar el modelo de flujo y transporte del sistema acuífero contaminado.

1.7 Investigaciones realizadas a nivel nacional de adsorción de metales pesados

Las afectaciones por metales pesados presentes en lixiviados provenientes de SDFR han estimulado e impulsado la investigación de métodos de tratamiento de metales pesados provenientes de lixiviados con materiales viables desde los puntos de vista técnico y económico como es el caso de “Modelo de sorción para la remoción de plomo y cobre de lixiviados de rellenos sanitarios” [52]. La investigación tiene un enfoque diferente en términos de materiales sobre los que se evalúa el potencial de adsorción, sin embargo, se

- 12 Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.
-

convierte en una importante guía en técnicas de laboratorio para los ensayos de isotermas de adsorción de metales pesados presentes en lixiviados.

Capítulo 2 Planteamiento del problema de investigación

La contaminación de aguas subterráneas con lixiviados y metales pesados generados en sistemas de disposición final de residuos sólidos urbanos ha sido una seria problemática en la mayoría de las regiones del mundo [5] [6] [14] [18] [22] [23] [25] [28]. El lixiviado es el subproducto más contaminante de los sistemas de disposición final de residuos sólidos urbanos, y una de fuentes de contaminación de suelos y aguas subterráneas más impactantes [32] debido a que contienen altas cargas de materia orgánica, componentes orgánicos específicos, componentes inorgánicos y metales pesados [3], estos últimos altamente tóxicos [3], incluso a bajas concentraciones generan graves daños a la salud humana y a los ecosistemas [32]. El desarrollo de la presente investigación tiene como objetivo evaluar si las condiciones hidrogeológicas e hidrogeoquímicas del área de estudio atenúan los metales pesados que se originan en el SDFR Navarro, el cual por su ubicación genera un potencial riesgo de contaminación tanto al acuífero del Sur del Valle del Cauca como el río Cauca en el área de estudio, limitando el aprovechamiento de estas dos fuentes, ambas de vital importancia para el desarrollo de la ciudad de Cali, tanto para abastecimiento a la población como para uso agroindustrial e industrial. En la figura 1 se presenta el SDFR Navarro, la planta de potabilización de Puerto Mallarino y la población que esta abastece.

- 14 Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.

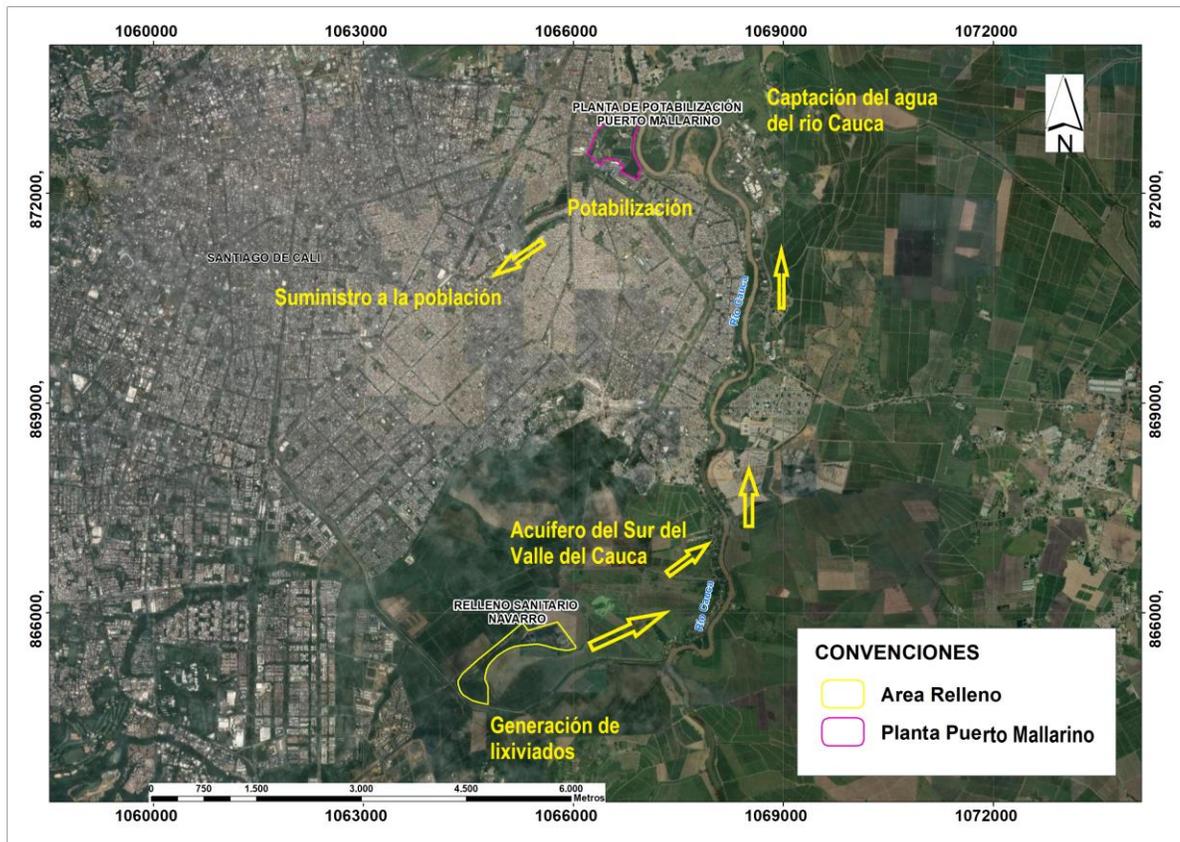


Figura 2-1: Ubicación del SDFR Navarro respecto al acuífero del sur del Valle del Cauca, río Cauca, la planta de potabilización de Puerto Mallarino y la población que se abastece de esta.

Fuente: Adaptado de [31]

2.1 Objetivos

2.1.1 Objetivo general

Investigar las propiedades hidrogeológicas y químicas del acuífero que subyace el Relleno Sanitario Navarro que afectan la movilidad de los metales pesados presentes en la pluma de lixiviados que se generan en dicho sistema de disposición final de residuos sólidos municipales.

2.1.2 Objetivos específicos

Comprender la especiación de los metales pesados presentes en la pluma contaminante de los lixiviados provenientes del Relleno Sanitario Navarro, identificando y realizando el análisis de las principales variables físicas y químicas que influyen en dicho proceso.

Construir un modelo conceptual con las propiedades hidrogeológicas del acuífero que subyace el Relleno Sanitario Navarro, y las reacciones químicas que afectan la movilidad y retardo de los metales pesados.

Modelar la ecuación de advección – dispersión – reacción para evaluar la variación espaciotemporal de los metales pesados en el acuífero que subyace el relleno sanitario Navarro.

Realizar el análisis de los resultados obtenidos con la solución analítica y compararlos con los resultados de los análisis de laboratorio en algunos de los pozos de monitoreo, para validar la hipótesis de retardo que experimentan los metales en la pluma contaminante del estudio de caso.

2.2 Hipótesis

Las condiciones hidrogeológicas, geoquímicas e hidroquímicas de un sistema acuífero tienen incidencia directa en los patrones, procesos y reacciones de inmovilización, atenuación natural y retardo de los metales pesados contenidos en la pluma contaminante de lixiviados provenientes de un SDFR. Los materiales de la fase sólida del acuífero y la capa que lo suprayace presentan un potencial intrínseco para adsorber e inmovilizar especies metálicas por procesos físicos, químicos y biológicos. Además, las características hidroquímicas de la fase líquida del acuífero como pH, fuerza iónica y condiciones de oxido-reducción cumplen un importante papel en las reacciones heterogéneas y los procesos que permiten la inmovilización de estos contaminantes.

2.3 Alcance

El trabajo de investigación presenta como alcance aplicar una metodología que posibilite la sustentación y verificación cualitativa y cuantitativa de la hipótesis que los metales pesados presentes en la pluma contaminante de lixiviados que se genera en el SDFR Navarro están sujetos mecanismos de atenuación natural e inmovilización debido a las condiciones hidrogeológicas e hidrogeoquímicas del área que este impacta. Como primer paso, se deben comprender los mecanismos y variables que influyen en dichos procesos, a partir de dicha comprensión, se programa una fase de trabajo de campo y recolección de información primaria y secundaria que permite conocer las condiciones hidrogeológicas e hidrogeoquímicas del área de estudio. La toma de muestras y posterior evaluación en laboratorio de las fases líquida y sólida del sistema acuífero, posibilitan el conocimiento de las características físicas, químicas y mineralógicas de ambas fases. Posteriormente, se procede a ejecutar una fase experimental en laboratorio, la cual consiste en realizar los análisis fisicoquímicos de los lixiviados y de la fase líquida del acuífero, así como los análisis mineralógicos y de clasificación de la fase sólida de este. Como componente fundamental de la fase experimental, está la determinación del parámetro K_d mediante ensayos de punto de carga cero, cinéticas e isotermas de adsorción, complementado con el procesamiento de la información y elaboración de gráficas. El coeficiente de partición K_d , se incorpora a la ecuación de transporte junto con los parámetros hidrodinámicos y velocidades del sistema acuífero obtenidos del modelo de flujo desarrollado en [5]. Se corre dicha ecuación mediante la solución analítica en una y tres dimensiones para obtener de manera gráfica la variación espaciotemporal de las concentraciones de metales pesados, permitiendo verificar si los metales pesados han alcanzado el río Cauca.

2.4 Justificación

La ubicación del SDFR Navarro respecto al río Cauca y a la planta de potabilización de Puerto Mallarino genera el interrogante si los metales pesados transportados en la pluma de lixiviados producidos en esta gran masa de residuos sólidos afectan estos dos receptores potenciales, de ser así, se estaría ocasionando una amenaza a la salud humana y al ecosistema del área. La investigación, mediante sus componentes y etapas de

desarrollo posibilita responder al interrogante, evaluar el riesgo a través de la determinación de la variación espaciotemporal de las concentraciones de estos contaminantes para medir si alcanza el río Cauca como receptor final, y de ser así, analizar si los valores están por encima de los límites de la norma de agua potable, esto si se tiene en cuenta que la planta de potabilización de Puerto Mallarino abastece el 40% de la población de la ciudad de Cali.

2.5 Pregunta de investigación

El trabajo de investigación se enfoca en responder mediante un proceso de revisión bibliográfica, investigaciones en campo, recolección y análisis de información primaria y secundaria, análisis de laboratorio de aguas, suelos y mineralogía, complementado con modelación matemática, la siguiente pregunta:

¿Cuál es el potencial de inmovilización que presentan los metales pesados presentes en la pluma contaminante de los lixiviados generados en el SDFR Navarro, en función de las características hidrogeológicas e hidrogeoquímicas del sistema acuífero que lo subyace?

Capítulo 3 Marco teórico

En el presente capítulo se realiza la descripción de los principales procesos y variables que se relacionan para comprender el objeto y la hipótesis sobre la cual parte la presente investigación. En la primera parte del capítulo se describen los procesos de generación de lixiviados y solubilización de metales pesados presentes en una masa de residuos sólidos urbanos confinada y expuesta a la intemperie, y su relación con las diferentes etapas de su descomposición y estabilización; además, la descripción de sus principales características fisicoquímicas y las concentraciones típicas de los metales en los lixiviados. Posteriormente, se describen los procesos fisicoquímicos y microbiológicos de influencia en el fenómeno de inmovilización de los metales pesados presentes en los lixiviados que son transportados en la pluma contaminante. Se definen las principales características de la fase líquida (hidroquímicas) y sólida del acuífero que influyen en los procesos de inmovilización de los contaminantes en estudio. Adicionalmente, se describen la influencia de los aspectos hidrológicos e hidrodinámicos de un acuífero en los procesos de transporte y las diferentes herramientas que existen para su modelación. Finalmente, se realiza la descripción del coeficiente de partición K_d y las isothermas de adsorción, y el papel que desempeñan en la modelación del transporte de los metales pesados en un acuífero.

3.1 Solubilización de metales pesados en el SDFR

El presente trabajo de investigación parte de la premisa que las concentraciones y características de los metales pesados presentes en el lixiviado provienen de sistemas de disposición final de residuos sólidos urbanos SDFR; esta aclaración es muy importante realizarla debido a que, para un sistema de residuos sólidos diferente, las concentraciones

y los patrones de especiación y movilización de estos contaminantes pueden ser muy distintas. En medios acuosos (incluidos los lixiviados que circulan en la masa de residuos sólidos y en la pluma contaminante), los metales pesados se encuentran en forma iónica, ligandos o complejos [45]; en este tipo de medios las formas catiónicas de los metales pesados tienden a desadsorberse o disolverse en la medida en que el pH decrece [31]. En la medida en que el pH se incrementa, los metales en forma catiónica tienden a adsorberse o precipitar [31], este último fenómeno sucede hasta cierto límite después del cual, éstos son solubilizados de nuevo [31]. En la figura 3-1 se observa el proceso de solubilización de las especies aniónicas y catiónicas de los metales en función del pH; en términos generales el pH es la principal variable que determina la solubilidad de los metales pesados presentes en la masa de residuos sólidos [31]. En la ecuación 3-1 se presentan las expresiones para la disolución de la forma libre de cadmio (Cd) desde el carbonato de cadmio (Cd) y en la 3-2 se presenta para el sulfuro de cadmio (Cd), dos importantes ejemplos de las reacciones de solubilización para este metal en medios acuosos [74].

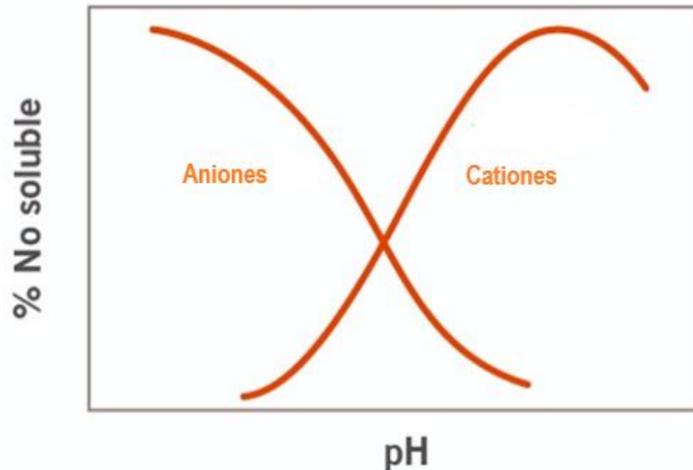


Figura 3-1: Solubilidad de las formas aniónicas y catiónicas de los metales pesados en función del pH en medios acuosos.

Fuente: Adaptado de [31]

Según [1] [2], el lixiviado puede ser descrito como una solución acuosa de los componentes de los residuos. A continuación, se describen algunos de los componentes de los cuatro principales grupos contaminantes presentes en los lixiviados: Materia orgánica disuelta, expresada como demanda química de oxígeno DQO o expresada como carbono orgánico total COT, incluyendo CH₄, ácidos grasos volátiles (AGV) (en particular en la fase ácida de la estabilización de residuos) [2]. Macro componentes inorgánicos tales como: Ca, Mg, Na, K, NH₄⁺, Cl, SO₄²⁺ y HCO₃⁻ [2]. Metales pesados: Cd, Cr, Cu, Pb, Ni y Zn [2]. Componentes orgánicos xenobióticos (XOCS) derivados de productos de uso doméstico o industrial, con un rango variable de concentraciones en los lixiviados, usualmente menor de 1 mg/L [2].

A continuación, se describen las etapas de descomposición y estabilización de los residuos sólidos en un sistema de disposición final, y sus implicaciones en la dinámica de solubilización, especiación, movilidad y transporte de los metales pesados. La lixiviación de los diferentes componentes presentes en los residuos sólidos a la intemperie se lleva a cabo de manera espontánea mediante la descomposición, estabilización y transformación de la masa confinada a través de procesos físicos, químicos y biológicos [37]. La humedad propia de la descomposición y la que logra percolarse del exterior básicamente por la precipitación y aportes de aguas subterráneas [1] juegan un papel determinante, pues su incremento no sólo estimula la actividad microbiana dentro de la masa de residuos sólidos confinada, sino que además cumple la función de medio de transporte de contaminantes producto de la descomposición de los residuos, por lo que es considerada el principal medio de migración de los metales [14]. La lixiviación está directamente determinada por las características de los residuos sólidos y algunos factores climáticos, principalmente la precipitación y temperatura [8] [37]. Estos dos factores, a su vez, influyen en los patrones de movilidad de los metales pesados, tanto en la masa de residuos sólidos como en el acuífero y la capa de suelo que lo suprayace. Los volúmenes de lixiviados que se generan al interior de la masa de residuos sólidos a la intemperie son función directa de la precipitación y temperatura, tanto desde el punto de vista de balance hidrológico como de eficiencia de los procesos fisicoquímicos y microbiológicos que los generan. En términos de balance hidrológico, la temperatura cumple una función importante en la cantidad de humedad que se pierde de la masa de residuos sólidos a través de la evapotranspiración; en términos de eficiencia en los procesos de estabilización de los residuos y generación

de lixiviados, su función es igualmente determinante, en virtud de que a mayor temperatura mayor eficiencia de estos, mayor volumen de lixiviados y mejores las condiciones de movilidad de los metales pesados. La precipitación influye directamente en la movilidad de los metales pesados desde dos puntos de vista, en la eficiencia del proceso de generación de los lixiviados, debido a que la humedad estimula la actividad microbiológica, y en el volumen de generación, el incremento de los índices de precipitación aumenta los volúmenes de lixiviados estimulando el transporte de los contaminantes disueltos y en forma de partículas en la masa de residuos sólidos. El aumento del caudal de lixiviados como pluma contaminante, igualmente determina los patrones de transporte en el acuífero y en la capa que lo suprayace. La precipitación además eleva el nivel freático en el acuífero, modificando los parámetros hidrodinámicos y su capacidad de transporte. En el proceso de generación de lixiviados se originan una variedad de contaminantes de origen orgánico e inorgánico, entre ellos los metales pesados [8] [37], estos migran hacia el suelo y posteriormente hacia el acuífero en donde ayudados por los mecanismos de advección y dispersión inician el recorrido a lo largo de sus líneas de flujo [9], produciendo la pluma contaminante. La primera fase de descomposición de los residuos sólidos es de tipo aerobio, de muy corta duración [14], e esta etapa las poblaciones de microorganismos crecen a un nivel que permite la descomposición y estabilización de los residuos [14], además de propiciarse una elevación de la temperatura, se generan algunos subproductos tales como dióxido de carbono (CO_2), agua (H_2O), nitritos (NO_2) y nitratos (NO_3) y sulfatos [14]; al final de esta fase aparecen concentraciones significativas de demanda química de oxígeno (DQO) y de ácidos orgánicos volátiles (AOV) [14].

Mientras el oxígeno disponible se va agotando, organismos facultativos y anaeróbicos empiezan a predominar, continuando en forma más lenta con la descomposición de los residuos, proceso que se da en condiciones anaerobias [14]. Parte de los residuos se hidroliza y al reaccionar con el agua pueden formar productos solubles [14]. Como subproductos típicos de esta fase, se originan ácidos orgánicos volátiles (AOV), nitrógeno (N_2), dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) y en mucho menor proporción ácido sulfhídrico (H_2S), por lo que esta etapa es comúnmente denominada acidogénesis [14]. Los niveles de ácidos grasos volátiles (AGV) que alcanza el medio en esta etapa conducen al decrecimiento del pH en el sistema, estimulando la solubilidad de metales pesados [14]. Durante la segunda etapa de descomposición anaeróbica, también llamada metanogénesis, los ácidos orgánicos son consumidos por las bacterias metanogénicas, generando principalmente metano (CH_4) y

dióxido de carbono (CO_2) [14], estos microorganismos son estrictamente anaeróbicos. En esta etapa el pH se incrementa en la medida en que el NH_3 neutraliza los iones H^+ hasta estabilizarse [14]. El pH es mantenido en un rango neutro por los bicarbonatos (HCO_3^+), esto favorece el continuo crecimiento de las bacterias metanogénicas. En esta etapa la presencia de sulfuros e hidróxidos (OH^-) favorecen la precipitación de los metales pesados presentes en los lixiviados [14]. En la figura 3-2 se observa la variación del CO_2 , el pH, la DQO y la conductividad en las diferentes etapas de descomposición y estabilización de la masa de residuos sólidos a la intemperie.

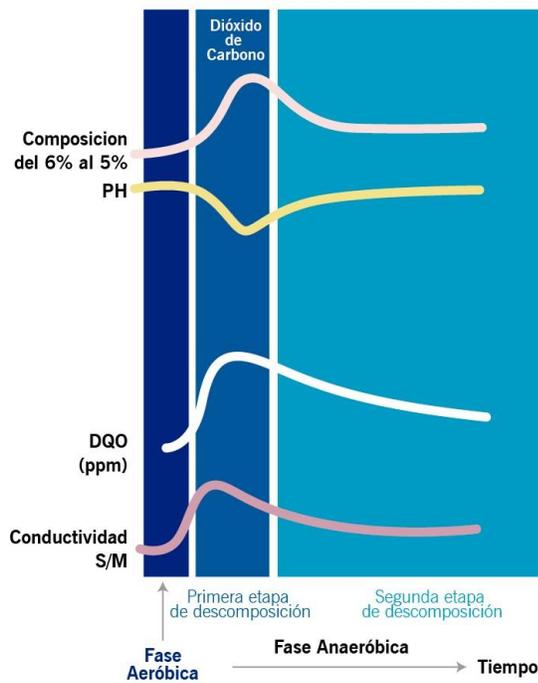


Figura 3-2: Variación del CO_2 , pH, DQO y Conductividad a lo largo de las diferentes etapas de descomposición y estabilización de los residuos sólidos confinados. Fuente: Adaptado de [40].

3.2 Concentraciones de metales pesados en los lixiviados de residuos sólidos urbanos

El conocimiento de las concentraciones típicas de los metales pesados en los lixiviados es de gran importancia en el desarrollo de la presente investigación; considerando que el principal mecanismo de inmovilización de estos contaminantes en la pluma contaminante es la adsorción [34], la eficiencia de este proceso fisicoquímico está determinada, entre otros factores, por la naturaleza y la concentración relativa de cada metal en el sistema acuífero contaminado [31]. Según [1], en una masa de residuos sólidos urbanos promedio, logra lixiviarse únicamente el 0,02% de los metales pesados que llegan a disposición final. Aunque la fracción de metales pesados que logra lixiviarse de la masa de residuos sólidos depende de una serie de aspectos ambientales y técnicos, inherentes al diseño y operación del sistema de disposición final, como la altura de columna y la edad de la masa de residuos sólidos [8], en general, las concentraciones de metales pesados en lixiviados de este tipo de sistemas son bajas [1] [2], de hecho, se les denomina trazas. De acuerdo con [2] en estudio realizado en 92 sitios de disposición final abandonados en Alemania, revelaron que las concentraciones para Cadmio (Cd) y Plomo (Pb) del 78% y 75% respectivamente de las muestras tomadas gradiente abajo del sistema de disposición final de residuos sólidos, reportaron concentraciones por debajo de los límites de detección (Cd: 1 µg/L, Pb: 10 µg/L); solo el 3% de las muestras estuvieron por encima de los límites establecidos por normatividad en Alemania para agua de consumo humano (Cd: 5 µg/L, Pb: 50 µg/L). En el estudio de caso seleccionado para el desarrollo de la presente investigación, de 1.092 muestras tomadas entre los años 1997 y 2020, el 95,2 % de los valores se reportan por debajo de los límites de detección.

3.3 Procesos de influencia en la inmovilización de metales pesados en medios acuosos

Las forma en que se presentan los metales pesados en medios acuosos, está determinada por procesos de complejación, bióticos y de sorción [42]. Los procesos de movilización-inmovilización de metales pesados en medios acuosos está principalmente determinados por mecanismos como: (1) Disolución - precipitación, (2) adsorción (en el la fase sólida del acuífero, en los coloides y en el material particulado del lixiviado), (3) complejación con la materia orgánica disuelta del lixiviado (ej., ácidos húmicos), (4) bioadsorción en la membrana celular de los microorganismos, (5) bioacumulación al interior de las células de

- 24 Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.
-

los microorganismos y (6) actividad microbiana (ej. bacterias reductoras de sulfato que producen H₂S) [37]. Como puede observarse, estos procesos no solo son de naturaleza fisicoquímica sino también mediados por microorganismo, aspecto que ser favorecido por la gran cantidad de colonias de microorganismos presentes en los lixiviados. A continuación, se realiza una breve descripción de estos seis (6) procesos.

3.3.1 Disolución y precipitación

La solubilidad de los metales está directamente determinada por el pH del medio tal cual se explica en el literal 3.1. Las especies catiónicas disueltas de los metales pueden reaccionar con aniones para formar precipitados [64]. Cuando la especie sólida del metal se forma relativamente rápido, y es muy insoluble, el metal puede ser inmovilizado de manera irreversible [64]. Los límites de solubilidad para cada especie dependen a su vez de factores tales como especies iónicas presentes y sus concentraciones, temperatura, pH, potencial redox (Eh), concentración de sustancias disueltas y solventes de éstas, siendo las más importantes el pH y el Eh, en virtud de que el pH del sistema controla las reacciones ácido base [4]. La capacidad de disolución de una especie metálica sólida está dada por su constante de solubilidad K_{so}, ecuación (3-3) un valor alto de ésta, indica alta solubilidad de la especie [64].

$$K_{so} = [C^{U+}_{(aq)}]^m [L^{-}_{(aq)}]^n \quad (3-3)$$

La ecuación (3-4) describe la reacción genérica de disolución de una especie metálica sólida denotada como:



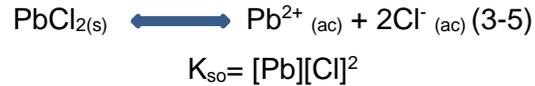
Donde:

C_mL_{n(s)} = especie metálica sólida genérica

C^{U+} = la especie catiónica disuelta en medio acuoso (aq)

nL⁻_(aq) = la especie aniónica

Un importante ejemplo de reacción de solubilización de metales pesados en medios acuosos es:



La precipitación involucra un cambio de fase en el cual las especies químicas del lixiviado que se encuentran disueltas son cristalizadas y removidas (vía sedimentación o filtración en la fase sólida del acuífero) de la solución, debido a que su concentración excede su límite de solubilidad [4]. Las superficies minerales son las más propensas a generar reacciones de precipitación [64], algunas veces la actividad biológica entra a formar parte de estas reacciones [64]. Un importante ejemplo de inmovilización de metales pesados por este tipo de mecanismo es la del cadmio (Cd) por precipitación de sulfuros sólidos [64]. Los carbonatos, hidróxidos y sulfuros son los aniones naturales más frecuentes que precipitan con especies disueltas de metales, el pH afecta de manera importante este tipo de reacciones siendo más eficientes a valores altos [64]. Para crear las condiciones para la precipitación del $\text{CdS}_{(s)}$, en la reacción (3-6) tiene que haber presencia de sulfuros, lo cual ocurre por la reducción de sulfatos mediada por microorganismos [64].



3.3.2 Adsorción en la fase sólida del acuífero y en el material particulado y coloidal presente en la pluma contaminante

Las reacciones de sorción concentran las especies metálicas disueltas sobre la superficie de la fase sólida del sistema acuífero, provocando su inmovilización [64]; para este tipo de contaminantes, en un sistema acuífero pueden darse dos tipos de reacciones de sorción: adsorción y absorción [64]. La adsorción ocurre cuando las especies metálicas disueltas generan enlaces químicos con los grupos funcionales (que están cargados eléctricamente) en la superficie más externa de los componentes de la fase sólida y los materiales orgánicos (coloides y partículas) presentes en el acuífero [64]. La adsorción es rápidamente reversible, esto significa que las especies metálicas adsorbidas pueden rápidamente redisolverse, fenómeno llamada desorción [64]. En el proceso de absorción, por el contrario, las especies metálicas disueltas ingresan a la estructura tridimensional de los componentes de la fase sólida del acuífero [64], haciendo más difícil que estos

contaminantes se redisuelvan en el medio acuoso [64]. De acuerdo con [64], desde el punto de vista ambiental los procesos de absorción son preferibles debido a que los contaminantes absorbidos presentan menor tendencia a desabsorberse [64]. De acuerdo con [69] la adsorción de metales a superficies minerales arcillosas puede ser expresada mediante la siguiente expresión:



Donde:

$M_{(aq)}$ = representa la forma soluble del metal o adsorbato.

S = representa un sitio sobre la superficie del adsorbente

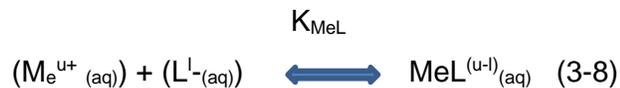
S – M = representa la forma adsorbida del metal.

En plumas contaminantes de lixiviados provenientes de SDFR se han encontrado los metales pesados asociados a partículas y coloides (de origen natural y propios de la descomposición de los residuos sólidos presentes en los lixiviados) de varios tamaños, teniendo este fenómeno gran influencia en su especiación, movilidad y toxicidad [50]. Este tipo de asociaciones tiene un importante rol en la evaluación de la movilidad de los metales pesados en la pluma contaminante [50]. Dependiendo de las características tanto de los lixiviados como del acuífero, las asociaciones pueden ocurrir con diferentes tipos de partículas como formas químicas discretas (precipitados) absorbidos dentro de superficies sólidas, óxidos, hidróxidos y sustancias orgánicas o como intermediarios (coprecipitados) [44], también pueden ser carbonatos o arcillas [50]. El principal proceso fisicoquímico de inmovilización de metales pesados presentes en una pluma contaminante es la adsorción desde la fase líquida que contiene las especies metálicas disueltas a la fase sólida del acuífero, pues las formas catiónicas de los metales son inmovilizadas tanto por mecanismos de atracción electrostática como por procesos de sorción a través de complejación de superficie [21][43]. Las reacciones de adsorción que ocurren en el interfaz sólido – líquido son el mecanismo que controla el transporte de las especies disueltas de metales pesados en la pluma contaminante [43]. Adsorción es el proceso de adhesión de las moléculas sobre la superficie de cada partícula de la fase sólida del acuífero [4], este mecanismo presenta un efecto sobre las concentraciones de sólidos disueltos totales de

los lixiviados, incluyendo los metales pesados. Los componentes de la fase sólida del acuífero que controlan la adsorción son los minerales arcillosos, la materia orgánica y óxidos e hidróxidos de Fe, Mn y Al [31]. La adsorción está limitada por la capacidad de la superficie del suelo, una vez la superficie de las partículas de suelo está saturada no pueden retener más contaminantes, por el contrario, el material ya adsorbido por la partícula es posteriormente desadsorbido y queda libre de nuevo en el medio [4], proceso llamado desorción.

3.3.3 Complejación con la materia orgánica disuelta en el lixiviado

Las especies metálicas catiónicas disueltas ($M_e^{u+}_{(aq)}$) pueden reaccionar con aniones llamados ligandos ($L^{-l}_{(aq)}$) para formar complejos en la forma $MeL^{(u-l)}_{(aq)}$ [64], proceso que se representa mediante la siguiente reacción:



El subíndice (aq) resalta que en la reacción todas las especies son disueltas [64]. El grado de formación de complejos está determinado por la constante de estabilidad de equilibrio K_{MeL} y las concentraciones de ligandos y especies metálicas disueltas [64]. Los ligandos pueden ser de origen orgánico e inorgánico [64]. Entre los ligandos inorgánicos más importantes en aguas subterráneas están SO_4^{2-} , S^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- y OH^- . Los ligandos orgánicos incluyen ácidos húmicos y fúlvicos, ácidos de bajo peso molecular (citrato, oxalato y acetato), proteínas y diferentes productos químicos de origen antrópico, todos ellos potencialmente presentes en los lixiviados [64]. La disponibilidad carbono orgánico disuelto (COD) en los lixiviados genera un alto potencial de formación de complejos, y se convierte en un importante mecanismo de inmovilización de los metales pesados [2]. Desde el punto de vista ambiental este fenómeno es de gran importancia debido a que previene la presencia y determina la movilidad (aumenta o decrece) y biodisponibilidad de los metales en forma de iones libres que son altamente tóxicos [45].

3.3.4 Bioadsorción en la membrana celular de los microorganismos

Las bacterias desempeñan un importante papel en el ciclo biogeoquímico de los metales en el ambiente, su capacidad y mecanismos para transformar metales tóxicos son de gran importancia en los procesos de remediación de sitios contaminados [61]. La bioadsorción de iones metálicos se da en la capa más externa de los microorganismos y es el primer paso en la interacción entre los metales y los componentes de la membrana celular [61]; este proceso se convierte en una forma de inmovilizar estos contaminantes [61]. Este mecanismo de adsorción se da por fuerzas electroestáticas o de Van der Waals y puede retener iones metálicos a través de enlaces con grupos funcionales de biomoléculas [61]. Carboxilo y fosforilo situados en la membrana celular son los principales grupos funcionales en la inmovilización de metales pesados y contribuyen a la adsorción de varios iones metálicos como son Cd (II), Cu (II), Pb (II), Zn (II), y Al (II) [61]; se suman a los anteriores, los grupos amina e hidroxilo los cuales igualmente contribuyen a la asimilación de metales catiónicos en la pared celular [61]. Adicional a la adsorción física, los procesos de intercambio iónico y complejación son dos importantes mecanismos de bioadsorción de metales [61].

3.3.5 Bioacumulación al interior de las células de los microorganismos

La asimilación biológica es un mecanismo mediante el cual los microorganismos absorben, rompen moléculas o retienen contaminantes presentes en los lixiviados, por lo que también se convierte en un potencial mecanismo de atenuación natural [4]. Su eficiencia depende en gran medida de la relación microorganismo – suelo [4], es decir de la cantidad de colonias de microorganismos que contenga la fase sólida del sistema acuífero contaminado [4]. La acción de los microorganismos desempeña un importante rol en las reacciones iónicas, es así como trazas de metales pesados son incorporadas dentro de la membrana celular y su movilidad es controlada por las células o su membrana celular [4]. La bioacumulación intracelular o absorción es el transporte de metales a través de la pared y la membrana celular y la subsecuente retención de estos contaminantes [62] evitando que lleguen al interior de la célula en donde pueden generar daños significativos a las enzimas

funcionales [61]. Dado que requiere energía para el mecanismo de transporte, la bioacumulación es un proceso que depende del metabolismo de la célula [62].

3.3.6 Actividad microbiana

Los microorganismos generan importantes cambios en la química de un acuífero [64], su tamaño, adaptabilidad y la diversidad de sus requerimientos nutricionales los habilita para catalizar un amplio rango de reacciones de atenuación natural [64]. Cambios químicos mediados por microorganismos pueden directa o indirectamente reducir las concentraciones de contaminantes [64], estos usan enzimas para acelerar las tasas de ciertas reacciones químicas [64]. Las reacciones más importantes mediadas por microorganismos son las de oxidación y reducción [64] en las que se transfieren electrones de una molécula a otra, permitiendo alterar el estado químico de las especies metálicas presentes en los lixiviados, derivando algunas veces en su inmovilización o en cambios en su potencial tóxico [64]. En la literatura pueden encontrarse varias formas en que a través de procesos biológicos pueden transformar las formas en que se presentan los metales pesados, un importante ejemplo se basa en algunas bacterias que pueden reducir el Cr (VI) en forma de cromato (CrO_4^{2-}) a Cr (III) y dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) que es menos tóxico y puede ser inmovilizado vía precipitación a valores de pH por encima de 5 [63]. Esta conversión puede realizarse además indirectamente por la producción microbiológica de Fe (II) sulfuros otros componentes que reducen el cromo [63].

3.4 Especiación de los metales pesados en los lixiviados

Los metales pesados en los lixiviados no se presentan en una única forma química, lo hacen en una variedad de asociaciones fisicoquímicas llamadas especies [44], las cuales, presentan diferentes patrones de movilidad y biodisponibilidad [44]. En el ámbito de los metales pesados en este tipo de sistemas acuosos, el concepto de especiación química puede tener dos significados; el primero corresponde al análisis de las especies típicas como formas iónicas libres, formación de complejo, adsorbidas, precipitadas y/o coprecipitadas [44]; el segundo corresponde a la partición de los metales en estas formas y su transformación en los sistemas ambientales [44], ambos conceptos aplicables a el trabajo de investigación. La especiación se ha convertido en un intento de integrar los aspectos químicos (movilidad y reactividad) y biológicos del transporte (absorción y la

acumulación) [44]. Es por esto que realizar evaluaciones del comportamiento de los metales en términos de movilidad o de afectación biológica basados en concentraciones totales no es técnicamente la forma más correcta de realizarlo [44]. Existe evidencia que en sistemas naturales o contaminados el comportamiento geoquímico (movilidad y reactividad) y biológico (biodisponibilidad y toxicidad) de los metales pesados están controlados por las formas químicas particulares o sus asociaciones (complejos), mas no por las concentraciones totales [44].

En el contexto de lixiviados provenientes de residuos sólidos municipales, la especiación es la forma en que un metal hace presencia en un sistema, esto es, la manera en que se fracciona [7]. El fraccionamiento físico de un metal puede manifestarse como coloide, partícula o como ion disuelto [7]. Las formas disueltas incluyen iones libres hidratados o no hidratados (M^{n+}) al igual que complejos disueltos orgánicos e inorgánicos [44]. Metales coloidalmente ligados están principalmente asociados a oxihidroxidos amorfos de Fe y Mn [44]. Las especies de metales particulados pueden ocurrir como formas químicas discretas (precipitados) absorbidos dentro de superficies sólidas óxidos, hidróxidos y sustancias orgánicas, o como intermediarios (coprecipitados) [44]. El fraccionamiento químico puede manifestarse como complejo orgánico, complejo inorgánico o iones libres [7]. La importancia de la especiación en los modelos de transporte radica en que es una herramienta que permite conocer exactamente la forma iónica en que el metal se encuentra presente en el sistema acuífero contaminado [2] y determinar la manera en que la movilidad del metal puede ser afectada de acuerdo con las diferentes formas en que este hace presencia en el medio, como es el caso de las formas particuladas, las cuales tienden a tener menor movilidad que las formas coloidales y disueltas [34]. Varios estudios del potencial de inmovilización de los metales pesados en el lixiviados han sido fundamentados en modelos de especiación [37]. En medio acuoso los metales pesados pueden existir como iones metálicos libres, complejos orgánicos, complejos inorgánicos, además, es posible que estén asociados a partículas coloidales [7]. Las concentraciones reportadas de metales pesados en las plumas de lixiviados se refieren usualmente a metales totales disueltos (TDM); en los valores reportados están además incluidas las formas debidas al fraccionamiento físico (forma particulada, coloidal o disuelta) y las debidas al fraccionamiento químico de cada metal (en forma de complejos orgánicos,

inorgánicos o iones metálicos libres) [7]; la forma en que se da la especiación depende en parte de la naturaleza de cada metal, y en parte, de algunos parámetros químicos tales como pH, condiciones redox, concentraciones de aniones y cationes primarios y el tipo y proporción de materia orgánica y coloidal [7].

3.5 Influencia de las condiciones de la fase líquida del acuífero en las reacciones de inmovilización de los metales pesados presentes en una pluma contaminante

Los procesos de movilización de los metales están además fuertemente determinados por las condiciones químicas de la fase líquida en el sistema acuífero, tanto en su estado natural como contaminado [4]. En la medida que el agua circula por el acuífero, adquiere las propiedades químicas intrínsecas de éste a través de reacciones geoquímicas heterogéneas [31]. Esta huella química es el resultado de la actividad biológica, la interacción agua – sólido, el intercambio agua - aire, y el transporte advectivo y dispersivo [31]. Considerando que los procesos naturales dependen en gran medida del clima, la litología y el relieve, la composición química del agua varía en el espacio [31], generando cambios en tres de los principales parámetros que influyen en la movilidad de los metales pesados como son el pH, el potencial redox Eh y la fuerza iónica [7]. A continuación, se describen los parámetros que afectan la movilidad de las especies metálicas disueltas en el acuífero.

3.5.1 pH

El pH es la principal variable que controla el transporte de metales pesados en una pluma contaminante. A valores neutro (7) y relativas bajas concentraciones de carbono orgánico disuelto (COD), se generan en la pluma contaminante condiciones que estimulan la inmovilización de los metales pesados debido a la formación de complejos cuya estructura molecular es de tamaño considerable facilitando la retención en la pluma contaminante [7]. En el acuífero las especies catiónicas de los metales tiende a desadsorberse en la medida en que el pH decrece; cuando este parámetro se incrementa estas tienden a adsorberse y experimentar procesos de precipitación. El medio se torna alcalino en la medida en que se presenta una alta saturación de iones catiónicos, presencia de CaCO_3 y elementos relacionados como CaO y Ca(OH)_2 .

3.5.2 Potencial redox

El potencial redox (Eh) está directamente relacionado con la concentración de O₂ disuelto en la fase líquida del acuífero [7]. Varias de las formas de metales catiónicas polivalentes son más solubles y por lo tanto con más movilidad que sus formas oxidadas [7]. El potencial redox cambia las valencias de las especies metálicas en medio acuoso [65]. Bajo condiciones de oxidación y ligeramente de reducción, la solubilidad de las especies catiónicas de los metales decrece debido a la precipitación de óxidos, hidróxidos o carbonatos a un pH neutro o ligeramente alcalino [65], mientras que bajando el potencial redox se tiene un efecto de incremento de la solubilidad de las especies catiónicas de los metales [65]. Bajos potenciales de óxido reducción (de baja a ninguna disponibilidad de oxígeno disuelto OD donde las especies que donan electrones son más comunes que las que aceptan) se incrementa la solubilidad de varios metales [67]. Altos potenciales de óxido reducción (condiciones oxidantes, altos niveles de oxígeno, donde las especies que aceptan electrones son más comunes que las que donan) decrece la solubilidad de varios metales [67].

3.5.3 Fuerza iónica

La fuerza iónica en medio acuoso está determinada por la concentración de todos los iones presentes [66]. La capacidad de adsorción de la fase sólida del acuífero está altamente influenciada por la presencia de otras especies iónicas [66]. La presencia de cationes y aniones mayores en la fase líquida afectan la adsorción de las formas iónicas de los metales pesados [66], es así como en la medida en que se incrementa la fuerza iónica en la fase acuosa del acuífero, decrece la capacidad de adsorción de estos contaminantes en la fase sólida [66]. En algunos estudios se observó que la adsorción de Cadmio (Cd) y Cobre (Cu) fueron reducidas por la competencia de iones Ca⁺ [66], al igual que la adsorción de Cu y Zn decrece con el incremento de iones de Ca⁺ y Mg⁺ [66], considerados cationes mayores. La reducción en la capacidad de adsorción es atribuida al incremento de la competencia por los sitios de intercambio iónico, fenómeno que se ha observado a mayor escala a pH bajo [66], sin embargo, el efecto en la adsorción con la presencia de cationes Ca⁺ y Na⁺ fue despreciable a pH 7,4. Es importante anotar que algunos cationes acidifican

el medio, siendo los de mayor potencial de acidificación H^+ y Al^{3+} [7] en la medida en que se incrementa la fuerza iónica decrece la capacidad de adsorción del medio.

3.6 Influencia de los aspectos hidrogeológicos e hidrodinámicos en los mecanismos de inmovilización de los metales pesados

Para la comprensión del comportamiento del transporte de los metales pesados en un sistema acuífero contaminado es esencial el entendimiento de sus patrones de flujo [4]. Debe hacerse énfasis en comprender el fenómeno de migración del lixiviado en el acuífero, en términos del desarrollo de una pluma contaminante en tres dimensiones en una estructura geológica igualmente tridimensional en la cual los gradientes, las permeabilidades y las fronteras físicas (estratigrafía, infiltración, ríos y pozos) determinan la posición y la velocidad de migración de la pluma [4]. Los mecanismos hidrodinámicos de advección y dispersión influyen y determinan en gran medida los patrones del transporte de las diferentes asociaciones fisicoquímicas o especies en que se presentan los metales pesados en la pluma contaminante, tanto los que se encuentran en forma iónica libre y precipitados, como los que se encuentran en forma de complejos con materiales particulados, coloidales y disueltos [31]. Las especies disueltas y coloidales de los metales pesados migran con mayor facilidad en la pluma contaminante hacia y a través de las aguas subterráneas mediante estos mecanismos [31]. El mecanismo de advección está determinado por la velocidad media del flujo en el acuífero y el de dispersión por los coeficientes de dispersión, ambos son función directa de las condiciones hidrológicas, geológicas e hidrogeológicas del sistema acuífero. El transporte de las diferentes especies en que se presentan los metales pesados en un sistema acuífero o en los poros de la matriz del suelo, se da por el movimiento del agua, proceso llamado advección [64], el cual puede ilustrarse de manera simple si se considera un contaminante disuelto que no reacciona química ni biológicamente en un sistema acuífero y se mueve a la velocidad promedio de este [64], fenómeno que se representa con la línea vertical denominado flujo pistón en la figura 3-3. La velocidad del agua en la zona saturada está definida por tres aspectos a saber: el gradiente hidráulico, la conductividad hidráulica y la porosidad [64]. La mezcla de especies metálicas disueltas en un acuífero se genera con el movimiento del agua, alterando las concentraciones iniciales de estos contaminantes, fenómeno llamado dispersión [64]. Los principales mecanismos que determinan la dispersión son: difusión

molecular, diferencia de velocidades entre poros y tortuosidad de las líneas de flujo. [64] En la figura 3-3 se observa que el efecto de la dispersión para un contaminante conservativo no cambia con reacciones químicas o biológicas, pero migra con las moléculas de agua [64]; en esta figura, también se muestran los procesos de afectación de la relación C/C_0 de una especie metálica disuelta afectada por los mecanismos de advección y dispersión e inmovilización (adsorción, bioadsorción y bioabsorción) [64].

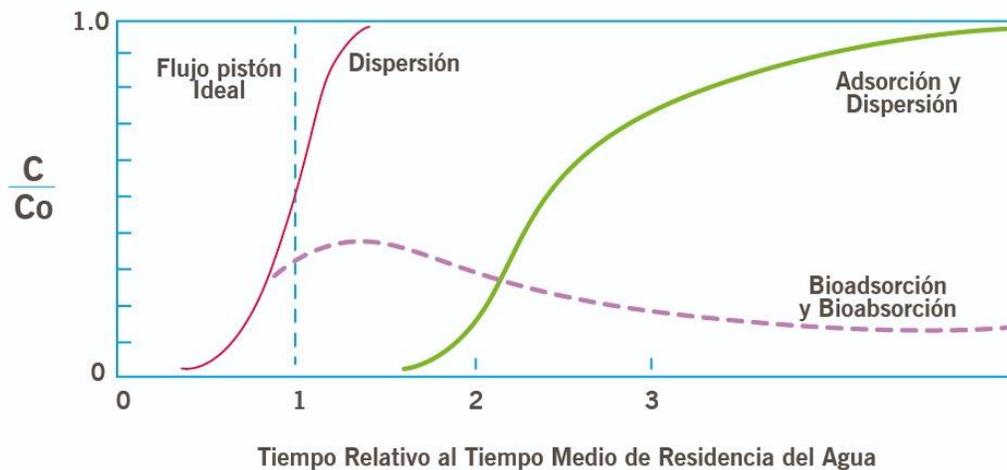


Figura 3-3 Variación de la relación C/C_0 en sentido longitudinal de flujo afectada por los mecanismos de advección, dispersión, adsorción, bioadsorción y bioabsorción. Fuente: Adaptado de [64].

3.7 Influencia de las características y propiedades de la fase sólida del acuífero y de la capa que lo suprayace en los mecanismos y reacciones de inmovilización de los metales pesados presentes en una pluma contaminante

Las condiciones físicas, químicas y mineralógicas de la fase sólida de un sistema acuífero contaminado juegan un importante rol en los procesos de inmovilización de metales pesados [23] debido a las reacciones que potencialmente se dan entre esta y las diferentes formas de dichos contaminantes en la fase acuosa del sistema [2]. La eficiencia de la

adsorción como principal mecanismo de inmovilización de los metales pesados está muy ligada a las características, estructura y propiedades de la fase sólida del acuífero [26], es por esto que para la comprensión y modelamiento del transporte de metales pesados en este tipo de medios es esencial realizar la clasificación y el análisis mineralógico de su fase sólida [15] [21], sin este componente, se dificulta la evaluación del potencial y la eventual eficiencia de la interacción de los metales disueltos presentes en pluma contaminante y la superficie de la fase sólida del acuífero [15], imposibilitando que se determinen los procesos y reacciones que ocurren en el medio y por lo tanto el comportamiento del metal en la solución [15]. Los suelos presentan variabilidad con la profundidad, ya sea a nivel regional o local [30], están básicamente compuestos por materiales inorgánicos (arcillas, limos, arenas y gravas), materia orgánica (varía entre menos del 1% y el 50% [30]) y espacios vacíos (puede estar entre el 25% y el 60% en suelos no compactados [30]). Los suelos son clasificados por el contenido de arcillas limos y arenas, además por el tamaño de las partículas que los componen [30].

La totalidad de las formas sólidas presentes en el acuífero tienen la capacidad de inmovilizar cantidades significativas de metales pesados [31], la presencia de coloides en el sistema acuífero contaminado tiene un rol muy importante, debido a que potencian la capacidad para inmovilizar estos contaminantes [30]. Los coloides son partículas que tienen un tamaño menor de 1 μm , es por esto que cuentan con una gran área externa por unidad de peso de hasta 10 m^2/gr [30] (el área superficial externa de 1gr de coloides de origen arcilloso es aproximadamente 1000 veces mayor que un gramo de arena gruesa [30]); algunos coloides, especialmente arcillas de silicato, poseen extensas áreas internas, llegando a alcanzar 800 m^2/gr , sumando ambas áreas [30]. Por ser la adsorción un proceso de superficie, el área de los coloides se convierte en un componente clave para la eficiencia de la inmovilización de metales pesados en una pluma contaminante. Las superficies internas y externas de los coloides son químicamente muy reactivas, esto debido a la presencia permanente de cargas eléctricas, las cuales, en la mayoría de los casos, predominan las electronegativas [30], aspecto que es de gran importancia en la adsorción de especies metálicas catiónicas [30]. El suelo está constituido por una mezcla de materia orgánica y materia inorgánica (como los minerales), por su naturaleza, está en constante interacción con gases y líquidos que lo definen como una matriz heterogénea [26]. Los minerales presentes en su estructura son generalmente fragmentos de roca, producto de la descomposición química, así como arcillas, diferentes tipos de óxidos (Fe, Al, Mn y Mg)

y carbonatos [26]. El suelo también se compone de materia orgánica proveniente de organismos vivos, plantas y residuos animales en descomposición y sustancias húmicas, que componen la mayor cantidad de carbono orgánico en estos [26]. Estas propiedades caracterizan los diferentes tipos de suelo además de la distribución de tamaño de partícula y el volumen de poros [26]. Las propiedades químicas y mineralógicas del suelo le confieren la propiedad de retener ciertas especies en su superficie tales como los metales pesados cuando están en soluciones acuosas [13]. El sistema conformado por el suelo como fase sólida y las soluciones líquidas es conocido como sistema heterogéneo, en el cual, de acuerdo tanto a la especiación química como a las propiedades del suelo, se desarrollan mecanismos de interacción que permitirán la inmovilización de los metales pesados en una matriz sólida [13].

3.8 Modelos usados para la evaluación del transporte metales pesados en acuíferos

El proceso de migración de los metales pesados en una pluma contaminante puede ser comprendido a través de los modelos de transporte de contaminantes, estos permiten evaluar los cambios fisicoquímicos que potencialmente experimentan y el tiempo en que llegaran al receptor final [33]. Además, si llegan a un punto determinado, evaluar que las concentraciones no excedan los límites permisibles [33]. Los modelos de transporte involucran dos tipos de procesos, el primero tiene que ver con el flujo en el acuífero, principalmente los fenómenos de advección y dispersión [9]; el segundo es el de transporte, en el cual es muy importante tener en cuenta las características físicas, químicas y mineralógicas de la fase sólida del acuífero y su interacción con los contaminantes, es decir las reacciones hidrogeoquímicas que se dan en el sistema [9]. Existen tres tipos de modelos para evaluación del comportamiento de los metales pesados en una pluma contaminante, como son, los estáticos, los de reacciones en secuencia en la línea de flujo y los acoplados [15]. Entre los modelos estáticos están aquellos enfocados a determinar la especiación de los componentes disueltos y los enfocados a evaluar procesos de solubilidad y disolución – precipitación y procesos de adsorción de solutos a los componentes minerales del acuífero, llamados modelos de sorción [15]. Estos últimos, a su vez pueden estar divididos en modelos basados en isotermas, reacciones de

intercambio iónico y modelos de complejación de superficie [15]. Los modelos de reacciones en la línea de flujo están diseñados para calcular y resolver una serie de reacciones de equilibrio en respuesta a los cambios incrementales en las concentraciones de los contaminantes a lo largo de las líneas de flujo en el acuífero [15]. Los modelos reactivos de transporte de contaminantes acoplados combinan las reacciones y los mecanismos transporte en el acuífero [15].

3.9 Isotermas de adsorción, cinéticas y coeficiente de partición K_d

La interacción entre el suelo y los lixiviados constituyen un sistema de naturaleza heterogénea, es decir, una fase líquida y una fase sólida. El suelo como fase sólida del sistema presenta unas características determinadas de tipo físico y químico que le permiten interactuar con los contaminantes a través de ciertos mecanismos [40] [41]. Dada la naturaleza porosa del suelo, compuesta de una mezcla de materiales orgánicos e inorgánicos es posible que los contaminantes puedan adsorberse a su superficie. Esta capacidad de los suelos de retener metales pesados en sus sitios disponibles favorecerá el retardo en la migración de las especies metálicas que las aguas subterráneas transportan [40]. La forma en la que se mueve el contaminante en una pluma está gobernada por subprocesos y reacciones que se llevan a cabo en la interacción sólido-líquido [64]. Se describen en este literal las isotermas de adsorción y el coeficiente de partición K_d .

3.9.1 Isotermas de adsorción

El proceso mediante el cual determinadas sustancias se concentran en la superficie de un sólido a temperatura constante recibe el nombre de isoterma de adsorción [16]. Para determinar el potencial de la fase sólida del acuífero para adsorber las formas iónicas de metales pesados, se debe establecer un ensayo experimental de isotermas de adsorción a escala de laboratorio [4], este ensayo consiste en medir la tasa y la eficiencia con la cual los metales pesados en solución se concentran en la superficie del suelo en estudio a temperatura constante [16]. A continuación, se describen las isotermas utilizadas en la investigación:

- 38 Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.
-

Isotermas de Langmuir

El modelo de Langmuir describe el proceso de sorción en monocapa para un número finito de sitios localizados de adsorción. Este modelo indica que no hay migración del adsorbato de la fase líquida en el plano superficial, es decir, cuando los sitios estén llenos la superficie no adsorberá más. Esto se lleva a cabo considerando energías uniformes de sorción de monocapa sobre la superficie del sólido. El modelo de Langmuir está definido por la ecuación 3-9 [16].

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3-9)$$

La cual linealizada se expresa con la ecuación 3-10

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (3-10)$$

Donde:

q_e = masa del material adsorbido por masa del material adsorbente (mg/g)

C_e = concentración final del adsorbato que se mantiene en la solución después de alcanzar el equilibrio (mg/L)

q_m = adsorción máxima (mg/g)

K_L = constante de Langmuir (adimensional)

Isotermas de Freundlich

La isoterma de Freundlich es el modelo que generalmente se utiliza para describir los procesos de adsorción en superficies heterogéneas y sitios activos con diferentes energías basadas en la adsorción y el equilibrio multicapa. La ecuación (3-11) define el modelo de Freundlich [16].

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3-11)$$

La cual linealizada se expresa con la ecuación 3-12

$$\ln(q_e) = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3-12)$$

Donde:

q_e = masa del material adsorbido por masa del material adsorbente (mg/g)

C_e = concentración final del adsorbato que se mantiene en la solución después de alcanzar el equilibrio (mg/L)

$1/n$ = factor de heterogeneidad (adimensional)

K_F = constante de Freundlich (adimensional)

Isotermas de Temkin

El modelo de isotermas de Temkin describe la interacción adsorbato – adsorbente y la distribución uniforme de la energía de los enlaces entre las moléculas adsorbidas y la superficie adsorbente durante el proceso de adsorción [58]. El modelo asume, que el calor de adsorción el cual es una función de la temperatura varia linealmente en lugar de logarítmicamente [58]. La ecuación 3-13 describe el modelo de Temkin.

$$(q_e) = \frac{RT}{bt} \ln A_T C_e \quad (3-13)$$

La cual linealizada se expresa con la ecuación 3-14

$$(q_e) = \frac{RT}{bt} \ln A_T + \frac{RT}{bt} \ln C_e \quad (3-14)$$

Donde:

q_e = masa del material adsorbido por masa del material adsorbente (mg/g)

C_e = concentración final del adsorbato que se mantiene en la solución después de alcanzar el equilibrio (mg/L)

A_T = máxima energía de enlace

b_t = calor de biosorción

R = constante universal de los gases ideales

T = temperatura

3.9.2 Cinéticas de adsorción

La cinética de adsorción proporciona información de la velocidad de eliminación de iones presentes en la fase acuosa [16], así como de los mecanismos de control de los procesos de adsorción, tales como reacciones químicas y la transferencia de masa [16]. El estudio en suelos y acuíferos de la adsorción de metales pesados presentes en una pluma contaminante de lixiviados compone un sistema heterogéneo entre la fase líquida que contiene los contaminantes y la fase sólida disponible para retener dichos contaminantes. El tiempo de contacto para alcanzar el equilibrio entre el metal en solución y el suelo, es determinante para la comprensión del proceso de inmovilización de estos contaminantes y las reacciones que se llevan a cabo en la interfaz sólido-líquido. Los modelos más utilizados para evaluar la cinética en este tipo de sistemas son los de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, los cuales se describen a continuación.

3.9.3 Coeficiente de partición K_d

El coeficiente de partición K_d se define como la relación entre la concentración del contaminante asociada con el sólido y la concentración del contaminante en el medio acuoso cuando el sistema está en equilibrio [17]. Es usado para medir las propiedades adsorbentes de un suelo y es uno de los parámetros más importantes en el control de los procesos de adsorción/retardo de los metales pesados en suelos y acuíferos [17]; se incorpora frecuentemente en los códigos de transporte de contaminantes y fundamental en la formulación y cuantificación del factor de retardo R usado en la ecuación de transporte [17], describe la tasa de transporte de un contaminante relativa al flujo del agua subterránea [17]; es usado en los modelos de transporte para medir la interacción química entre los metales pesados y los materiales geológicos tales como suelos, sedimentos o rocas.

Capítulo 4 Metodología

Se describe el criterio y proceso de selección del estudio de caso, el procedimiento para la obtención y organización de la información primaria y secundaria, los métodos para determinar la especiación para las condiciones hidroquímicas en el sistema acuífero y las directrices para la elaboración del modelo conceptual del sitio contaminado. Se explica la metodología empleada para la modelación matemática del transporte de metales en el acuífero y para la caracterización de los componentes más importantes del sistema contaminado.

4.1 Selección del sitio estudio de caso

La investigación se desarrolló en un área del denominado acuífero de la zona sur del alto valle del río Cauca impactado por el Antiguo Botadero Navarro de la ciudad de Cali. El estudio de caso cuenta con el modelo de flujo calibrado y validado, lo que posibilita la comprensión del funcionamiento del sistema acuífero, además con un importante volumen de información, como reportes de laboratorio de las características fisicoquímicas de la fase líquida del acuífero y de los lixiviados desde 1997 a la fecha, y varios informes técnicos.

4.2 Fase de recolección y procesamiento de la información

Para el desarrollo del trabajo de investigación se levantó, procesó y ordenó la información primaria y secundaria, además, se consultó material científico e ingenieril. A continuación, se describe el proceso de recolección y procesamiento de la información.

4.2.1 Obtención de la Información primaria

La información primaria se levantó en dos campañas de trabajo de campo, la primera realizada entre los días 27 y 28 de marzo del año 2017, se recorrió, reconoció y evaluó el sitio y su área perimetral hasta 1 km aproximadamente, y se conocieron las condiciones actuales del SDFR Navarro y los pozos de la antigua red de monitoreo que aún existen. La visita fue autorizada y guiada por funcionarios de la Corporación Autónoma Regional del Valle del Cauca - CVC. La segunda campaña se realizó entre los días 17 y 19 de diciembre del año 2020, guiada por funcionarios de EMSIRVA E.S.P, entidad responsable del SDFR Navarro en sus etapas de operación, preclusura y postclusura, donde se enfocó al reconocimiento de la nueva red de monitoreo y a la toma de muestras para la caracterización fisicoquímica de los lixiviados y de las fases líquida y sólida del acuífero. En la figura 4-1 se presenta el área de estudio con la ubicación del SDFR Navarro, el río Cauca, y los pozos de la antigua y nueva red de monitoreo.

4.2.2 Obtención de la Información secundaria

La información secundaria se obtuvo de la Corporación Autónoma Regional del Valle del Cauca CVC como autoridad ambiental y EMSIRVA E.S.P como operador del SDFR Navarro. La información se solicitó a ambas entidades de manera oficial mediante carta firmada por el director de tesis. La información más relevante entregada por la CVC fue la base de datos con los registros constructivos y niveles estáticos de la antigua red de pozos de monitoreo, los análisis fisicoquímicos del lixiviado, algunas fuentes superficiales del área en estudio y de los pozos de la antigua red de monitoreo entre los años 1997 y 2019. La información entregada por EMSIRVA E.S.P es la base de datos de los resultados de las caracterizaciones de calidad de agua entre 2019 y 2021 y el informe de la construcción de los ocho (8) pozos de la nueva red de monitoreo. Adicionalmente se consultó el informe técnico del ingeniero Oscar Azcuntar [19] y el de la Contraloría General de la Nación (Colombia) [20].

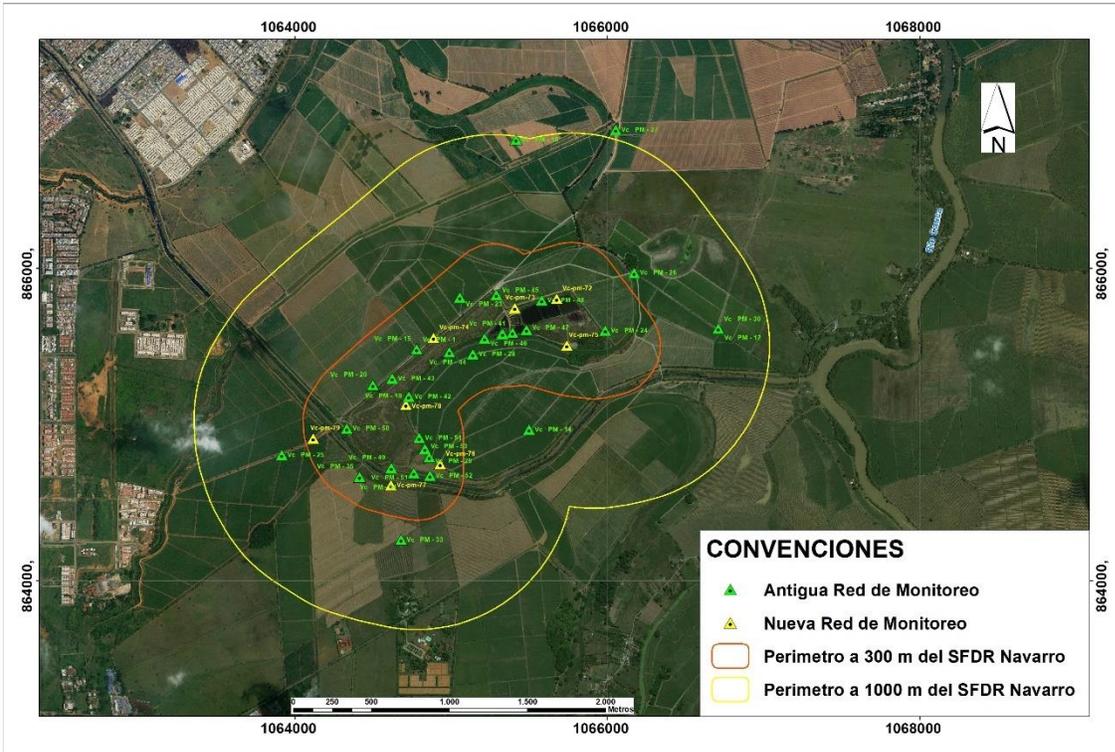


Figura 4-1: Referenciación de los pozos que conforman la antigua y nueva red de monitoreo en la zona de estudio.
Fuente: Elaboración propia.

4.2.3 Implementación del sistema de información geográfica

A partir de las coordenadas de algunos puntos y componentes de interés y de las redes de pozos de monitoreo implementadas por la CVC y EMSIRVA E.S. P respectivamente en las etapas de operación, preclusura, clausura y postclusura, tanto al interior del sistema de disposición final de residuos sólidos como en sus alrededores, se expresó la información más relevante para el desarrollo de la investigación en una base de datos geográfica estructurada (formato .shp). Entre los datos incorporados al sistema de información geográfica están algunos de los parámetros fisicoquímicos del lixiviado y de la fase líquida del acuífero (gradiente arriba y gradiente abajo de la fuente de contaminación) y las concentraciones de metales pesados. Para el procesamiento de la información se utilizó el software genérico ArcMap módulo de ArcGIS versión 10.5.

4.2.4 Información para la implementación del modelo topográfico

El modelo topográfico se obtuvo a partir de dos fuentes, un levantamiento a detalle de la totalidad de los componentes y etapas de desarrollo del SDFR Navarro realizado en agosto de 2007 por EMSIRVA E.S.P, presentado en escala 1:2000 con curvas de nivel cada 1 m y el plano topográfico de la ciudad de Cali con curvas de nivel cada 10 m en escala 1:10000. Ambas topografías se integraron y de esta manera se obtuvo el modelo topográfico tridimensional de la zona de estudio.

4.2.5 Identificación de las redes de pozos de monitoreo en el sistema acuífero en estudio

Debido al impacto que generó el SDFR Navarro al acuífero que subyace, la Corporación Autónoma Regional del Valle del Cauca (CVC), como autoridad ambiental, diseñó un plan de acción para diagnosticar, evaluar, monitorear y predecir los diferentes patrones del proceso de contaminación mediante el desarrollo de una red de monitoreo con la construcción de 28 pozos sumados a los 15 aljibes de uso doméstico que se encontraban construidos en la zona. La red contaba al final con 43 puntos para la evaluación sistemática de la calidad del agua en el acuífero [19]. En la figura 4-2 se muestra a detalle la ubicación de la red de pozos implementada por la CVC, la cual se denominará antigua red de monitoreo; la CVC suministró la base de datos, tanto de la información general de los pozos (coordenadas de ubicación, estratigrafía, niveles estáticos, niveles de bombeo etc.), como los reportes de los resultados de los análisis de laboratorio obtenidos para los diferentes parámetros para la evaluación de la calidad del agua, actualizada al año 2019. Debido a que la red de monitoreo implementada por la CVC fue gradualmente deteriorándose por diferentes razones, en el año 2019 EMSIRVA E.S.P implementó una nueva red de pozos de monitoreo, en la figura 4-3 se muestra su ubicación. En la figura 4-1 se muestran integradas las redes de monitoreo nueva y antigua.

4.3 Metodología para el modelamiento de la especiación de los metales pesados

La especiación de los metales pesados en un lixiviado puede realizarse tanto por métodos experimentales como computacionales, los primeros a su vez pueden dividirse en especiación física y especiación química [7]. Los métodos computacionales están basados en modelos termodinámicos, los cuales permiten analizar las condiciones de equilibrio en el acuífero contaminado [18], posibilitando resolver las ecuaciones de equilibrio para cada uno de los iones y resolver la ecuación de balance de masa para todos los iones presentes en el medio acuoso evaluado [18]. Para el caso concreto de la investigación, se modeló la especiación mediante un método computacional usando el software libre PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999). En el numeral 4.3.1 se describe la metodología para la caracterización de la fase líquida del sistema acuífero y del lixiviado; en el numeral 4.3.1 describirá la metodología utilizada para determinar la especiación de algunos metales para las condiciones actuales del sistema acuífero contaminado en estudio.

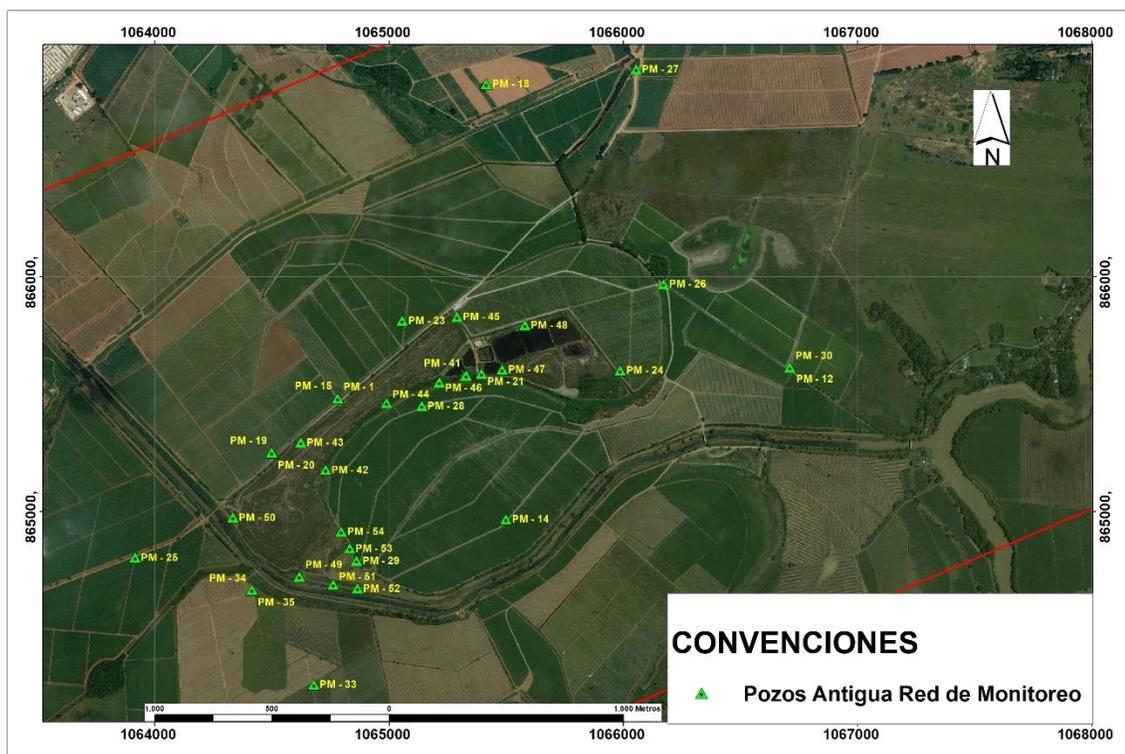


Figura 4-2: Localización y distribución de pozos de la antigua red de monitoreo. Fuente: Elaboración propia.

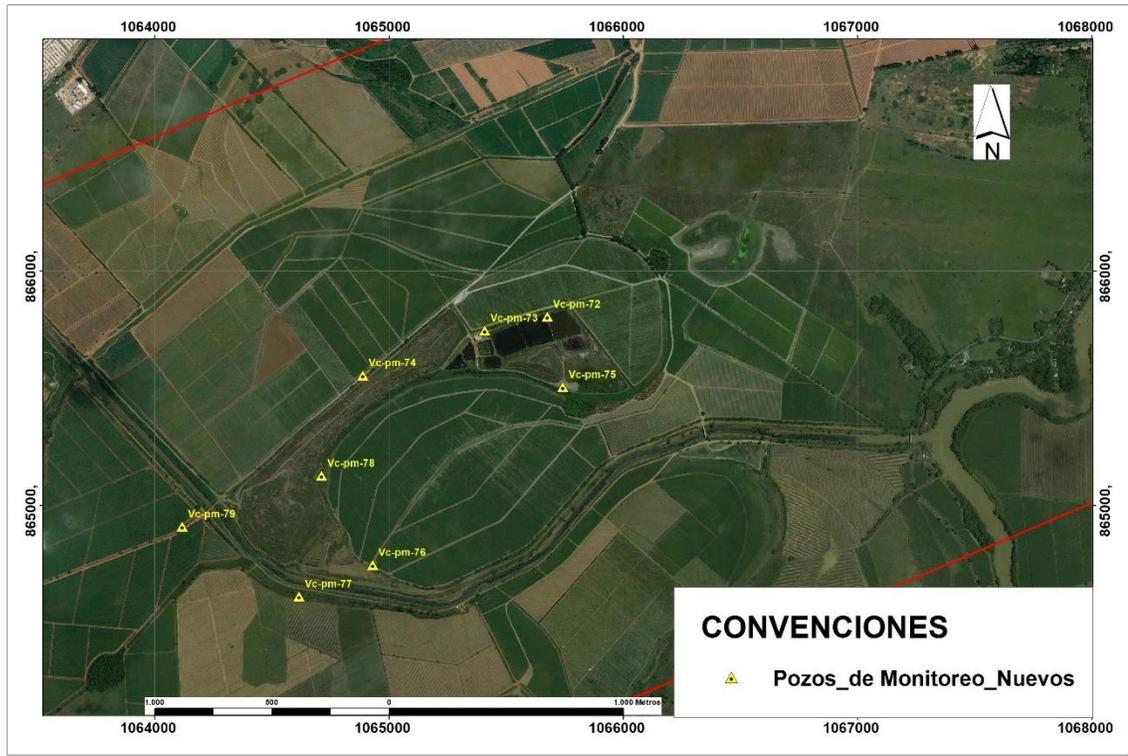


Figura 4-3: Localización y distribución de pozos de la nueva red de monitoreo. Fuente: Elaboración propia.

4.3.1 Caracterización de la fase líquida del sistema SDFR Navarro – acuífero y del lixiviado

El primer paso para la modelación de la especiación de los metales en el sistema acuífero es la caracterización de su fase líquida. El SDFR Navarro cuenta con un programa de monitoreo para conocer la evolución espaciotemporal de los parámetros fisicoquímicos de los lixiviados y la fase líquida del acuífero desde 1997 hasta la fecha, liderado por la CVC como autoridad ambiental y EMSIRVA E.S.P como ente operador del SDF Navarro. El programa ha permitido conformar una extensa base de datos con muestras tomadas en puntos estratégicos a diferentes distancias y direcciones del SDFR Navarro. Adicionalmente se realizó una campaña propia de la investigación para caracterizar los lixiviados y la calidad de la fase líquida del acuífero en diciembre de 2020, en esta campaña, las muestras para la caracterización de lixiviados crudos se tomaron directamente en los pozos de recolección y bombeo de lixiviados ubicados al interior del

SDFR Navarro, posteriormente fueron llevadas al laboratorio ACUAZUL LIMITADA en Medellín. La evaluación temporal se realiza para el período de tiempo desde el cual existen registros, hasta la fecha de realización de la presente investigación (1997 – 2020); la evaluación espacial se realiza entre el SDFR Navarro y el río Cauca como receptor final potencial. La modelación de la especiación se realiza con los datos obtenidos en la caracterización realizada por EMSIRVA E.S.P en el año 2020 con muestras tomadas en la nueva red de monitoreo.

Caracterización del lixiviado

En la presente investigación el análisis de los lixiviados se enfoca en los parámetros más relevantes para el entendimiento de la evolución de las cargas contaminantes originadas en los procesos de descomposición y estabilización de los residuos sólidos confinados y de inmovilización de metales pesados, como COT (Carbono Orgánico Total), pH, DBO (Demanda Bioquímica de Oxígeno) y DQO (Demanda Química de Oxígeno), en muestras tomadas en los pozos de recolección y bombeo de lixiviados construidos al interior del SDFR Navarro. A pesar de contar con una extensa base de datos de caracterizaciones de los lixiviados en varios puntos del sistema SDFR Navarro desde 1997 a la fecha, para el desarrollo de la investigación se usan los de la caracterización propia realizada en diciembre de 2020. En la figura 4-4 se referencian los puntos de toma de muestra de lixiviados. Para la evaluación de la evolución del impacto de los lixiviados en el sistema acuífero, se toman los reportes de las caracterizaciones realizadas por EMSIRVA E.S.P con muestras tomadas en la nueva red de monitoreo en las campañas de noviembre del año 2019 y diciembre del año 2020, se analizan parámetros tales como pH, temperatura, cloruros, DQO, DBO, COT, Alcalinidad, Nitrógeno Amoniacal, Nitrógeno, Sólidos Disueltos Totales y metales pesados. La modelación de la especiación se realiza con los datos obtenidos de la caracterización realizada por EMSRIVA S.A E.S. P en el año 2020 con muestras tomadas en la nueva red de monitoreo.

- 48 Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.



Figura 4-4: Ubicación de los pozos de recolección y bombeo donde se tomaron las muestras para la caracterización de los lixiviados crudos.
Fuente: Elaboración propia.

Evaluación de las concentraciones de metales pesados en el sistema SDFR Navarro – Acuífero.

Se analizan los metales pesados en las muestras de lixiviado crudo tomadas en los pozos de recolección y bombeo referenciados en la figura 4-4 en la campaña de caracterización propia de la investigación del año 2020. Se analizan, además los reportes de metales en las muestras tomadas en el acuífero, tanto en la antigua como la nueva red de pozos de monitoreo de caracterizaciones realizadas por la CVC y EMSIRVA E.S.P entre 1997 y 2020.

Caracterización de la fase líquida del sistema acuífero en puntos no afectados por el SDFR Navarro

Se realiza el análisis de los parámetros fisicoquímicos del acuífero en condiciones naturales, a partir de muestras tomadas en pozos de monitoreo que por su ubicación y distancia (a más de 1 km al Norte) respecto al SDFR Navarro se considera que no están contaminados, permitiendo identificar las características fisicoquímicas de éste en su estado natural, para posteriormente compararlas con las características de los puntos afectados y de esta forma contar con argumentos para evaluar el impacto en el acuífero. Se identifican además las especies catiónicas del sistema acuífero, las cuales no solo compiten con las metálicas disueltas por los espacios disponibles para ser adsorbidas, sino que también determinan su especiación.

4.3.2 Implementación del modelo de especiación de metales pesados y software utilizado

Se modela la especiación química de los metales pesados presentes en la fase líquida en el acuífero usando el modelo de especiación del software libre PHREEQC (Parkhurst and Appelo 1999) versión 3.7.3 obtenido de la página de la USGS [HTTP://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc](http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc). El modelo considera la interacción entre los metales y las principales aniones y cationes presentes en el acuífero en función de la temperatura, el pH, la conductividad, el potencial de oxidación-reducción, oxígeno disuelto y sólidos disueltos totales. Para la modelación de la especiación se usan los datos de la caracterización realizada por EMSIRVA ESP en diciembre de 2020. Los cationes usados en la modelación fueron Na⁺, K⁺, Ca⁺ y Mg⁺, sus concentraciones incorporadas al archivo de entrada en mg/L; los aniones fueron HCO₃⁻, Cl⁻, SO₄⁻, F⁻, NO₃⁻, Si, sus concentraciones fueron incorporadas al archivo de entrada en mg/L; los metales pesados usados en la modelación fueron Al, As, Pb, Cd, Cu, Zn, Fe y Mn, las concentraciones de los metales fueron incorporadas al archivo de entrada en µg/L. La totalidad de las concentraciones de los anteriores elementos para los ocho (8) pozos de monitoreo se tabulan en Excel para crear el archivo de alimentación que posteriormente se lee desde PHREEQC (Parkhurst and Appelo 1999). Este programa calcula la especiación basada en la ley de acción de masa la cual establece que para una reacción típica de la forma:



La distribución de las especies en equilibrio en ambos lados de la reacción está dada por:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (4-2)$$

Donde

K= Constante de equilibrio.

Los valores entre corchetes equivalen a las actividades o concentraciones efectivas en molalidad. Una vez se corre la modelación PHREEQC (Parkhurst and Appelo 1999), los resultados de la modelación se obtienen en un archivo de salida en formato .txt, posteriormente es posible convertirlo a Excel. El software tiene incorporadas varias bases de datos con constantes para un sinnúmero de reacciones, las cuales toma internamente para los respectivos cálculos.

4.4 Metodología para la elaboración del modelo conceptual del sistema SDFR Navarro - acuífero contaminado

La evaluación de la presencia y evolución de un contaminante determinado en tiempo y espacio requiere necesariamente de un modelo [13]. El primer paso para investigar un caso de contaminación es conceptualizar el sistema contaminado con los componentes y procesos de interés [13]. Para la elaboración del modelo conceptual del estudio de caso de contaminación se utilizó la metodología expuesta en [27] (CSM Conceptual Site Model). El modelo conceptual del caso de contaminación se estructura en tres (3) componentes como, la fuente de contaminación, los mecanismos de transporte y migración de los contaminantes y los receptores finales. La columna vertebral de un modelo conceptual para sitios contaminados es comprender cómo se ha generado el proceso de afectación [29], como se ha desarrollado el sitio como fuente de contaminación y además como ha sido el proceso desde el punto de vista cronológico [29], permitiendo conocer la distribución espaciotemporal de los contaminantes [29]. En el segundo componente se incorporan los aspectos inherentes a los mecanismos de transporte del caso de contaminación tales como geología superficial, unidades hidrogeológicas y funcionamiento del sistema acuífero que determina los patrones de transporte de contaminantes. En este mismo componente, se describen las características físicas y geoquímicas de la fase sólida del acuífero y de la

capa que lo suprayace, las cuales determinan los mecanismos de atenuación, inmovilización y/o retardo de las diferentes formas en que se presentan los metales pesados en el sistema; se realiza la identificación de las reacciones más significativas que potencialmente pueden ocurrir en el sistema entre las diferentes formas de los metales disueltos en el agua y la fase sólida del acuífero [15] y puntos en los que el contaminante surge, es decir, los receptores finales potenciales [27]. Como tercer componente del modelo conceptual se encuentra la identificación del receptor final de los contaminante, el cual se evalúa mediante la modelación matemática el riesgo de que lleguen concentraciones por encima de los límites permisibles por la norma al río Cauca que es el receptor final potencial.

4.4.1 Identificación de la fuente de contaminación en el sistema de disposición final de residuos sólidos (SDFR) Navarro

La descripción de la fuente de contaminación del SDFR Navarro con lixiviados se realizó a partir de la recolección, procesamiento, integración y comprensión de la información primaria y secundaria, complementado con las dos campañas de campo y herramientas tales como los mapas topográficos, el sistema de información geográfico implementado y Google Earth en donde se encontraron disponibles vistas multitemporales del área en estudio y fue posible verificar el desarrollo y evolución del SDFR Navarro en el tiempo. Las investigaciones [5][6][19][20] fueron un importante apoyo para el desarrollo de este numeral debido a que se enfocaron exclusivamente al estudio de caso.

4.4.2 Identificación de las condiciones hidrogeológicas que determinan la migración y el transporte de los metales pesados hacia el acuífero y hacia el río Cauca como receptores finales

Para el análisis del proceso de transporte de metales pesados en el acuífero que subyace SDFR Navarro hacia el receptor final, se realiza una caracterización local de la geología a nivel de superficie, que permitió conocer y caracterizar las propiedades de la matriz a través de la cual fluye la pluma contaminante de lixiviados. Se identifica la estratigrafía, unidades hidrogeológicas, elementos de la hidrología superficial y el funcionamiento del sistema acuífero mediante la revisión de información secundaria [5][6], el documento técnico Reglamentación Integral Participativa para la Gestión de las Aguas Subterráneas en el Valle del Cauca editado por la Corporación Autónoma Regional del Valle del Cauca

CVC [11], así como verificaciones en campo. La identificación de la estratigrafía en el área de estudio se realiza con el apoyo del informe de la construcción y los registros de las perforaciones de los pozos de la nueva red de monitoreo implementada por EMSIRVA E.S.P. y las perforaciones propias de la investigación. Las características físicas, químicas y mineralógicas de la fase sólida del acuífero determinan los procesos de migración y transporte de las especies metálicas presentes en una pluma contaminante debido a que es sobre su superficie que se dan las reacciones y procesos de adsorción que son los que retardan la migración de estos contaminantes. La caracterización se realizó para muestras tomadas en dos puntos ubicados gradiente arriba y gradiente abajo del SDRF Navarro respectivamente que representan la zona impactada y no impactada por la pluma contaminante, estos puntos se referencian en la figura 4-5. El muestreo se realizó mediante perforaciones a percusión (cuchara partida) con toma de muestras cada 0,5 m hasta una profundidad de 4,5 m con el objetivo de identificar a detalle las características de los estratos presentes.



Figura 4-5: Localización de las perforaciones P1 y P2 gradiente arriba y abajo del SDRF Navarro respectivamente para toma de muestras para la clasificación de suelos y análisis mineralógico.

Fuente: Elaboración propia

La estratigrafía en el área de estudio se investigó a través de información primaria y secundaria. La primera fue obtenida en la segunda campaña de trabajo de campo en la que se realizaron las dos perforaciones anteriormente descritas. La información secundaria analizada para identificar la estratigrafía del área en estudio fue la suministrada por EMSIRVA E.S.P, en la cual aparece el perfil estratigráfico a detalle de los ocho (8) pozos de la nueva red de monitoreo construida en el año 2019 a una profundidad de 10 m cada uno. Este componente fue complementado con información obtenida de [5].

La clasificación para las muestras analizadas se llevó a cabo mediante análisis granulométrico por tamizado e hidrómetro, límites de Atterberg, porcentaje de humedad, gravedad específica mediante picnometría y contenido de materia orgánica por ignición. La clasificación se llevó a cabo considerando el tamaño de partícula como propiedad característica, especialmente para los suelos con bajo contenido de partículas finas (<5%) o tamaños menores a 75 μm , y los límites de plasticidad para suelos con contenidos mayores de finos (>5%). El ensayo de composición química de los suelos se determinó mediante un equipo de fluorescencia de rayos X (Thermo Modelo Optim'X). Para determinar las fases mayoritarias existentes en los suelos analizados y obtener información acerca de las propiedades fisicoquímicas de las partículas de estos e identificar la cristalinidad del material con la capacidad de adsorción de metales pesados, se utilizó el método de difracción de rayos X (DRX) (equipo panalytical xPert PRO MPD), en un intervalo 2θ entre 4° y 70° , con un paso de $0,02^\circ$ y un tiempo de acumulación de 56 segundos; se usó un ánodo de cobre con $K\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$. Se midieron área superficial y distribución de tamaño de poro mediante isothermas de adsorción de nitrógeno, utilizando el analizador de área superficial Micromeritics Gemini VII; El material se desgasificó durante 24 h a 250°C al vacío y se determinó el área superficial mediante el modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET). La distribución de tamaño de poro se midió mediante la adsorción de N_2 a una presión relativa P/P_0 de 0,99. La espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR) es utilizada para identificar grupos funcionales orgánicos e inorgánicos de los suelos en estudio. Las mediciones se llevaron a cabo en espectrofotómetro Frontier FT-IR perkin Elmer, modelo spectrum 65, con una resolución de 4 cm^{-1} . Se mezcló el suelo con KBr y se corrió en la región de rango entre 4000 y 500 cm^{-1} . La morfología de los suelos se estudió utilizando un microscopio electrónico de barrido termoiónico, JEOL JSM-6490LV; las muestras se prepararon con un sistema de recubrimiento de grafito y se cuantificaron a $50 \mu\text{m}$.

4.4.3 Identificación de los receptores finales de los contaminantes generados en el SDFR Navarro

La identificación de los receptores parciales y finales de los contaminantes generados por SDFR Navarro como fuente de contaminación con lixiviados se realizó con la recolección, procesamiento, integración y comprensión de la información primaria y secundaria, complementado con las dos campañas de campo; Las investigaciones [5][6] fueron un importante apoyo para el desarrollo de este literal.

4.5 Metodología para el modelamiento del transporte de metales pesados en el sistema acuífero

La modelación matemática en la presente investigación tiene como alcance determinar la evolución espaciotemporal de las concentraciones cadmio (Cd) y plomo (Pb) para las condiciones hidrogeológicas del sistema acuífero en estudio respecto al río Cauca como principal receptor final potencial del caso de contaminación, mediante la corrida en una y tres dimensiones de solución analítica de la ecuación de advección-dispersión-reacción (ADR) que representa el transporte de estos contaminantes en medios saturados.

4.5.1 Deducción de la ecuación que representa el transporte de especies metálicas en el sistema acuífero

Como primer paso, se deduce la ecuación que representa el transporte de los contaminantes en estudio, partiendo de la premisa que la adsorción es el principal mecanismo de retardo de los metales pesados en un sistema acuífero [10], puede representarse en un modelo de transporte resuelto mediante la ecuación de advección – dispersión – reacción (ADR) [21], la cual, en una dimensión, asumiendo medio homogéneo e isotrópico y con velocidad promedio v_x esta dada por la Ecuación 4-3 [10].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial t} \quad (4-3)$$

Donde:

$\frac{\partial C}{\partial t}$ Es el cambio de la concentración del contaminante en el tiempo.

$D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ Es el cambio de la concentración por efecto de la dispersión.

D_L Es el coeficiente longitudinal de dispersión hidrodinámica.

C Es la concentración del soluto en la fase líquida.

t Tiempo.

v_x Velocidad de flujo lineal media en el acuífero.

En la ecuación 4-3 el cambio de las concentraciones de los contaminantes en estudio únicamente incorpora los términos debidos al flujo. Sin embargo, las formas disueltas de los metales en un sistema acuífero están sujetas a la inmovilización o retardo a través procesos de sorción a su fase sólida [10], fenómeno que puede ser incorporado a la ecuación ADR como aparece en la ecuación 4-4. La forma de la ecuación de Advección–Dispersión-Reacción es:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial t} - \frac{B_d}{\theta} \frac{\partial q_e}{\partial t} + \left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) rxn \quad (4-4)$$

Donde:

$\frac{B_d}{\theta} \frac{\partial q_e}{\partial t}$ Es el término en el que se cuantifican los cambios por procesos de adsorción.

$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) rxn$ Es el término en el que cuantifican los cambios por las reacciones.

B_d Densidad aparente en el acuífero.

θ Porosidad del medio saturado.

q_e Es la cantidad de soluto sorbida por unidad de peso de la fase sólida del acuífero.

El primer término de la ecuación representa la dispersión del soluto [10]; el segundo término es la advección del soluto [10]; el tercer término representa la transferencia del soluto desde la fase líquida a la fase sólida del sistema acuífero por procesos de sorción [10]. El mecanismo de sorción involucra tres tipos de reacciones de transferencia de masa de las especies disueltas de los metales presentes en la pluma contaminante a la fase sólida del acuífero, la primera es la adsorción, que consiste en la adherencia de las formas disueltas de estos contaminantes por atracción electrostática [54]; la segunda es la

quimisorción la cual genera adherencia por reacciones químicas entre ambas fases y la tercera consiste en la partición de los contaminantes al interior de la fase sólida [54]. El último término de la ecuación 4-4 indica que puede haber un cambio en la concentración del soluto en el tiempo debido a reacciones químicas o biológicas [10], término que no se incluye en la modelación de la presente investigación ya que se parte de la premisa que los procesos de sorción son los de mayor relevancia desde el punto de vista cuantitativo en los mecanismos de inmovilización de los metales pesados. Existe una relación directa entre la cantidad de soluto adsorbido dentro de la fase sólida, q_e y la concentración de soluto C_e remanente en la fase líquida que puede expresarse mediante la ecuación 4-5 [10]:

$$q_e = K_d C_e \quad (4-5)$$

Donde:

K_d Coeficiente de partición.

El modelo matemático únicamente tiene en cuenta el proceso de adsorción, de los seis (6) mecanismos de inmovilización de metales pesados descritos en el literal 3.3. Incorporando el coeficiente de partición K_d en la Ecuación 4-6, se tiene:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial t} - \frac{B_d}{\theta} \frac{\partial (K_d C_e)}{\partial t} \quad (4-6)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} \left(1 + K_d \frac{B_d}{\theta} \right) = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial t} \quad (4-7)$$

Donde:

$\left(1 + K_d \frac{B_d}{\theta} \right)$ Es el Factor de Retardo (R)

$$\left(1 + K_d \frac{B_d}{\theta} \right) = R \quad (4-8)$$

Si la velocidad lineal media del flujo en el acuífero es v_x , la velocidad media del soluto desde donde la concentración es la mitad (1/2) de la original $C_e/C_0 = 0,5$, v_c , está dada por la ecuación 4-9 [10]. La anterior aseveración se fundamenta en la figura 4-6 en la cual una partícula viaja a flujo pistón con velocidad lineal media V_x , únicamente teniendo en cuenta el transporte advectivo; al tener en cuenta el transporte dispersivo, para la relación C/C_0 en el tiempo t_1 a una distancia x_1 la velocidad $v_1 = x_1/t_1$ y así sucesivamente para un C/C_0 en los tiempos t_2, t_3 , etc. Teniendo en cuenta lo anterior se generaliza que la velocidad media del soluto se toma para la velocidad que corresponde a tiempo t en que $C/C_0 = 0,5$ [55][56].

$$v_c = \frac{v_x}{R} \quad (4-9)$$

Para este caso en particular, el retardo se refiere a la disminución de la velocidad de migración de las especies disueltas de los metales pesados en relación con la velocidad del flujo, en otras palabras, la relación V_x/v_c describe cuantas veces la velocidad del flujo es más rápida respecto a las especies de metales que están siendo adsorbidas [55].

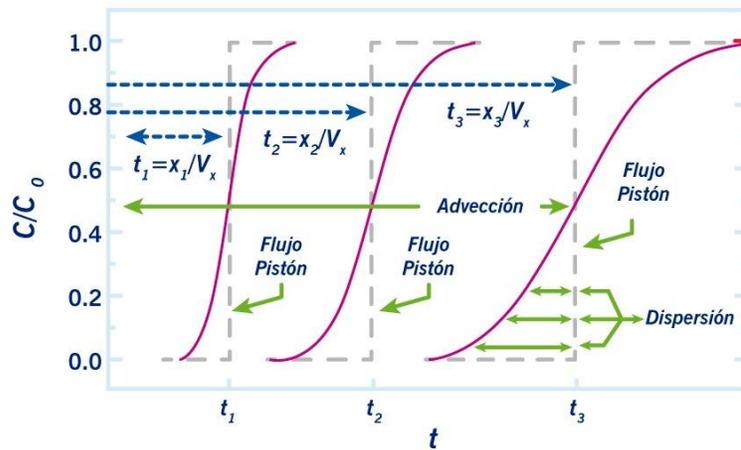


Figura 4-6: Modelo conceptual de la solución analítica en una dimensión por el método de Ogata-Banks.

Fuente. Adaptado de [56].

Análisis de Sensibilidad

El análisis de sensibilidad permite identificar los parámetros de mayor influencia en los resultados del modelo [12], posibilitando evaluar la susceptibilidad a cambios en los valores

de uno o más parámetros [12] y disminuir la incertidumbre del modelo [47]. Para el análisis de sensibilidad se usan la técnica global y la local. En la primera se analizan los cambios del modelo al variar múltiples parámetros, en la segunda se cambia un único parámetro por corrida [47]. Para la presente investigación se utiliza la segunda técnica, realizando cambios de -10%, -20%- 30%, +10, +20 y +30 respecto a los valores originalmente usados para la conductividad hidráulica (K), gradiente hidráulico (i), coeficiente de partición (Kd), porosidad (θ) y densidad aparente (Bd); es importante anotar que para cada corrida varia un único parámetro en el modelo, mientras los demás se mantienen constantes [47]. Para el cálculo de la sensibilidad del modelo ante la variaciones de los parámetros se corre la solución analítica en una dimensión de la ecuación (4-7), para una concentración inicial (C_0) de Cadmio (Cd) de 3.5 mg/lt. En cada corrida se obtiene el tiempo en años en que se alcanza $C/C_0=0.50$ para una distancia fija de 1600 m.

4.5.2 Parámetros usados en la modelación

Los parámetros hidrodinámicos con los que se realizan las modelaciones en una y tres dimensiones se presentan en la tabla 4-1, se obtuvieron del modelo de flujo construido, calibrado y validado por [5]. Las concentraciones iniciales (C_0) para correr las ecuaciones de transporte son 3,5 mg/L para Cd (cadmio) registrada en el pozo PM 28 en enero del año 2003 y 0,0286 mg/L para Pb (plomo) registrada en el pozo PM 20 en enero del año 2006, obtenidas en las series de muestreos realizadas por la CVC en la antigua red de monitoreo.

Tabla 4-1: Parámetros generales usados en la modelación matemática de la ecuación de transporte de metales .

Parámetros generales para la modelación					
	Parámetro	Unidades	Valor	Unidades	Valor
Velocidad media del flujo	V	(m/h)		(m/d)	0,105
Conductividad hidráulica	K	(m/h)		(m/d)	9
Porosidad total	nt	%	25		0,25
Dispersividad transversal	ay			m	1,2
Dispersividad longitudinal	ax			m	12
Coefficiente de dispersión	D			m ² /d	0,693
Dispersión transversal	Dy			m ² /d	0,126
Dispersión longitudinal	Dx			m ² /d	1,26
Densidad aparente (arena)	Bd	g/cm ³	1,52	g/m ³	1,52E ⁺⁰⁶
Densidad aparente (arcilla)	Bd	g/cm ³	1,2	g/m ³	1,20E ⁺⁰⁶
Coefficiente de partición (Pb)	Kd	l/g	0,8014 – 0,1193	m ³ /g	8E ⁻⁴ – 1,2E ⁻⁴
Coefficiente de partición (Cd)	Kd	l/g	0,0220 – 0,0529	m ³ /g	2,2E ⁻⁵ – 5,3E ⁻⁵
Concentración inicial (Pb)	Co	mg/L	0,03	g/m ³	0,03
Concentración inicial (Cd)	Co	mg/L	3,5	g/m ³	3,5

4.5.3 Metodología para el modelamiento de la ecuación de transporte en una y tres dimensiones

La solución analítica de la ecuación de transporte de especies metálicas disueltas en una dimensión por el método de Ogata – Banks permite conocer con y sin retardo los tiempos de arribo de la mitad y la totalidad de la concentración inicial ($0,5 C_0$ y C_0) para una longitud determinada, teniendo como únicos parámetros hidrodinámicos la velocidad media de flujo lineal en el acuífero y el coeficiente longitudinal de dispersión. Los procesos de inmovilización vía adsorción que experimentan las especies disueltas de Cd y Pb es función directa del valor del coeficiente de retardo (R) que a su vez tiene como base el coeficiente de partición K_d de los de materiales del sistema acuífero en estudio determinados experimentalmente en laboratorio. La modelación no incluye los mecanismos de inmovilización y retardo asociados a reacciones mediadas por microorganismos, asume flujo pistón con velocidad constante a través de un medio uniforme y homogéneo en los materiales del acuífero. La ecuación de la solución analítica

en una dimensión de la ecuación ADR por el método de Ogata – Banks se presenta en el anexo A. La modelación se realiza para condiciones de estado estacionario y fuente contaminante continua; C_0 es la concentración inicial de las especies disueltas de metales pesados y se emplean como condiciones iniciales y de frontera, $C(0, t) = 0$ y $C(X, 0) = 0$ [55]; la primera condición de frontera establece que para $x = 0$ para cualquier tiempo t , la concentración es C_0 , (que es la fuente continua); la segunda condición de frontera establece que para todos los puntos X en $t = 0$, la concentración es cero (0). De acuerdo con las condiciones anteriores, para el momento en que el contaminante alcanza el acuífero la relación $C/C_0 = 0$, previo a que la partícula alcanza la velocidad del transporte advectivo la relación $C/C_0 = 0,5$, en la medida en que el flujo avanza la relación $C/C_0 = 1$, lo que significa que para una distancia x , en un tiempo t , la concentración C es igual a la C_0 . [55]. En la figura 4-6 se presenta el modelo conceptual sobre el cual se desarrolla la solución por el método de Ogata – Banks, se observa que la pluma contaminante presenta comportamiento de flujo pistón en el acuífero, para el momento en que el contaminante alcanza el flujo, ($t=0$) se presenta únicamente transporte advectivo, en la medida en que la pluma contaminante avanza en el sentido de flujo gradiente abajo de la fuente continua de contaminación y el tiempo incrementa, el efecto del mecanismo de dispersión incrementa. Para la modelación se usa el software libre con algunas modificaciones leves, desarrollado con fines educativos de la universidad Carleton College, Northfield, Minnesota, US, obtenido en el sitio web de este centro educativo: <https://serc.carleton.edu/woburn/student-modules/contaminants/assignment.html>.

La segunda parte de la modelación tiene como alcance la evaluación de la evolución espaciotemporal de las concentraciones de las especies disueltas de Cd y Pb visualizada en la pluma contaminante generada con la corrida de la solución analítica de la ecuación de (ADR) en tres dimensiones usando el método de Doménico [55]. A diferencia de la modelación en una dimensión, en tres dimensiones permite visualizar los efectos de la dispersión transversal de los contaminantes tanto lateral como verticalmente [55]. La ecuación diferencial de transporte en tres dimensiones se define por la siguiente ecuación [57]:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4 - 10)$$

Donde:

$x, y, z =$ distancias en las tres direcciones espaciales.

$t =$ tiempo de llegada del contaminante a ser evaluado

$C =$ concentración del contaminante.

$v =$ velocidad lineal promedio en la dirección x

$D =$ coeficiente de dispersión. $D_x = \alpha_x v + D^*$; $D_y = \alpha_y v + D^*$; $D_z = \alpha_z v + D^*$

$R =$ factor de retardo (calculado en función del K_d).

$D^* =$ coeficiente efectivo de difusión.

La solución analítica en tres dimensiones de la ecuación de transporte por el método de Doménico se resuelve bajo las siguientes condiciones iniciales y de frontera; se considera una fuente rectangular localizada en $x = 0$ con concentración C_0 . La fuente es localizada en el eje $y = 0$ con un ancho total de Y [57]. Se considera que el tope de la fuente coincide con el tope del dominio y se extiende hacia la profundidad Z . La concentración del soluto gradiente abajo de la fuente para el tiempo $t = 0$ se asume que es 0, y la concentración para $x = y = z = \infty$ se asume que es 0 para todos los tiempos t [57]. En la figura 4-7 se muestra el modelo conceptual bajo el cual se desarrolla la solución por el método de Doménico [57], la ecuación con la que se resuelve dicha solución se presenta en el anexo A. Para la modelación se emplea el software libre con algunas modificaciones desarrollado con fines educativos por el Departamento de Geología de la Universidad de Kansas, Lawrence, Kansas, US, obtenido como software no comercial de libre acceso en el sitio WEB: <http://www.people.ku.edu/~jfdevlin/Software.html#erf>.

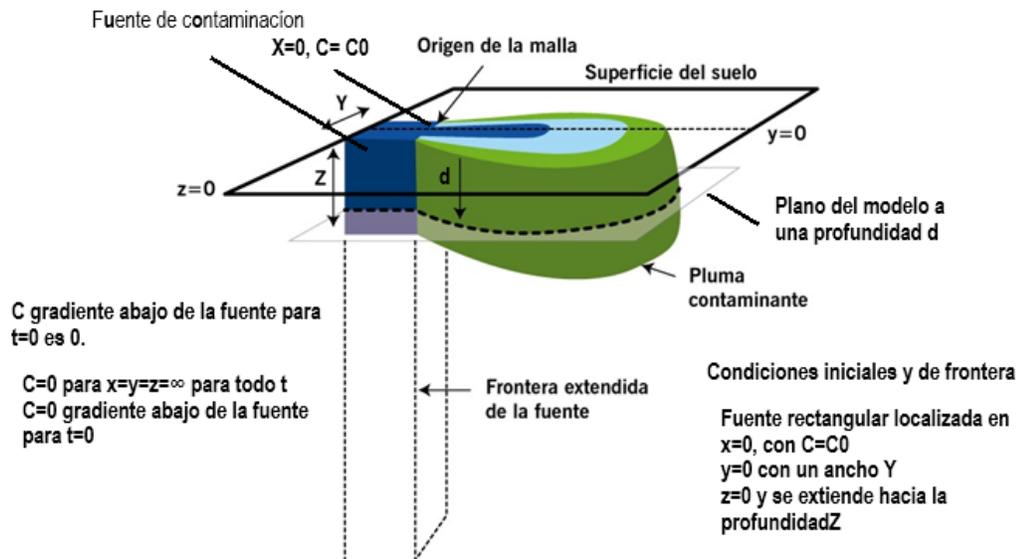


Figura 4-7: Modelo conceptual para la interpretación de la solución analítica de la ecuación de transporte de metales en tres dimensiones por el método de Doménico. Fuente: adaptado de [57].

4.6 Obtención del parámetro K_d

La determinación del coeficiente de partición K_d para el material granular del acuífero y la capa que lo suprayace y que es incorporado a la ecuación de transporte deducida para metales pesados en literales anteriores, posibilita cuantificar la capacidad de inmovilización y/o retardo de especies metálicas disueltas del sistema contaminado y validar la hipótesis sobre la que parte la investigación. En la figura 4-8 se muestra el diagrama de flujo de la metodología implementada para la determinación del parámetro K_d . En el anexo F se presenta el cuadro resumen de los parámetros utilizados para la realización de las cinéticas y las isotermas de adsorción de metales pesados en suelos de diferentes partes del mundo, extraídos de la revisión de diecinueve (19) documentos científicos de investigaciones en esta área.

Diagrama de flujo para la obtención experimental del parámetro K_d

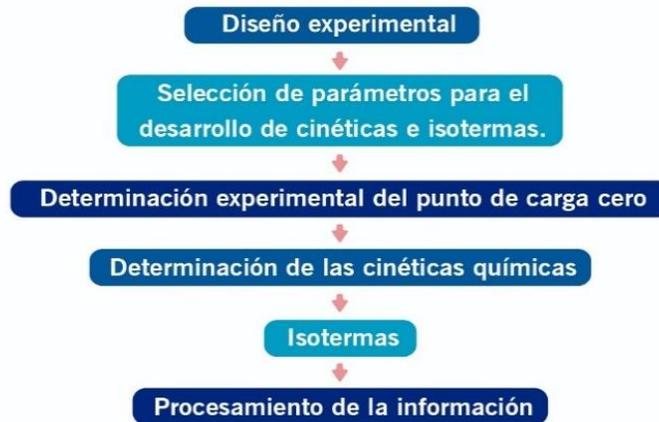


Figura 4-8: Diagrama de flujo para la obtención experimental de los coeficientes de partición K_d .

Fuente: Elaboración propia

4.6.1 Diseño estadístico

Con el objetivo de determinar las condiciones óptimas para la evaluación de la capacidad de adsorción de los suelos evaluados, granular del acuífero y el de la capa que suprayace, y considerando las variables más significativas en el proceso de movilidad de metales pesados en un sistema acuífero contaminado, se realizó un diseño de experimento de composición central (DCC) con un diseño factorial 3^2 . Si bien es cierto que de acuerdo con la tabla periódica un total de 39 elementos son considerados como metales pesados [63], los más asociados a los procesos de contaminación por actividades antropogénicas son plomo (Pb) cadmio (Cd), cobre (Cu), cromo (Cr), nickel (Ni), hierro (Fe), mercurio (Hg) y zinc (Zn) [63] de estos metales se seleccionan plomo (Pb) y cadmio (Cd) para desarrollar el componente experimental de la investigación. Para este caso se tienen ocho (8) corridas del diseño factorial y seis (6) adicionales para el diseño de composición central, teniendo entonces 14 corridas por cada suelo y cada metal evaluado. En la tabla 4-2 se muestran los parámetros del diseño experimental.

- 64 Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.

Tabla 4-2: Parámetros del diseño de experimento

Factor	Nivel			Puntos axiales	
	Bajo	Centro	Alto		
Concentración inicial de metal (Cd, Pb) (mg/L)	0,4	2,2	4	1,67	2
Tiempo de contacto (h)	6	9	12	1,68	1,6
Ph	4	6	8	2,00	1,7

Se consideró como variable de respuesta la eficiencia de remoción de cada metal evaluado

$$Y_i = C_0 - C \quad (4-11)$$

Donde, C es la concentración final o en el equilibrio y C_0 es la concentración inicial (mgL-1) del metal. La mejor combinación de las variables evaluadas se encontró utilizando la metodología de superficie de respuesta, utilizando un diseño para cada metal estudiado y para cada tipo de suelo. Posteriormente se obtiene el modelo estadístico de segundo orden (Ecuación 4-12), en caso de encontrarse curvaturas.

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{11} x_{12} + \beta_{22} x_{22} + \beta_{33} x_{32} + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (4-12)$$

4.6.2 Determinación del punto de carga cero

La determinación del punto de carga cero se llevó a cabo mediante el método de la deriva. Para su determinación en laboratorio se realizó inicialmente la saturación del suelo con amonio y posteriormente se lavó con el mismo catión con el objetivo de extraer las sales solubles. Posterior a la extracción es agregado alcohol para mantener la muestra floculada y evitar pérdidas del catión índice. Se realizó la extracción del ion amonio y finalmente, para la determinación de la CIC del suelo a pH 7,0 se cuantificó el ion amonio adsorbido a través de una titulación empleando como referente una solución de hidróxido de sodio.

4.6.3 Determinación de la cinética

La determinación del tiempo de equilibrio y las cinéticas de adsorción para cadmio (Cd) y plomo (Pb) en solución sobre los materiales en estudio, se realizaron mediante ensayos por lote con los que fue posible evaluar el efecto del tiempo de contacto entre las soluciones de metales pesados considerados de forma individual y las muestras de arcilla y arena que representa la capa que suprayace el acuífero y el material granular de este respectivamente. Se consideraron 4 tiempos de contacto: 3, 6, 12, 24 horas, a temperatura ambiente. El ensayo se realizó a temperatura constante; las concentraciones iniciales de metales en las soluciones fueron de 2,5 mg/L y 2 y 4 gramos de arcilla y arena respectivamente como materiales adsorbentes.

4.6.4 Determinación de las isothermas de adsorción

Para evaluar la adsorción de metales pesados en los suelos en estudio, se seleccionaron los iones metálicos de cadmio (Cd) y plomo (Pb) y se evaluaron en un sistema en discontinuo por lotes. Se diseñó un experimento que involucrara las variables del proceso según las condiciones reales del sitio, como la concentración inicial de los metales en solución, el tiempo de contacto y las condiciones de pH. Dada la naturaleza del estudio se planteó un diseño de experimentos para cada tipo de suelo y para cada metal, es decir, en total se diseñaron 4 experimentos. Para los experimentos de adsorción se utilizaron soluciones patrón 1.000 mg/L de $Pb(NO_3)_2$ y $Cd(NO_3)_2$ de la marca Merck y se obtuvo una relación de un gramo de suelo por 50 mL de solución, la velocidad de agitación se llevó a cabo en plancha de agitación a 150 rpm, con agitación magnética y temperatura ambiente. La eficiencia de remoción de los metales pesados en el suelo (%R) fue calculada utilizando la ecuación 4-13:

$$R(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} * 100 \quad (4-13)$$

Donde, C es la concentración final o en el equilibrio y C_0 es la concentración inicial ($mg \cdot L^{-1}$) del metal.

La concentración de los iones metálicos retenidos en la fase sólida se calculó usando la ecuación 4-14.

$$q_e \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{C_0 - C}{M} * V \quad (4-14)$$

Donde V es el volumen de la solución lixiviada en litros y M es la masa del suelo utilizado seco en gramos.

Los datos adsorción se ajustaron a los modelos de Langmuir, Freundlich y Temkin. De los resultados experimentales se obtuvo el coeficiente de distribución de cada metal en los suelos utilizando la ecuación 4-15 y considerando el mejor ajuste de los datos.

$$K_d = \frac{\text{Concentración del metal retenido}}{\text{Concentración del metal en la solución}} \quad (4-15)$$

Para la evaluación de la interacción entre el suelo arcilloso y la arena limosa con cada uno de los metales en estudio, se consideraron los tres modelos anteriores a temperatura ambiente 25°C, la cual es próxima a la promedio en el acuífero a lo largo del año; las concentraciones de las soluciones de Plomo (Pm) y Cadmio (Cd) fueron 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5 y 5.0 mg/L respectivamente y se empleó un tiempo de mezcla de 24 horas; se usaron como adsorbato para cada concentración 2 gr de arcilla y 4 gr del material granular del acuífero en 50 ml de solución.

4.7 Metodología para el análisis de los resultados obtenidos en la modelación para validar la hipótesis de retardo que experimenta los metales en la pluma contaminante del estudio de caso

La modelación de la ecuación de transporte para especies metálicas tiene como principal fin evaluar la evolución de las concentraciones de metales en la dirección del acuífero hacia

el río Cauca. Las variaciones espaciotemporales de las concentraciones de metales obtenidas en la modelación se compararán con los valores obtenidos en los reportes de las series de caracterizaciones realizadas por la CVC, EMSIRVA E.S.P y la propia de la presente investigación, realizadas entre 1997 y 2020 en los pozos tanto de la antigua como de la nueva red de monitoreo. Una vez se verifique el decrecimiento de las concentraciones de metales pesados en las líneas de flujo del acuífero hacia el río Cauca, se realiza un análisis integral para corroborar la hipótesis de como las condiciones hidrogeológicas e hidrogeoquímicas del sistema acuífero contaminado posibilitan la inmovilización y/o retardo de estos contaminantes evitando la llegada al río Cauca como receptor final potencial. La hipótesis que se plantea en la investigación se corroborará mediante el análisis integral de los aspectos desarrollados en el modelo conceptual del sitio contaminado, los resultados obtenidos en la fase experimental y análisis de laboratorio de agua, suelos y mineralogía, y la modelación matemática.

Capítulo 5 Resultados y discusión

En el presente capítulo se presentan los resultados obtenidos del modelo de especiación de los metales pesados en el acuífero y el modelo conceptual del sitio contaminado. Se presentan los resultados del componente experimental de la investigación, la caracterización de las fases líquidas y sólida del sistema SDFR Navarro – Acuífero, los ensayos de punto de carga cero, cinéticas e isotermas, así como la obtención de los coeficientes de partición K_d para los suelos del acuífero y la capa que lo suprayace. Se presentan los resultados de la modelación de la solución analítica de la ecuación ADR en una y tres dimensiones, con las cuales fue posible evaluar la evolución espaciotemporal de las concentraciones de los metales pesados en el sistema acuífero; se analiza si llegan al río Cauca concentraciones de metales pesados por encima de las establecidas en la normatividad. Se presenta el análisis y discusión de los resultados del componente experimental y de la modelación.

5.1 Características fisicoquímicas del lixiviado crudo y de la fase líquida del acuífero en la zona de estudio

Se presentan a continuación los resultados de las caracterizaciones del lixiviado crudo y las de la fase líquida del acuífero.

5.1.1 Características fisicoquímicas del lixiviado crudo

De los resultados de la caracterización de lixiviados de la campaña propia de la investigación realizada en diciembre de 2020 se presentan en la tabla 5-1 los parámetros

más relevantes para el análisis de los procesos fisicoquímicos que permiten la inmovilización y retardo de los metales pesados en el sistema acuífero contaminado.

Tabla 5-1: Resultados de la caracterización de los lixiviados crudos en muestras tomadas en los pozos de recolección y bombeo de lixiviados referenciados en la figura 4-4 - diciembre de 2020.

Punto de Monitoreo	Fecha	Carbono Orgánico Total mg COT/L	DBO mg O ₂ /L	DQO mg O ₂ /L	pH
Pozo de recolección y bombeo vaso A (PBVA)	18/12/2020	449,5	172	2.947	8,26
Pozo de recolección y bombeo vaso D (PBVD)	18/12/2020	614	197	3.163	7,8
Pozo de recolección y bombeo portería (PVB)	18/12/2020	239,8	149	972	7,59

Comparando los valores de DQO mostrados en la tabla 5-1, 2.947, 3.163 y 972 mg/L en los vasos A y D y cerro antiguo respectivamente para diciembre de 2020, con el valor pico de 6.889 mg/L en el año 2006 reportado en las caracterizaciones de la CVC, puede observarse que en la medida en que los residuos sólidos confinados se descomponen y estabilizan, las cargas contaminantes decrecen en el tiempo [1] [2] [3] [7] [8]; se observa decrecimiento del 54% en el vaso D, 57% en el vaso A y 86% en el pozo de la portería; se observa una diferencia notable en el valor de la DQO en la muestra tomada en el pozo de la portería, al que confluyen los lixiviados del cerro antiguo clausurado en el año 2001. El reporte de DQO en el pozo de la portería representa decrecimiento del 68% y 70% respecto a los de los vasos A y D, clausurados en el año 2004. Este patrón se observa igualmente en los valores de COT con decrecimiento de 47% y 61%, y en menor proporción en los valores de DBO con decrecimiento del 13% y 25% respectivamente; lo anterior evidencia que las cargas contaminantes presentes en el lixiviado decrecen en el tiempo. Los valores de COT, DQO y DBO en los lixiviados indican la presencia de materia orgánica en diferentes formas, lo que estimula la formación de complejos con las especies metálicas originando estructuras de mayor tamaño susceptibles a experimentar inmovilización y retardo en la pluma contaminante [63] [45], fenómeno al que puede atribuirse que las concentraciones de metales pesados en la antigua y nueva red de monitoreo en su gran

mayoría esté por debajo de los límites de detección. En los datos reportados por la CVC entre 1997 y 2019 el 95,2% de las concentraciones de metales pesados están por debajo de los límites de detección. El pH es el parámetro más relevante en los patrones de migración de los contaminantes en estudio; los valores reportados se encuentran en el rango de 7,59 y 8,26, con una ligera tendencia a básico, fenómeno que se explica por la etapa de descomposición y estabilización en la que se encuentra la masa de residuos sólidos, posterior a la acidogénesis, en donde el amoníaco NH_3 pasa a amonio NH_4^+ . En la figura 3-2 se muestra el cambio en el pH en las diferentes etapas de estabilización de los residuos sólidos urbanos. El aumento en el pH genera condiciones en el medio que favorecen las reacciones adsorción de especies metálicas disueltas de metales pesados en la fase sólida del acuífero [31], demostrado experimentalmente en [35].

5.1.2 Características fisicoquímicas de la fase líquida del acuífero en inmediaciones del SDFR Navarro

En la tabla 5-2 se presentan los valores de los parámetros más relevantes para los procesos de interés de la investigación, representan las condiciones actuales de la calidad del agua en el acuífero en inmediaciones del SDFR Navarro. El análisis de estos parámetros se realiza en función de los procesos fisicoquímicos de inmovilización y retardo de los metales pesados y de evaluación de la evolución del proceso de contaminación del sistema acuífero a partir de las distancias y ubicación de los pozos de la nueva red de monitoreo respecto al SDFR Navarro. Los valores reportados para DBO y DQO en los pozos 72, 73, 74, 76, 77, y 79 están por debajo del límite de detección, con valores de 10 y 20 mg/L respectivamente, aspecto que desde el punto de vista ambiental es muy representativo si se tiene en cuenta la proximidad de dichos pozos al SDFR Navarro; este fenómeno puede ser atribuido a actividades correctivas como la extracción del lixiviado del sistema a través de los pozos de recolección y bombeo para su posterior tratamiento, así como a procesos de dilución y dispersión. Los valores reportados de DBO para los pozos 75 y 78 de 112 y 110 mg/L respectivamente, representan aproximadamente el 10% del valor mínimo reportado del lixiviado crudo y el 3,5% del máximo reportado en la base de datos de las caracterizaciones entregadas por la CVC entre 1997 y 2019. El carbono orgánico total (COT) aparece por debajo de los límites de detección en los pozos 72, 74, y

79, aunque están muy cerca, se encuentran gradiente arriba del SDFR Navarro; los pozos en los que se reportan valores por encima del límite de detección tienden a presentar valores significativamente inferiores a los reportados para el lixiviado crudo, están en un rango de 1,2 mg/L en el pozo 73 y 58,8 mg/L en el pozo 77. Los valores reportados para COT, DBO y DQO, sugieren la presencia de materia orgánica disuelta y particulada, susceptible de formar complejos con especies metálicas disueltas, lo que implica un proceso de atenuación en la pluma contaminante.

Tabla 5-2: Resultados de las caracterizaciones realizadas por EMSIRVA E.S.P – muestras tomadas en los pozos de la nueva red de monitoreo referenciados en la figura 4-3 - años 2019 y 2021.

Pozo Nueva red de monitoreo	Fecha	Alcalinidad CaCO ₃ mg/L	Nitrógeno Amoniacal N-NH ₃ mg/L	Carbono Orgánico Total COT mg/L	Cloruros Cl mg/L	DBO O ₂ mg/L	DQO O ₂ mg/L	Nitrógeno Total N-total mg/L	pH Unidades	Sólidos Disueltos Totales SDT mg/L
Vc-pm-72	29/11/2019	210			25,3		46,5		7,11	489
Vc-pm-72	11/12/2020	213,4	3,06	<0,8	29,6	<10	<20	<5	7,1	277,8
Vc-pm-73	29/11/2019	214	4,77		111		47,5		6,94	688
Vc-pm-73	11/12/2020	321,5	4,02	1,2	111,95	<10	<20	7,36	6,6	427,2
Vc-pm-74	29/11/2019	155	0,497		4,47		<11,1		6,58	315
Vc-pm-74	11/12/2020	202,1	11,57	<0,8	<20	<10	<20	32,52	6,44	191,2
Vc-pm-75	29/11/2019	390			321		35,1		7,27	2577
Vc-pm-75	11/12/2020	1010	8,81	30,6	112,62	112,31	273,31	28,03	7,82	1.442,8
Vc-pm-76	29/11/2019	214	0,78		7,61		20,3		7,42	243
Vc-pm-76	11/12/2020	138,7	2,8	<0,8	<20	<10	<20	6,56	7,24	169,2
Vc-pm-77	29/11/2019	285	<0,366		8,57		44,6		6,88	379
Vc-pm-77	11/12/2020	479,8	1,56	58,8	<20	<10	<20	8,13	7,38	286
Vc-pm-78	29/11/2019	199	6,91		135		23,3		7,01	129
Vc-pm-78	11/12/2020	416,8	10,46	20,3	261,5	110,72	183,74	44,76	6,74	1.086,6
Vc-pm-79	29/11/2019	135	<0,366		3,11		15,3		6,53	146
Vc-pm-79	11/12/2020	195,4	5,07	<0,8	<20	<10	<20	58,06	6,6	110,2

Los valores de pH corroboran los efectos, la forma y dirección de la pluma contaminante, en los pozos 73, 74, 77, y 79 ubicados gradientes arriba del SDFR Navarro, los valores del pH son similares a los del acuífero, ligeramente ácidos por debajo de 7; los pozos afectados por la pluma contaminante registran valores por encima de 7, 72, 75, y 76, tendencia acorde a los valores del pH del lixiviado crudo reportado en las diferentes campañas de monitoreo. Los valores de la alcalinidad están en concordancia con los del

acuífero, presentados en el mapa hidroquímico de la CVC en la zona de estudio. En cuanto al nitrógeno amoniacal $N-NH_3$ se observa la influencia de la pluma contaminante en los pozos 75 y 78, susceptibles a ser contaminados por estar gradiente abajo en el sentido de flujo del acuífero. Los valores del nitrógeno total son altos incluso en los pozos que no han manifestado afectación por la pluma contaminante como es el caso del 74 y 79. Los cloruros (Cl) presentan concentraciones altas en los pozos afectados por la pluma contaminante, los que no han recibido la afectación presentan concentraciones similares a las del acuífero a distancias a las que este no ha sido afectado por el SDFR Navarro, ver tabla 5-8; esta misma condición presentan los SDT, las concentraciones más altas se dan en los pozos que han sido afectados por la pluma contaminante, 72,73 y 75. El PM 44 de la antigua red de monitoreo se ha logrado conservar a lo largo del tiempo, emplazado al interior del SDFR Navarro, en el costado oriental, presenta el mayor número de reportes en las caracterizaciones realizadas por la CVC; su ubicación permite conocer la calidad del agua en el acuífero en uno de los sectores de mayor vulnerabilidad, considerando que se encuentra inmerso en la masa de residuos sólidos en el costado oriental gradiente abajo del SDFR Navarro en el sentido de flujo del sistema acuífero. Los registros del PM 44 posibilitan identificar gradientes en dos de los parámetros más determinantes en los patrones de transporte de los metales pesados como son DQO y pH para el período entre el año 2004 y el año 2020, en las figuras 5-1 y 5-2 respectivamente se muestran estos gradientes. Si bien en este pozo de monitoreo se evalúa la calidad del agua en el acuífero, los valores de la DQO son similares a los del lixiviado crudo presentados en el literal 5.1.1. La figura 5-1 permite identificar un gradiente decreciente en el tiempo de monitoreo de este parámetro, mostrando concentraciones de 5.306 y 5.441 mg/L en los años 2005 y 2006 respectivamente, 4.417 mg/L en 2009 mg/L y 2.660 / 2.210 mg/L en 2.018. La variación temporal del pH está en concordancia con los tiempos de confinamiento de los residuos sólidos en el SDFR Navarro, presentando un gradiente creciente con valores de 6,8 en 2004 época para la cual el sistema se encontraba en operación y los residuos sólidos en sus primeras fases de descomposición, subiendo gradualmente hasta un valor de 7,8 en 2020, debido a la transformación del amoníaco (NH_3) a ion amonio (NH_4^+).

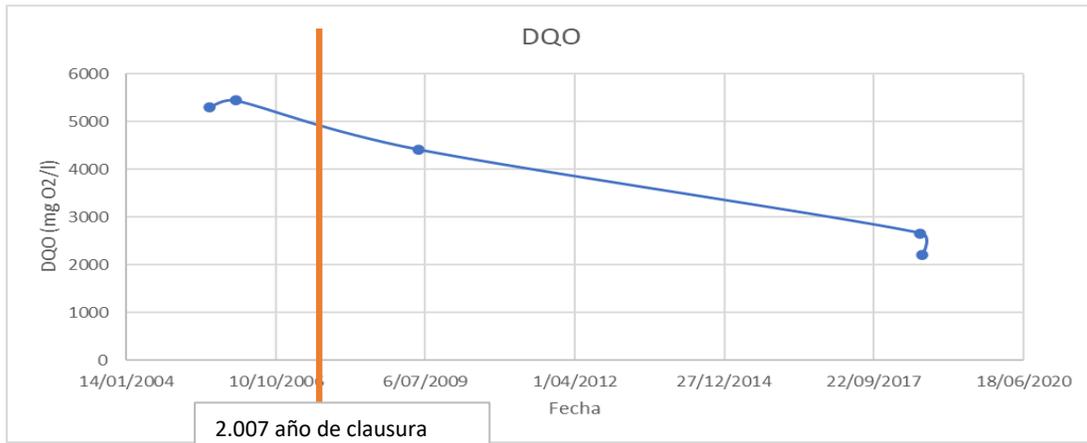


Figura 5-1: Gradiente decreciente en los valores DQO en el pozo 44 entre 2004 y 2020
Fuente: Elaboración propia.



Figura 5-2: Gradiente decreciente en el valor del pH para el pozo 44 entre 2004 y 2020
Fuente: Elaboración propia.

5.1.3 Características fisicoquímicas del acuífero en puntos no afectados por el SDFR Navarro

En la tabla 5-3 se presentan los valores de los principales parámetros fisicoquímicos de tres pozos de uso doméstico explotados en la zona, que por su ubicación a 2 km, 2,5 km y 3 km respectivamente del extremo norte del SDFR Navarro y por los valores de algunos parámetros, se asume que representan las condiciones de la fase líquida del acuífero sin ser alteradas por la pluma contaminante. Los valores reportados de la alcalinidad son elevados, similares a los reportados en los pozos de las redes de monitoreo antigua y

nueva y al mapa de alcalinidades publicado elaborado por la CVC. Para el pH se reportan valores de 6,91, 6,7 y 6,12 respectivamente en los tres pozos, valores en concordancia con los de los pozos no impactados por la pluma contaminante; este fenómeno puede atribuirse al alto contenido de aluminio de la fase sólida del acuífero y la capa que lo suprayace, resultados que se presentan en el análisis de fluorescencia de rayos X mostrados en la tabla 5-13 y tabla 5-14, en las que se reportan valores de 9,08% y 14,96 % respectivamente. El alto contenido de aluminio en estos dos suelos probablemente genere una condición de pH ligeramente ácido en el sistema acuífero pese a la alcalinidad alta que se reporta en las diferentes campañas de monitoreo; lo anterior, lo corroboran los valores de pH reportados en la tabla 5-2 en los pozos 73, 74, 77 y 79 de la nueva red de monitoreo, son los menos afectados por el lixiviado del SDFR Navarro; en los mapas mostrados en las figuras 5-3, 5-4, 5-5 y 5-6, realizados con reportes de la antigua red de monitoreo, los valores del pH son en su mayoría ligeramente ácidos, tanto en pozos con alto potencial de ser contaminados como en los que por su ubicación no son impactados por la pluma contaminante. Los bajos valores de las formas de nitrógeno NH_3 (Nitrógeno Amoniacal) y NO_2^- (Nitritos), carbono orgánico total (COT), DBO, DQO mostrados en la tabla 5-3 evidencian que el acuífero en condiciones naturales no es contaminado por procesos de descomposición de materia orgánica; adicionalmente, se evidencia que, a la fecha de elaboración de la presente investigación, el río Cauca no está siendo contaminado por el SDFR Navarro. Los valores altos de sólidos disueltos totales pueden ser atribuidos a las diferentes formas iónicas de origen natural en la fase líquida del acuífero. La temperatura es un parámetro determinante en las reacciones de adsorción, en las figuras 5-7 y 5-8 se muestran mapas de este parámetro en el área del SDFR Navarro para los años 2000 y 2009 realizados con reportes de las caracterizaciones de la CVC en la antigua red de monitoreo, las variaciones de la temperatura están entre 24 y 26 °C, rango en el que realizaron los ensayos de punto de carga cero, cinéticas e isotermas. No se presentan los mapas de temperatura para otros años debido a que los valores del parámetro son muy similares en el tiempo de monitoreo.

Tabla 5-3: Parámetros fisicoquímicos de la fase líquida del acuífero en puntos distantes del SDFR Navarro.

Pozos Área de influencia SDFR Navarro	Fecha	Alcalinidad CaCO ₃ mg/L	Nitrógeno Amoniacal N-NH ₃ mg/L	Carbono Orgánico Total COT mg/L	Cloruros Cl mg/L	DBO O ₂ mg/L
Vc-pm-27	18/12/2020	378	<5,0	6,1	6,545	<2,5
Pozo estación de bombeo Meléndez	18/12/2020	130,5	<5,0	5,6	22,05	2,5
Pozo Casa 107 Meléndez	18/12/2020	68,6	<5,0	4,1	21,9	<2,5

Pozos Área de influencia SDFR Navarro	Fecha	DQO O ₂ mg/L	Nitritos	pH Unidades	Sólidos Disueltos Totales SDT mg/L
Vc-pm-27	18/12/2020	<25	<0,080	6,91	772
Pozo estación de bombeo Meléndez	18/12/2020	27	0,34	6,7	621
Pozo Casa 107 Meléndez	18/12/2020	25	<0,080	6,12	316

Pozos Área de influencia SDFR Navarro	Fecha	Cd mg/L	Cr mg/L	PI mg/L
Vc-pm-27	18/12/2020	<0,06	<0,1	<0,150
Pozo estación de bombeo Meléndez	18/12/2020	<0,06	<0,1	<0,150
Pozo Casa 107 Meléndez	18/12/2020	<0,06	<0,1	<0,150

5.2 Concentraciones de metales pesados en el sistema SDFR Navarro – Acuífero

A continuación, se presentan los datos de las concentraciones de los metales pesados en el sistema contaminado estudio de caso.

5.2.1 Concentraciones de metales pesados en el lixiviado crudo

En la tabla 5-4 se presentan las concentraciones de los metales pesados de muestras tomadas en los pozos de recolección y bombeo en la caracterización propia de la investigación realizada en diciembre de 2020. Las concentraciones de metales pesados de las campañas de monitoreo realizadas por la CVC y EMSIRVA E.S.P entre 1997 y 2020 se presentan en las tablas 5-5, tabla 5-6, tabla 5-7 y tabla 5-8, las muestras fueron tomadas en diferentes puntos del sistema SDFR Navarro – acuífero, en cada reporte aparece referenciado el punto de toma de la muestra. En la tabla 5-4 se observa que el único metal

76 Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.

pesado para el que se reportan valores por encima del límite de detección en el lixiviado crudo es el cromo (Cr) con valores de 0,76, 0,51 y 0,22 mg/L, lo cual está en concordancia con lo presentado en la figura 5-9, en la que se muestra que el cromo (Cr) es el único metal cuyos reportes presenta un gradiente decreciente en sus concentraciones en los reportes entregados por la CVC y EMSIRVA E.S.P entre 1997 y 2020. El gradiente se identifica en el período 2004 a 2019 en el pozo 44, con concentraciones de 1,16, 0,96, 0,52 y 0,40 mg/L para los años 2005, 2006, 2009 y 2019 respectivamente; las concentraciones de 2019 se encuentran en concordancia con las reportadas para el mismo metal en la caracterización propia de la investigación realizada en el año 2020.



Figura 5-3: Mapa de pH año 2000 en los pozos de la antigua red de monitoreo referenciados en la figura 4-2 .

Fuente: Elaboración propia.

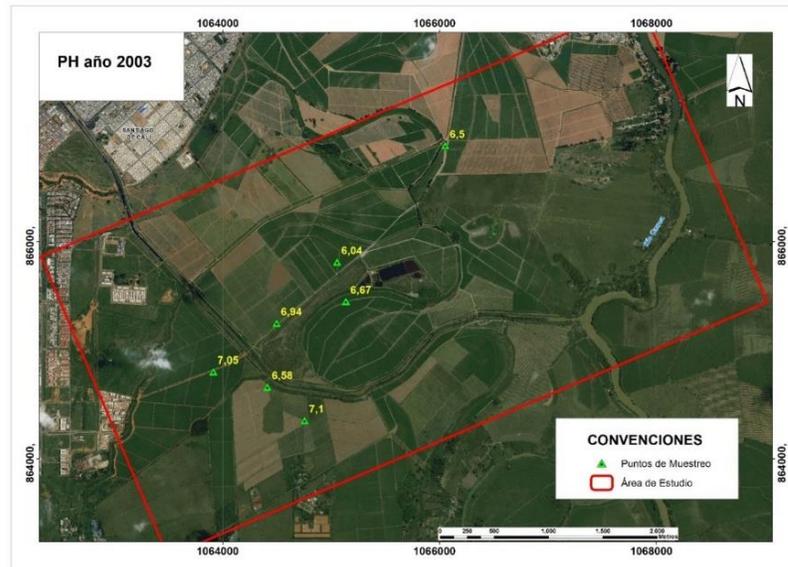


Figura 5-4: Mapa de pH año 2003 en los pozos de la antigua red de monitoreo referenciados en la figura 4-2.
Fuente: Elaboración propia.

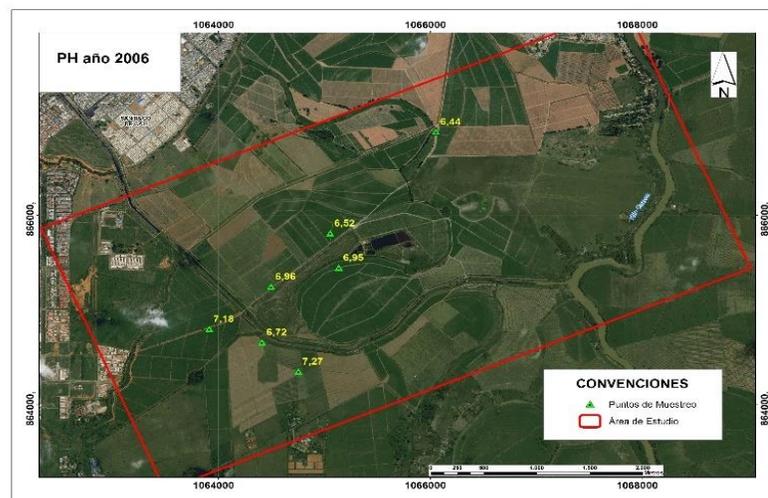


Figura 5-5: Mapa de pH año 2006 en los pozos de la antigua red de monitoreo referenciados en la figura 4-2.
Fuente: Elaboración propia.

78 Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.

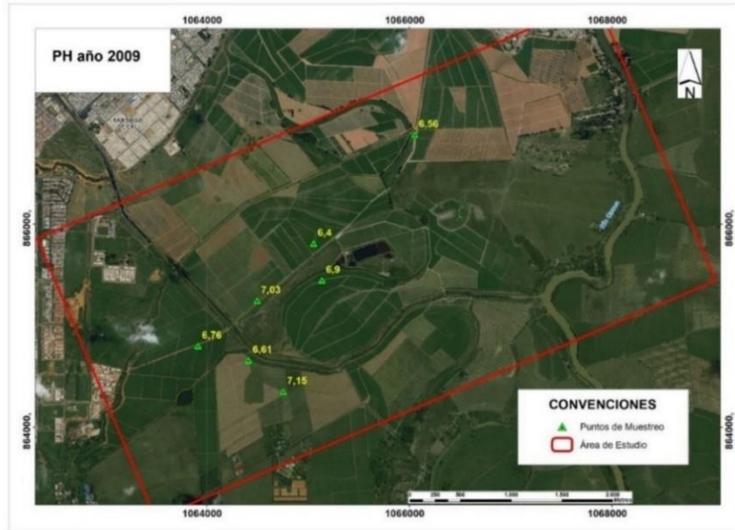


Figura 5-6: Mapa de pH año 2009 en los pozos de la antigua red de monitoreo referenciados en la figura 4-2.
Fuente: Elaboración propia.

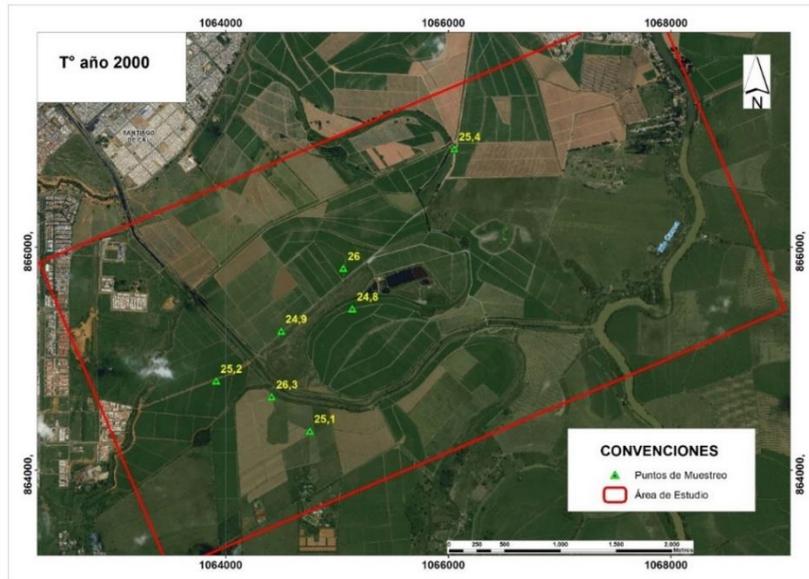


Figura 5-7: Mapa de temperatura año 2000 en los pozos de la antigua red de monitoreo referenciados en la figura 4-2.
Fuente: Elaboración propia

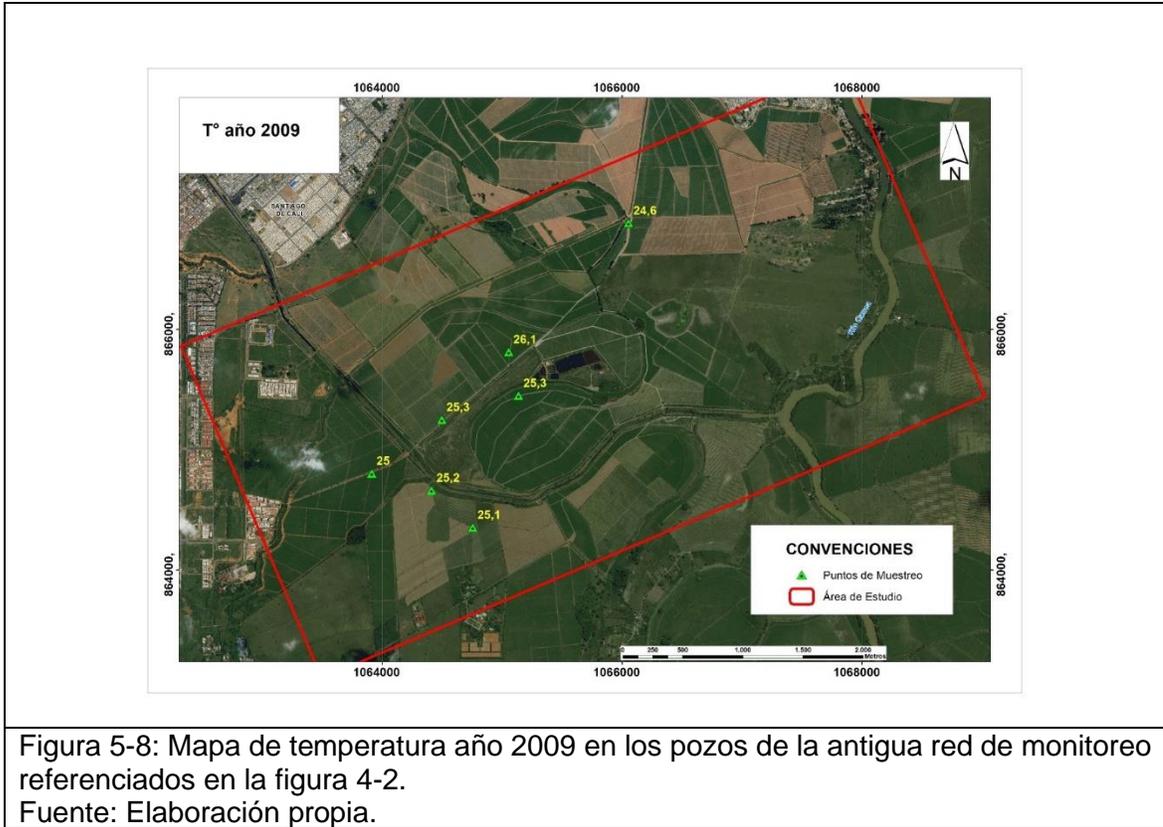


Figura 5-8: Mapa de temperatura año 2009 en los pozos de la antigua red de monitoreo referenciados en la figura 4-2.

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 5-4: Concentraciones de metales pesados en el lixiviado crudo en muestras tomadas en los pozos de recolección y bombeo de lixiviados referenciados en la figura 4-4 - campaña propia en diciembre del 2020.

Punto de Monitoreo	Fecha	Cd mg/L	Cr mg/L	Pb mg/L
Pozo de recolección y bombeo vaso A	18/12/2020	<0,06	0,764	<0,150
Pozo de recolección y bombeo vaso D	18/12/2020	<0,006	0,512	<0,150
Pozo de recolección y bombeo portería	18/12/2020	<0,04	0,224	<0,150



Figura 5-9: Variación temporal del Cr en el pozo 44 entre 2004 y 2020.
Fuente: Elaboración propia

5.2.2 Concentraciones de metales pesados en el sistema acuífero contaminado

Las concentraciones de los metales pesados en el acuífero se presentan en la tabla 5-5, tabla 5-6, tabla 5-7 y tabla 5-8. En la tabla 5-5 se presentan los reportes de las concentraciones de metales pesados de las campañas de monitoreo de EMSIRVA E.S.P de los años 2019 y 2020 en muestras tomadas en la nueva red de monitoreo; estos valores representan las condiciones actuales de las concentraciones de metales pesados en inmediaciones del SDFR Navarro. Se reportan valores por encima de los límites de detección únicamente para zinc (Zn) y cromo (Cr); la concentración de 7,29 mg/L reportada para el zinc (Zn) en el pozo 79 no está en concordancia con los demás reportes no sólo por considerarse alto respecto a los valores de los otros pozos, sino también porque por su ubicación, el pozo 79 presenta menor riesgo a ser impactado por los lixiviados del SDFR Navarro. En la tabla 5-5 se reportan para el cromo (Cr) valores muy cercanos a los límites de detección, por lo que se podría concluir que en la actualidad las concentraciones de metales pesados en el acuífero en inmediaciones del SDFR Navarro se encuentran por debajo de los límites de detección, con muy pocas excepciones. En las tabla 5-6, tabla 5-7 y tabla 5-8 se presentan los reportes de las concentraciones de metales con valores por encima de los límites de detección para Cromo (Cr), Cadmio (Cd) y Plomo (Pb) respectivamente, ésta selección se realizó de un total de 1.092 reportes de metales pesados de caracterizaciones realizadas por la CVC entre 1997 y 2019; para el cromo

(Cr) se identifican concentraciones consistentes en los pozos 14, 18, 20, 36, 44, 45,47, 49,51, 52, 53 todas inferiores a 1,0 mg/L, excepto, 1,16 mg/L en el pozo en 44 julio de 2005 y 1,36 mg/L en el pozo 47 diciembre de 2004, ambos pozos en el costado oriental del SDFR Navarro el más susceptible a contaminarse por encontrarse gradiente abajo del SDFR Navarro el sentido de flujo del acuífero. De los registros de cadmio (Cd) y plomo (Pb) los más consistentes son los usados en la corrida de la ecuación de transporte 3,5 mg/L y 0,03 mg/L respectivamente, para enero de 2003 y enero de 2006.

Tabla 5-5: Concentraciones de metales pesados en caracterizaciones realizadas por EMSIRVA E.S.P – muestras tomadas en los pozos de a nueva red de monitoreo referenciados en la figura 4-3 – noviembre de 2019 y diciembre del 2020.

Pozo Nueva Red de Monitoreo	Fecha	Cd mg/L	Cn mg/L	Zn mg/L	As mg/L	Cu mg/L	Hg mg/L	Cr mg/L	Ni mg/L	Pb mg/L
Vc-pm-72	29/11/2019	<0,04					<5,15	<0,288		<0,313
Vc-pm-72	11/12/2020	<0,006	<0,1	<0,006	<0,005	<0,01	<0,001	0,02	<0,01	<0,01
Vc-pm-73	29/11/2019	<0,04					<5,15	<0,288		<0,313
Vc-pm-73	11/12/2020	<0,006	<0,1	0,013	<0,005	<0,01	<0,001	0,02	<0,01	<0,01
Vc-pm-74	29/11/2019	<0,04					<5,15	<0,288		<0,313
Vc-pm-74	11/12/2020	<0,006	<0,1	<0,006	<0,005	<0,01	<0,001	0,02	<0,01	<0,01
Vc-pm-75	29/11/2019	<0,04					<5,15	<0,288		<0,313
Vc-pm-75	11/12/2020	<0,006	<0,1	0,011	<0,005	<0,01	<0,001	0,03	<0,01	<0,01
Vc-pm-76	29/11/2019	<0,04					<5,15	<0,288		<0,313
Vc-pm-76	11/12/2020	<0,006	<0,1	0,007	<0,005	<0,01	<0,001	0,03	<0,01	<0,01
Vc-pm-77	29/11/2019	<0,04					<5,15	<0,288		<0,313
Vc-pm-77	11/12/2020	<0,006	<0,1	0,015	<0,005	<0,01	<0,001	0,02	<0,01	<0,01
Vc-pm-78	29/11/2019	<0,04					<5,15	<0,288		<0,313
Vc-pm-78	11/12/2020	<0,006	<0,1	0,007	<0,005	<0,01	<0,001	0,02	<0,01	<0,01
Vc-pm-79	29/11/2019	<0,04					<5,15	<0,288		<0,313
Vc-pm-79	11/12/2020	<0,006	<0,1	7,25 ¹	<0,005	<0,01	<0,001	0,02	<0,01	<0,01

¹ El reporte del Zn en el pozo 79 aparece con un valor de 7,25 mg/L en el informe de la campaña de monitoreo realizado el 11 de diciembre de 2020 realizada por EMSIRVA E.S.P no está en concordancia con los reportes del monitoreo de noviembre de 2019 ni con los reportados en otros pozos de monitoreo con igual o mayor riesgo a la contaminación.

Tabla 5-6: Concentraciones de Cr por encima de los límites de detección campañas de muestreo realizadas por la CVC – Muestras tomadas en los pozos de la antigua red de monitoreo referenciados en la figura 4-2 entre los años 1997 - 2019.

Pozo	Ubicación	Fecha	Concentración Cr (mg/L)
Vc-pm-14	Navarro - Hda. Chumbum	11/10/1999	0,301
Vc-pm-14	Navarro - Hda. Chumbum	16/01/2006	0,342
Vc-pm-18	Hda. Meléndez	10/11/1999	0,289
Vc-pm-20	Hda. Meléndez	11/10/1999	0,249
Vc-pm-36	Relleno transitorio Navarro	18/07/2001	0,253
Vc-pm-44	Relleno transitorio Navarro	25/07/2005	1,158
Vc-pm-44	Relleno transitorio Navarro	17/01/2006	0,96
Vc-pm-44	Relleno transitorio Navarro	19/05/2009	0,525
Vc-pm-44	Relleno transitorio Navarro	26/11/2004	0,12
Vc-pm-45	Relleno transitorio Navarro	17/01/2006	0,38
Vc-pm-47	Basurero Navarro	03/12/2004	1,36
Vc-pm-49	Basurero antiguo EMSIRVA	16/01/2006	0,38
Vc-pm-51	Basurero antiguo Navarro	16/01/2006	0,36
Vc-pm-52	Basurero antiguo Navarro	16/01/2006	0,35
Vc-pm-53	Basurero antiguo Navarro	12/01/2006	0,22

Tabla 5-7: Concentraciones de cadmio (Cd) por encima de los límites de detección muestreos realizadas por la CVC - Muestras tomadas en los pozos de la antigua red de monitoreo entre los años 1997 - 2019.

Pozo	Ubicación	Fecha	Concentración Cd (mg/L)
Vc-pm-28	Hda. Meléndez	14/01/2003	3,506
Vc-pm-42	Navarro	29/11/2004	0,06
Vc-pm-44	Relleno transitorio Navarro	26/11/2004	0,03
Vc-pm-46	Relleno transitorio Navarro	26/11/2004	0,04
Vc-pm-47	Basurero Navarro	03/12/2004	0,04
Vc-pm-50	Basurero antiguo EMSIRVA	25/11/2004	0,03

Tabla 5-8: Concentraciones de plomo (Pb) por encima de los límites de detección muestreos realizados por la CVC - Muestras tomadas en los pozos de la antigua red de monitoreo entre los años 1997 – 2019.

Pozo	Ubicación	Fecha	Concentración Pb (mg/L)
Vc-pm-20	Hda. Meléndez	11/01/2006	0,0286
Vc-pm-25	Hda. Meléndez	18/07/2005	0,06
Vc-pm-34	Hda. Guadalajara - El estero	26/03/2008	71,37 ²

El análisis integral de los reportes de las caracterizaciones realizadas por la CVC, EMSIRVA y la presente investigación entre los años 1997 y 2020, evidencian decrecimiento gradual en los valores de las concentraciones de los principales parámetros que representan contaminación con lixiviados como son la DBO, DQO, COT y metales pesados. Los reportes muestran concordancia y consistencia espaciotemporal con el desarrollo y clausura del SDFR Navarro. Las bajas concentraciones de metales pesados que se reportan en las diferentes campañas se deben en parte a la formación de complejos con las diferentes formas de materia orgánica y las a condiciones hidrogeológicas del área de estudio como naturaleza, características y propiedades de la capa permeable y la que suprayace el acuífero, de los materiales de , ambas condiciones facilitan y estimulan la inmovilización y retardo de los metales pesados en el sistema acuífero, este fenómeno se evidencia incluso en muestras de pozos de monitoreo que se encuentran a distancias inferiores a 50 m del SDFR Navarro.

5.3 Especiación de metales en el sistema acuífero

El modelo de especiación se realiza para conocer las distintas formas químicas en que se presentan los metales pesados en el sistema acuífero para evaluar el potencial de migración y movilidad que presentan estos contaminantes hacia el río Cauca como receptor final. Las características fisicoquímicas para las cuales se modela la especiación

² El valor de la concentración de plomo (Pb) de 71,37 mg/L en el pozo 34 de la antigua red de monitoreo fue verificado en los reportes originales entregados por la CVC, sin embargo, no se tiene en cuenta por estar fuera del rango de los valores reportados en las diferentes campañas de monitoreo en los que se apoya la presente investigación.

química de los metales pesados se muestran en la tabla 5-10. En la tabla 5-9 se presentan los valores del potencial de oxido-reducción medidos en campo.

El potencial de oxido-reducción es uno de los parámetros fisicoquímicos más determinantes en la especiación química de los metales pesados en medio acuoso [67][70], es por esto por lo que, como primer paso en la modelación de las especies químicas de metales en el acuífero, se evalúan los valores de este parámetro en función de las actuales condiciones de contaminación del SDFR Navarro mostradas en la caracterización de EMSRIVA de diciembre del año 2020. Los valores del potencial ORP presentados en la tabla 9, están en concordancia con los niveles de contaminación presentados en la tabla 5-2; para los pozos 75, 76 y 78 se obtuvieron valores negativos del ORP (-35 mV, -159 mV y 209 mV respectivamente), lo cual representa las condiciones de campo debido a que en estos pozos se presenta la menor cantidad de oxígeno disuelto OD (ver tabla 5-10), y las concentraciones de COT, DQO y DBO más altas (ver tabla 5-2). En los pozos 72, 73, 74, 77 y 79 de la nueva red se obtuvieron valores positivos del ORP, esto está en concordancia también con las concentraciones de OD, COT, DBO y DQO; los valores negativos del ORP están asociados a los sectores donde se ha identificado una mayor contaminación, los valores positivos, son asociados a los puntos en que el efecto de la pluma de lixiviados ha sido menor; lo anterior puede confirmarse con los valores de OD y ORP de los pozos 74 y 79 los cuales presentan valores de oxígeno disuelto de 2,38 mg/L y 1,71 mg/L, y valores del potencial de oxido-reducción de + 271 mV y +189 mV.

Los resultados de la modelación de la especiación química para los pozos de la nueva red de monitoreo evidencian que los metales pesados de naturaleza catiónica especian químicamente en mayor porcentaje como iones libres divalentes (M^{+2}); en el reporte de la modelación se observa esta tendencia para el cadmio (Cd) y el zinc (Zn). Considerando lo extenso del archivo de resultados, se realiza el análisis de la especiación química para el cadmio (Cd) en cada pozo de la nueva red de monitoreo, los resultados se presentan en la figura 5-10, en ésta puede observarse que los menores porcentajes de especiación para Cd^{2+} están asociados a los pozos 75 y 78 con el 65% y 64% respectivamente, este fenómeno posiblemente pueda atribuirse a las altas concentraciones de sólidos disueltos totales [45], en los que se reportan valores de (TDS) de 1427 mg/L y 535 mg/L respectivamente, evidenciando el grado de contaminación del acuífero en estas zonas; lo

anterior se debe a que en medios con alta presencia de iones, los metales tienden formar complejos con estos [45], para el estudio de caso, los más representativos son CdSO_4 , CdHCO_3^+ y CdCl^+ , con porcentajes de 17%, 10% y 6% para el pozo 75, y de 27%, 7% y 1% para el pozos 78. Los pozos en que más altos porcentajes de Cd^{2+} se reportan son el 74, 76 y 79 con porcentajes de 85%, 89% y 91% respectivamente, estos valores pueden estar asociados a las bajas concentraciones de solidos disueltos totales (TDS), con valores de 161mg/L, 170 mg/L y 108 mg/L respectivamente. Una vez la pluma contaminante del SDFR Navarro alcanza el acuífero, sus características fisicoquímicas tienden a equilibrarse con las de éste por mecanismos de advección y dispersión, generando un efecto de decrecimiento gradual de la materia orgánica en sus diferentes formas, con esto, los metales no cuentan con compuestos para formar complejos, generándose de esta manera las formas libres, las cuales no solo presentan mayor movilidad sino también mayor ecotoxicidad.

Tabla 5-9: Potencial de oxido – reducción (ORP) – potencial de reducción (Eh) – pozos de la nueva red de monitoreo referenciado en la figura 4-3 - diciembre de 2020.

Pozo	Potencial de oxido - reducción (mV)	Eh (mV)
PM-72	175	411
PM-73	190	426
PM-74	271	507
PM-75	-35	201
PM-76	-159	77
PM-77	134	370
PM-78	-209	27
PM-79	189	425

Tabla 5-10: Características fisicoquímicas y parámetros para la modelación de la especiación- Caracterización EMSIRVA E.S.P en los pozos de la nueva red de monitoreo referenciados en la figura 4-3 – diciembre de 2020.

Pozo	Temp °C	pH	Conductividad uS/cm	Eh mV	DO mg/L	TDS mg/L	Na mg/L	K mg/L
Vc-PM-72	25,5	7,1	273	411	0,34	271	55,79	22,8
Vc-PM-73	25,4	6,8	824	426	1,56	425	94,17	31,1
Vc-PM-74	25,1	6,6	369	507	2,38	161	11,2	1,53
Vc-PM-75	26,6	7,8	2.738	201	0,19	1427	566,04	230,2
Vc-PM-76	26,5	7,6	326	77	0,82	170	28,58	5,59
Vc-PM-77	25,4	7,3	543	370	1,21	282	62,66	1,53
Vc-PM-78	28,3	6,8	1.012	27	0,84	535	174,09	67,9
Vc-PM-79	25,3	6,6	207	425	1,71	108	9,7	0,66

Pozo	Ca mg/L	Mg mg/L	HCO3 mg/L	Cl mg/L	SO4 mg/L	F mg/L	NO3 mg/L	Si mg/L
Vc-PM-72	32,00	13,94	213,4	29,7	58,2	0,58	0,5	0,453
Vc-PM-73	66,94	42,81	321,5	111,95	70,2	0,1	0,5	0,453
Vc-PM-74	44,77	35,86	202,1	20,00	58,1	0,36	0,5	0,453
Vc-PM-75	18,26	18,1	1.010,00	112,62	130,0	0,54	2,63	0,453
Vc-PM-76	26,56	17,92	195,4	20,00	5,0	0,19	0,5	0,453
Vc-PM-77	56,68	62,97	479,8	20,00	29,1	0,1	0,5	0,453
Vc-PM-78	35,25	32,22	416,8	261,5	5,0	0,37	0,84	0,453
Vc-PM-79	13,41	17,03	138,7	20,00	5,0	0,1	0,81	0,453

Pozo	Al ug/L	As ug/L	Pb ug/L	Cd ug/L	Cu ug/L	Zn ug/L	Fe ug/L	Mn ug/L
Vc-PM-72	490,00	5,00	10,00	6,00	10	6,00	16.330,00	2.460,00
Vc-PM-73	420,00	5,00	10,00	6,00	10	13,00	15.620,00	2.860,00
Vc-PM-74	1.030,00	5,00	10,00	6,00	10	6,00	7.010,00	730,00
Vc-PM-75	850,00	5,00	10,00	6,00	10	11,00	3.930,00	260,00
Vc-PM-76	460,00	5,00	10,00	6,00	10	7,00	1.360,00	240,00
Vc-PM-77	2.070,00	5,00	10,00	6,00	10	0,15	1.970,00	500,00
Vc-PM-78	4.250,00	5,00	10,00	6,00	10	7,00	11.150,00	410,00
Vc-PM-79	520,00	5,00	10,00	6,00	10	7.250,00	290,00	190,00

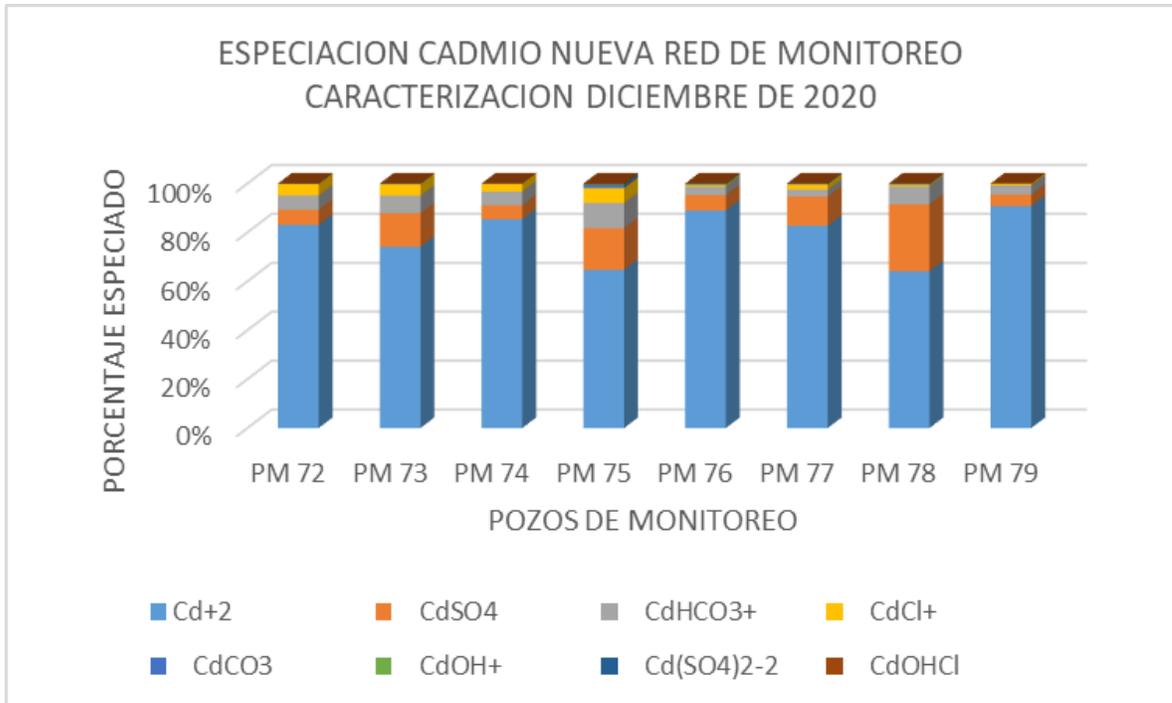


Figura 5-10: Cuadro comparativo especiación cadmio (Cd) en los pozos de la nueva red de monitoreo referenciados en la figura 4-3 - diciembre de 2020.

Fuente: Elaboración propia.

5.4 Modelo conceptual del SDFR Navarro

El modelo conceptual del caso de contaminación se realiza mediante el desarrollo de tres componentes a saber: fuente de contaminación, mecanismos de transporte y receptores finales de los contaminantes [27][41].

5.4.1 Desarrollo del Sistema de disposición final de residuos sólidos (SDFR) Navarro como fuente de contaminación

El SDFR en estudio está ubicado en el corregimiento de Navarro, perteneciente al Municipio de Cali. En la Figura 5-11 se muestra la localización general de la zona de estudio en el contexto nacional, departamental, regional y local.

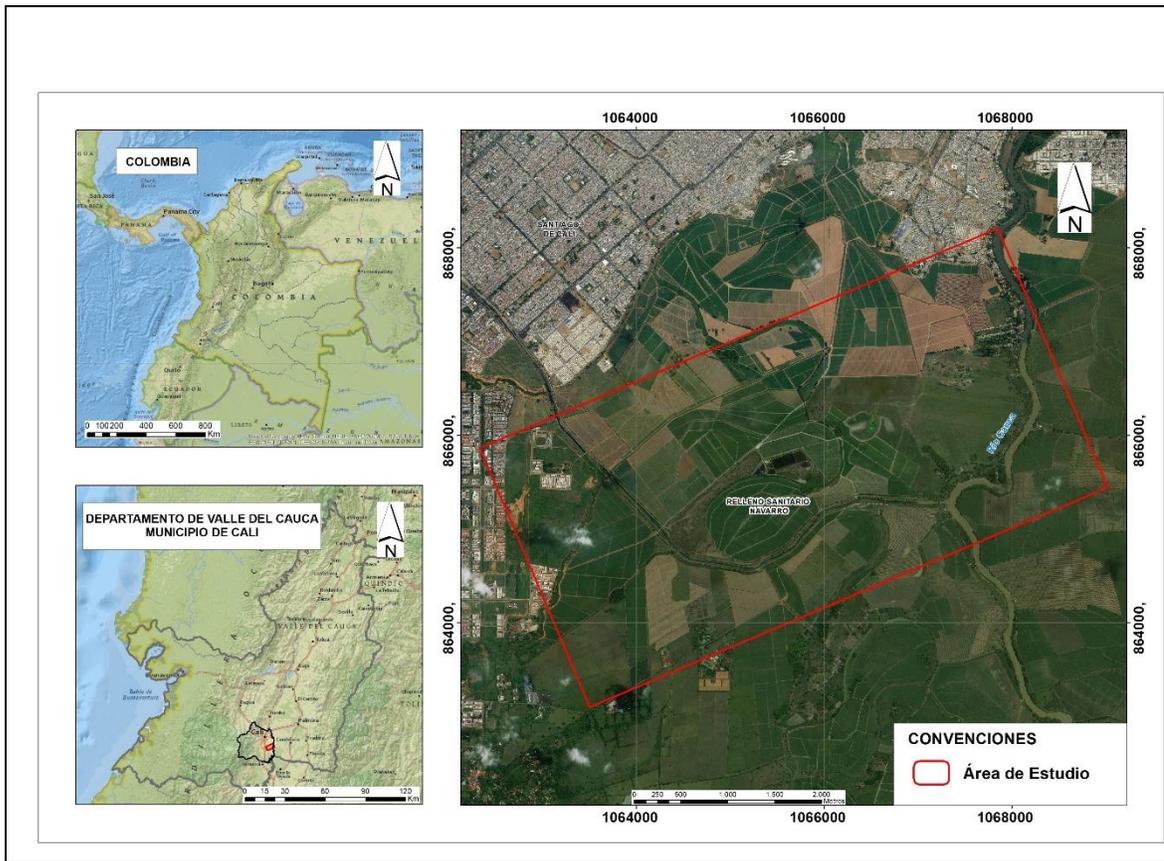


Figura 5-11: Localización general del área de estudio en el contexto nacional, departamental, regional y local.
Fuente: Elaboración propia.

El primer paso en la elaboración del modelo conceptual del acuífero contaminado es identificar y definir la fuente contaminante, en este caso el SDFR Navarro, el cual inició operaciones en el año 1969 [19] como un botadero a cielo abierto llenando una excavación antrópica realizada para la extracción de material para la construcción de un dique de control de inundaciones causadas por el río Cauca en esta zona de la ciudad de Cali [19]. La disposición de residuos se inicia sin la implementación de ningún sistema de recolección y evacuación de lixiviados ni impermeabilización de taludes. Los residuos fueron dispuestos directamente en la depresión existente, aspecto que a mediano y largo plazo determinaría la magnitud del proceso de contaminación. El SDFR Navarro, en su etapa previa a la clausura (año 2006), alcanzó a recibir 1.800 ton/día de residuos generados por

una población de 2.400.000 habitantes [19]. La totalidad de los componentes (celdas y lagunas de almacenamiento de lixiviados) de las diferentes etapas de desarrollo abarcan un área de 170.000 m² y una altura máxima del lleno de 65 m sobre el nivel original del suelo, acumulando 15 millones de toneladas de residuos sólidos durante un tiempo de operación de 30 años [19].

Desde el punto de vista ambiental, uno de los aspectos más críticos que presenta el SDFR Navarro es que aproximadamente 20 m de la columna de residuos sólidos del Cerro Antiguo se encuentra inmersa en contacto directo y permanente con el acuífero dado que el nivel freático en el área de influencia directa del SDFR Navarro a lo largo del año fluctúa entre 2 m y 3 m [5]; este aspecto determina de manera importante los patrones de transporte de contaminantes y la gravedad del nivel de contaminación del estudio de caso. La clausura del Cerro Antiguo, el vaso que originalmente se desarrolló, se realizó en el año 2001, por exigencia de la autoridad ambiental, Corporación Autónoma Regional de Valle del Cauca CVC. El cerro antiguo genera múltiples impactos ambientales, siendo el más grave, el causado por los lixiviados, el cual ha alcanzado tasas de generación de entre 7L/s y 30 l/s para períodos secos y húmedos respectivamente [19]. La masa de residuos sólidos del Cerro Antiguo que se encuentra bajo el nivel del suelo permanece en contacto directo con el más superficial de dos sistemas acuífero aluvial, la denominada unidad acuífero A que funciona como acuífero libre con un espesor promedio de 50 m, y conductividad hidráulica en un rango de 20 m/día y 50 m/día [19]. Estas características del desarrollo del SDFR Navarro se muestran en la figura 5-12 y figura 5-13. El sistema acuífero en estudio presenta conexión hidráulica con el río Cauca a 6,5 km de la captación de la planta de potabilización de Puerto Mallarino en la que se trata aproximadamente el 40% del agua del sistema de Acueducto de la ciudad de Santiago de Cali; el acuífero cuenta con un volumen de almacenamiento de $500 \times 10^6 \text{ m}^3$, convirtiéndose en una de las grandes reservas de agua de esta Ciudad [19]; las anteriores, son dos condiciones críticas de afectación desde los puntos de vista ambiental y de salud pública que han motivado varias investigaciones científicas y no científicas del estudio de caso. Para un mejor entendimiento del SDFR Navarro como fuente de contaminación, se describe a continuación su desarrollo, desde los inicios hasta su clausura.

La primera etapa de la zona antigua abarca un área aproximada de 50.000 m² y 20 m de profundidad [5], fue operada hasta el año 1976 [5]. En la figura 5-12 se muestran las condiciones iniciales de operación del SDFR Navarro.

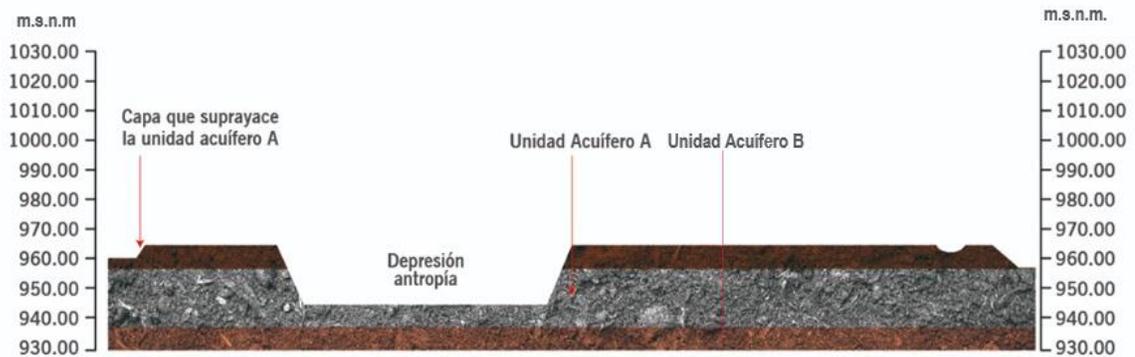


Figura 5-12: Condiciones iniciales en las que se desarrolló el cerro Antiguo.
Fuente: Elaboración propia.

Una vez el lleno en la depresión antrópica alcanza el nivel del suelo en el año 1976 [5], se continuó con la disposición de residuos sólidos sobre la misma, conformando una masa de en forma piramidal que llegó a alcanzar una altura de 65 m y ocupar un área aproximada de 50.000 m² en la que finalmente se consolidaron Cerro Antiguo y Cerro de Hospitalarios, ambos oficialmente clausurados en septiembre de 2001 [19]. Los lixiviados de estos dos cerros que se generaban en la masa de residuos sólidos por encima del nivel original de suelo se recolectaban y trataban parcialmente en dos lagunas no impermeabilizadas que además rebosaban con frecuencia, por lo que también fueron fuente puntual de contaminación con lixiviados. En la figura 5-13 se muestran la conformación final de los cerros antiguo y hospitalario. En la figura 5-14 y figura 5-15, tomadas de Google Earth en el año 2017, se muestra el desarrollo de los Cerros Antiguo, Cerro Hospitalarios y las lagunas de recolección de lixiviados para los años 1970 y 2001 respectivamente.

Una vez la zona antigua fue clausurada, se adecuaron varias celdas para la disposición final de residuos con mejores condiciones técnicas en términos de profundidad de emplazamiento del lleno, impermeabilización y adecuación de los sistemas de captación y evacuación de lixiviados, etapa a la que se le denominó zona transitoria, contigua al Cerro Antiguo; se desarrolló en dos fases, en la primera se adecuaron tres (3) celdas con un área total aproximada de 54.400 m² [5], operaron desde octubre de 2001 hasta agosto de 2002 [5], la segunda la conformaron 4 celdas que ocuparon un área aproximada de 58.000 m², operó desde septiembre de 2002 hasta septiembre de 2004, ambas fases alcanzaron la cota 995 [5], llegando al mismo nivel del cerro antiguo, aspecto que permitió prolongar la vida útil de esta zona hasta septiembre de 2007 [20]. Para la zona transitoria se construyeron cuatro lagunas para almacenamiento de lixiviados. En la figura 5-16 y figura 5-17 se presentan imágenes de la zona transitoria tomadas de Google Earth en el año 2017.

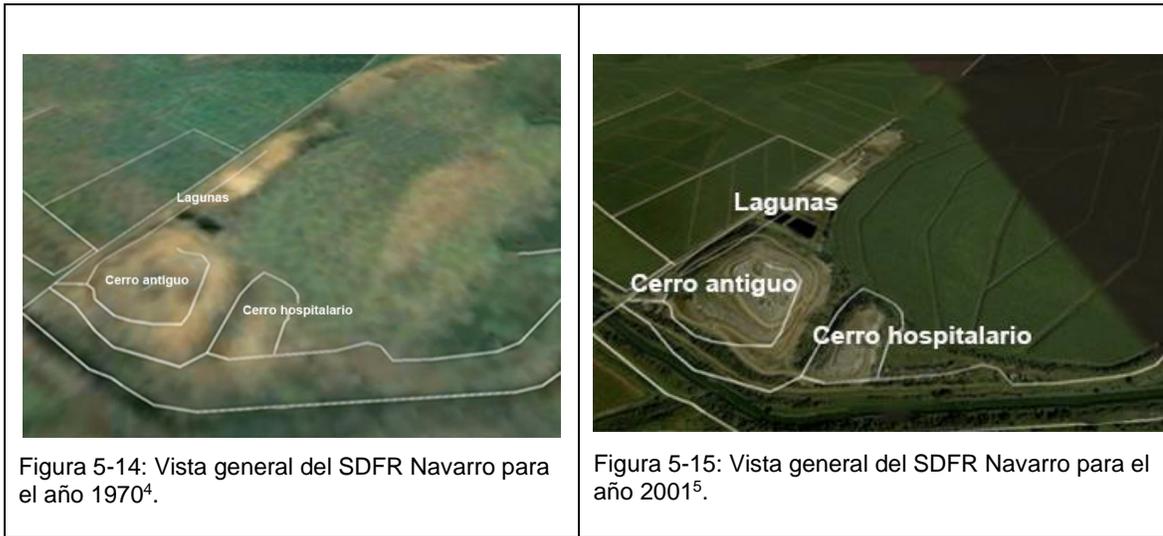


Figura 5-13: Conformación final de los Cerros Antiguo y Hospitalarios.³
Fuente: Elaboración propia.

Se adecuó una última celda denominada zona nueva, ocupando un área aproximada de 20.000 m², aledaña a la zona transitoria, con la que se extendió la operación del sistema

³ Conformación final de los Cerros Antiguo y Hospitalario. Obsérvese que el lleno en el cerro antiguo alcanza una altura de 65 m sobre el nivel original del suelo. Parte de la masa de residuos sólidos queda inmersa en el acuífero y parte por fuera.

desde octubre de 2007 hasta junio de 2008, fecha en la que oficialmente se clausuró de manera definitiva el SDFR Navarro [20]. En la figura 5-18 y 5-19 tomadas de Google Earth se presenta una vista general de esta zona. En las diferentes etapas de desarrollo del SDFR Navarro se implementaron sistemas de lagunas para la recolección de lixiviados, en épocas de bajas precipitaciones funcionaban como sistema de almacenamiento y depuración parcial de lixiviados, sin embargo, en época de altas precipitaciones rebosaban generando graves contaminación en su perímetro [5]. En la figura 5-14 a 5-19 tomadas de Google Earth en el año 2017, se muestra la secuencia de adecuación del sistema de lagunas en diferentes épocas de desarrollo del SDFR Navarro.



⁴ Obsérvese el cerro Antiguo y el cerro Hospitalarios y las respectivas lagunas de recolección y tratamiento de lixiviados en el año 1970.

⁵ Obsérvese el cerro Antiguo y el cerro Hospitalarios en su etapa previa a la clausura; las lagunas de recolección y tratamiento de lixiviados y claramente definida el área para el desarrollo de la zona transitoria.



Figura 5-16: Vista general del SDFR Navarro para el año 2007⁶.



Figura 5-17: Vista general del SDFR Navarro para el año 2017⁷.



Figura 5-18: Vista general de la zona Nor-este del SDFR Navarro para el año 2017⁸.



Figura 5-19: Vista general de la zona Nor-este del SDFR Navarro para el año 2017⁹.

Fuente: Tomado de Google Earth año 2017.

En el SDFR Navarro la totalidad del área en la que se dispusieron residuos sólidos es susceptible a contaminar el acuífero y la capa que lo suprayace, sin embargo, por la profundidad de emplazamiento de los residuos sólidos (20 m de columna por debajo del nivel original del suelo en contacto directo con la Unidad Acuífero A) y las condiciones

⁶ Se observan los cerros Antiguo y Hospitalarios Clausurados, la zona transitoria en operación y las lagunas de recolección y almacenamiento de lixiviados.

⁷ Se observan las diferentes etapas clausuradas y el sistema de lagunas de recolección y almacenamiento de lixiviados.

⁸ Obsérvese la zona de emplazamiento de las lagunas de recolección y almacenamiento de lixiviados, estos son impulsados desde los diferentes pozos de recolección y bombeo construidos en los diferentes vasos del SDFR Navarro. Se observa igualmente la zona de emplazamiento del sistema de depuración de lixiviados en condiciones actuales.

⁹ Obsérvese la zona de emplazamiento del sistema de depuración de lixiviados, la cual se construyó en el marco del programa de control y manejo ambiental del sistema de recolección de basuras en su etapa postclausura; a pesar de encontrarse clausurado, la generación de lixiviados continua.

constructivas en general (ningún sistema de control de lixiviados), el cerro antiguo es el componente del SDFR Navarro que más impacta a largo plazo, por lo que se considera la fuente más significativa de lixiviados y metales pesados, esto sin desconocer que en la actualidad los patrones de contaminación han decrecido de manera significativa, y que es muy probable que esta tendencia se mantenga en el tiempo [1][2][3][8].

5.4.2 Identificación de las condiciones hidrogeológicas que influyen en la migración y transporte de los metales pesados hacia el acuífero y el río Cauca como receptores finales

Los procesos de migración, transporte, inmovilización y retardo de las diferentes formas de los metales pesados en un acuífero presentan como aspectos más determinantes las condiciones hidrogeológicas y las características físicas y mineralógicas de la fase sólida de éste y de la capa que lo suprayace. A continuación, se realiza una descripción de las principales condiciones hidrogeológicas en área del SDFR Navarro desde el contexto regional al local y como influyen en la migración y transporte de los contaminantes en estudio. Se identifican aspectos de la geología regional y local, unidades acuíferas del área y características generales, como homogeneidad, conductividades hidráulicas, líneas preferenciales de flujo, estratigrafía a detalle en el perímetro del SDFR Navarro entre otros, además, las características físicas y mineralógicas de la fase sólida del acuífero y la capa que lo suprayace.

Caracterización geológica en el área del SDFR Navarro

El valle geográfico del río Cauca está enmarcado por la cordillera Occidental y la cordillera Central; se originó por una depresión interandina durante el Cretácico Inferior. Esta fosa tectónica fue rellenada por sedimentos cuaternarios de origen aluvial, aportados principalmente por el río Cauca y por los cursos tributarios de ambas cordilleras [5] (INGEOMINAS, 2005); diferentes procesos geológicos permitieron la formación de un gran depósito de gravas, arenas y arcillas, que se seleccionaron a partir de la fuente de origen (tamaño, calibre, redondez, etc.) con características hidrogeológicas muy apropiadas para el almacenamiento de las aguas subterráneas [5] (Sandoval y Ramírez, 2007). A

continuación, se describen las principales unidades geológicas – geomorfológicas en la zona del SDFR Navarro y las cuales se pueden visualizar en la figura 5-20.

Llanura aluvial del río Cauca (Qal 1)

Esta unidad se presenta como crestas bajas paralelas al cauce del río Cauca que pierden altura y pendiente a medida que se alejan de este [5]. Estas geoformas conforman el 20% del mapa geológico de la zona de SDFR Navarro de la figura 5-20. En general los depósitos son sueltos y conformados por materiales heterogéneos que varían entre gravas, arenas, limos y arcillas [5]. Análisis de muestras de la zona de estudio han arrojado composiciones del suelo de 50% de arenas y gravas, un 40% a fragmentos líticos y un 10% a minerales accesorios [5].

Abanicos aluviales (Qal 2)

Compuestos por materiales asociados a flujos torrenciales depositados por los principales afluentes del río Cauca [5]. En la figura 5-20 se observa que esta unidad se encuentra en su mayoría en las zonas de influencia de los ríos Meléndez y Lili. En su parte más distal se encuentra conformada por materiales finos bien seleccionados; cerca al ápice su granulometría es mayor y se encuentran pobremente seleccionados [5].

Cauces o meandros abandonados (Qal 3)

Corresponden a lechos de fuentes superficiales que por procesos naturales o antrópicos son aislados o abandonados [5], en algunos sectores contienen agua y en otros materiales arcillosos [5].

Depósitos de pantanos aluviales (Qal 4)

Son depósitos sedimentarios acumulados en las zonas inundables [5]. Corresponden principalmente a depósitos arcillosos, dentro de la zona de estudio ocupan aproximadamente un 7% del área total [5].

Zonas desecadas y rellenos de cauce (Qal 5)

Corresponde a zonas de antiguos pantanos, conformados por sedimentos finos, drenados natural o artificialmente [5]. Este tipo de unidad es la de mayor importancia en la zona de estudio representando un 40% de área representada en la figura 5-20 [5].

Depósitos aluviales activos y terrazas (Qal 6)

Son los depósitos aluviales recientes, acumulados en las llanuras y márgenes de las fuentes superficiales, encontrados en forma de barras, playas y terrazas, con granulometría variable (arenas, gravas, cantos y bloques) [5].

Barras puntuales o albardones semilunares (Qal 7)

Bancos de arena que se desarrollan en el lado interno de la curva de un meandro. Estos materiales se encuentran asociados al antiguo cauce del río Cauca [5]. El SDFR Navarro se localiza sobre esta unidad (INEGOMINAS, 2005)[5].

Formación Jamundí (TQj)

Definida formación Jamundí para referirse a depósitos de abanicos aluviales no consolidados que afloran en el suroccidente de Cali, y que suprayacen discordantemente al grupo Cauca [5]. De acuerdo con (Nivia 2001) [5], esta formación consiste en depósitos de gravas y cantos no consolidados, la matriz que envuelve estos clastos es predominantemente arcillosa y de color rojizo [5].

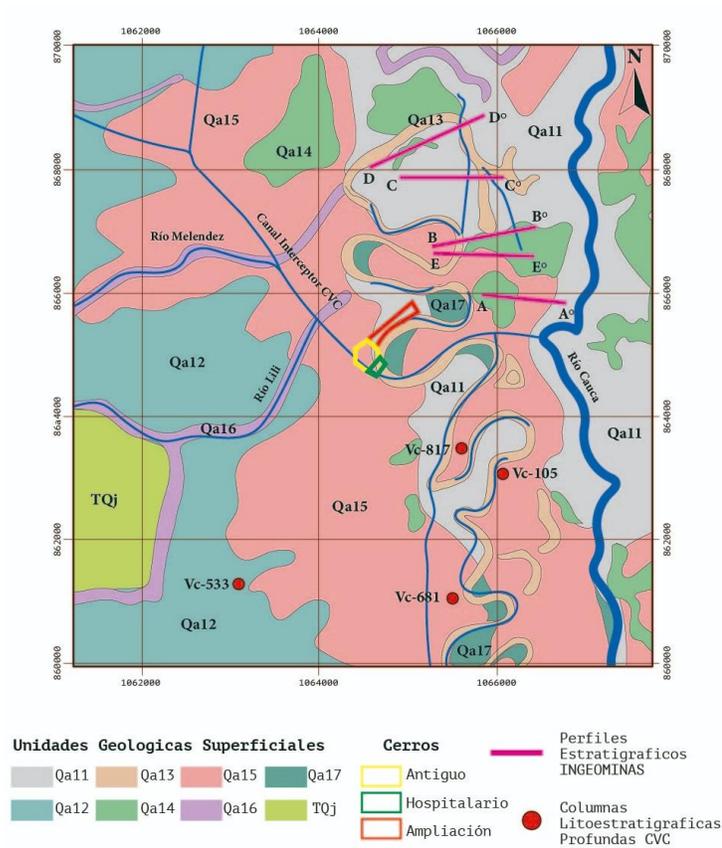


Figura 5-20: Principales unidades geológicas – geomorfológicas superficiales en la zona de estudio.

Fuente: Tomado de Márquez [5].

Identificación de las unidades hidrogeológicas regionales en el alto valle del cauca

A finales de 1967, la CVC inicio los estudios hidrogeológicos en el alto valle del río Cauca, para la ejecución del estudio la región se dividió en dos áreas que denominaron zona sur y norte. El estudio permitió identificar el denominado Acuífero del Cauca, el cual en la zona sur abarca un área de 4600 km² de los cuales 3000 km² corresponden a tierras planas y 1.600 km² a las estribaciones de las cordilleras central y occidental [5]; presenta dos niveles acuíferos que se conocen como Unidades A y C y un nivel acuicludo denominado unidad B [5]. Desde el contexto regional en la figura 5-21 se muestra el modelo hidrogeológico conceptual regional del sistema acuífero del sur del departamento del Valle del Cauca [11]. A nivel regional, la unidad acuífera A presenta un espesor entre 50 y 60 m, en zonas próximas al río Cauca su espesor promedio es de 120 m con un 35% a 40% de

capas acuíferas, 45 m en promedio [5]. Los acuíferos en esta zona son, principalmente, libres y semiconfinados [5]. Desde el punto de vista ambiental y para el objetivo de la presente investigación, esta unidad cuenta con una importante característica, litológicamente está constituida por una secuencia alterna de capas permeables e impermeables, aspecto que le genera un gran potencial de inmovilización y retardo de especies metálicas contaminantes en los cuales se enfoca el presente trabajo de investigación. La Unidad B, también conocida como Nivel Intermedio, se encuentra entre 120 y 200 m de profundidad. Los sedimentos que la componen son de naturaleza arcillosa, aunque es común encontrar limos y lentes de arenas y gravas de poco interés desde el punto de vista hidrogeológico; su espesor promedio es de 60 m, pero en algunos sitios alcanza los 80 m [5]; por sus características, actúa como base del sistema acuífero superior y como techo del sistema acuífero inferior [5], lo que también le confiere una gran importancia en términos de protección de los acuíferos confinados del nivel inferior. La unidad C, también definida como nivel inferior del acuífero del Cauca; no cuenta aún con una geometría bien definida [5], sin embargo, en algunas perforaciones realizadas en la ciudad de Cali, se han encontrado espesores de 250 m con porcentaje de materiales permeables del 30% [5].

CONVENCIONES

Símbolos	Descripción
A	Unidad A: Gravas y Arenas (Acuífero Superficial)
B	Unidad B: Arcillas
C	Unidad C: Gravas y Arenas (Acuífero profundo)
Qal	Depósito Aluvial
Qca	Cono Aluvial
T	Arenas, limolitas, conglomerados
Jka	Lavas Basálticas
Pzb	Esquistos
A	Dirección de flujo
Qalar	Aluvial Arcilloso
	Fallas

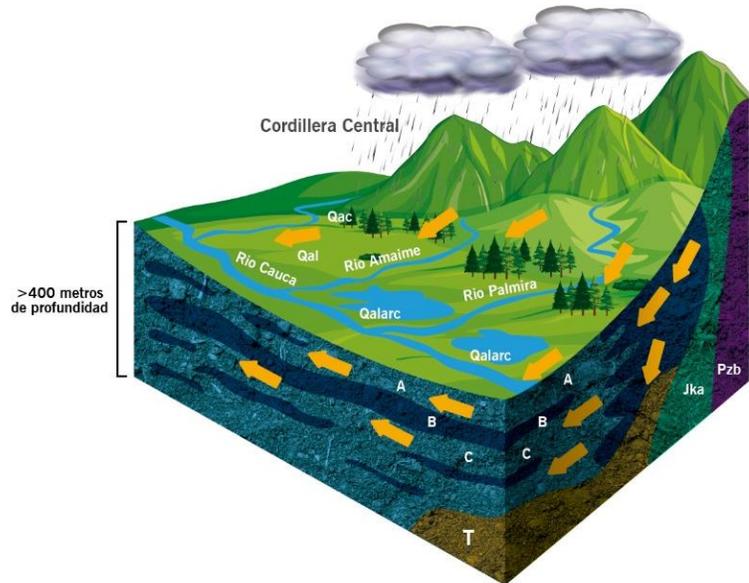


Figura 5-21: Modelo hidrogeológico conceptual regional del sistema acuífero del sur del departamento del Valle del Cauca.

Fuente: adaptado de [11].

Identificación de las unidades hidrogeológicas en la zona del SDFR Navarro

En este literal se presenta la descripción de las unidades hidrogeológicas de la zona del SDFR Navarro, identificadas en estudios realizados con anterioridad por entidades como la CVC e INGEOMINAS [5], las cuales están en concordancia con las unidades acuíferas regionales, encontrando en la zona del SDFR Navarro, el modelo hidrogeológico local coincide al establecido a nivel regional, con la presencia de las tres unidades acuíferas definidas (A,B y C) [5]. Para esta identificación, se toman elementos e información de las columnas estratigráficas encontradas en la construcción de los pozos y perfiles geofísicos, corroboradas adicionalmente con las columnas estratigráficas obtenidas del proceso de construcción de los pozos que conforman la nueva red de monitoreo implementada por EMSIRVA E.S.P. En la zona del SDFR Navarro, como primer componente existe la denominada unidad superficial la cual presenta espesores de entre 0,30 y 12 m, se encuentra constituida principalmente por limos arcillosos y arenosos, y arcillas blandas [5]; juega un papel muy importante desde los puntos de vista hidrogeológico, hidrológico y ambiental, ya que sus características le permiten diferir el flujo vertical hacia el acuífero, en algunas zonas donde su espesor es casi nulo permiten que el acuífero se comporte como libre, en otras zonas de acuerdo al espesor de la capa superficial se comporta como

semiconfinado. Desde el punto de vista ambiental, esta capa presenta gran importancia no solo por la atenuación a los derrames superficiales de lixiviados hacia el acuífero, sino también por el transporte de coloides y materia orgánica que determinan en parte los patrones de transporte de especies metálicas disueltas en los lixiviados.

La unidad acuífero A en el área del SDFR Navarro presenta espesores entre 28 y 83 m de [5], aflora en sentido Nor-este hacia los sectores de los antiguos paleocauces, en zonas próximas al río Cauca su espesor promedio es de 120 m con un 35 a 40% de capas acuíferas, 45 m en promedio [5]. Los acuíferos en esta zona son principalmente libres y semiconfinados. La Unidad A se encuentra en algunos sectores semiconfinada debido a la presencia de la Unidad Superficial [5], sin embargo, aflora en sentido Nor-este, hacia los sectores de los antiguos paleocauces del río Cauca, presentando un comportamiento de acuífero libre (INGEOMINAS, 2003). Litológicamente está constituida por depósitos no consolidados de arenas limosas, gravas y arenas de diferente granulometría, con presencia de algunos lentes limo-arcillosos de poco espesor, Márquez [5]. La unidad B, presenta en la zona como un estrato impermeable en donde predominan materiales finos limosos, con abundante arcilla orgánica y suelo fósil que correspondió a una etapa de calma y poco dinamismo del sistema de depositación del río Cauca (DAPM-CON-05, 2005) [5]. En esta unidad, cuyo espesor aproximado es de 100 m, también se presentan niveles lenticulares de gravas y arenas. Hidráulicamente actúa como manto confinante por su carácter predominantemente acuicludo [5]. La base de la Unidad B constituye el techo del acuífero inferior, el que es denominado por la CVC como Unidad C, esta unidad se comporta típicamente como un acuífero confinado, de presión artesiana y flujo surgente (DAPM-CON-05-2005). Está conformada por arenas medias a muy gruesas y gravas finas a medias, de muy buena selección, intercaladas ocasionalmente con lentes de granulometría fina, limo-arcillosos [5]. La figura 5-22 se muestra un perfil de identificación de las unidades hidrogeológicas presentes en el área del SDFR Navarro, correspondiente a la sección D -D' de la imagen adjunta de la figura 5-22. En el área del SDFR Navarro, la unidad hidrogeológica B, como capa confinante está conformada por materiales finos tales como limos y arcillas [5], característica que le da propiedades para la inmovilización de especies metálicas funcionando como un manto de adsorción.

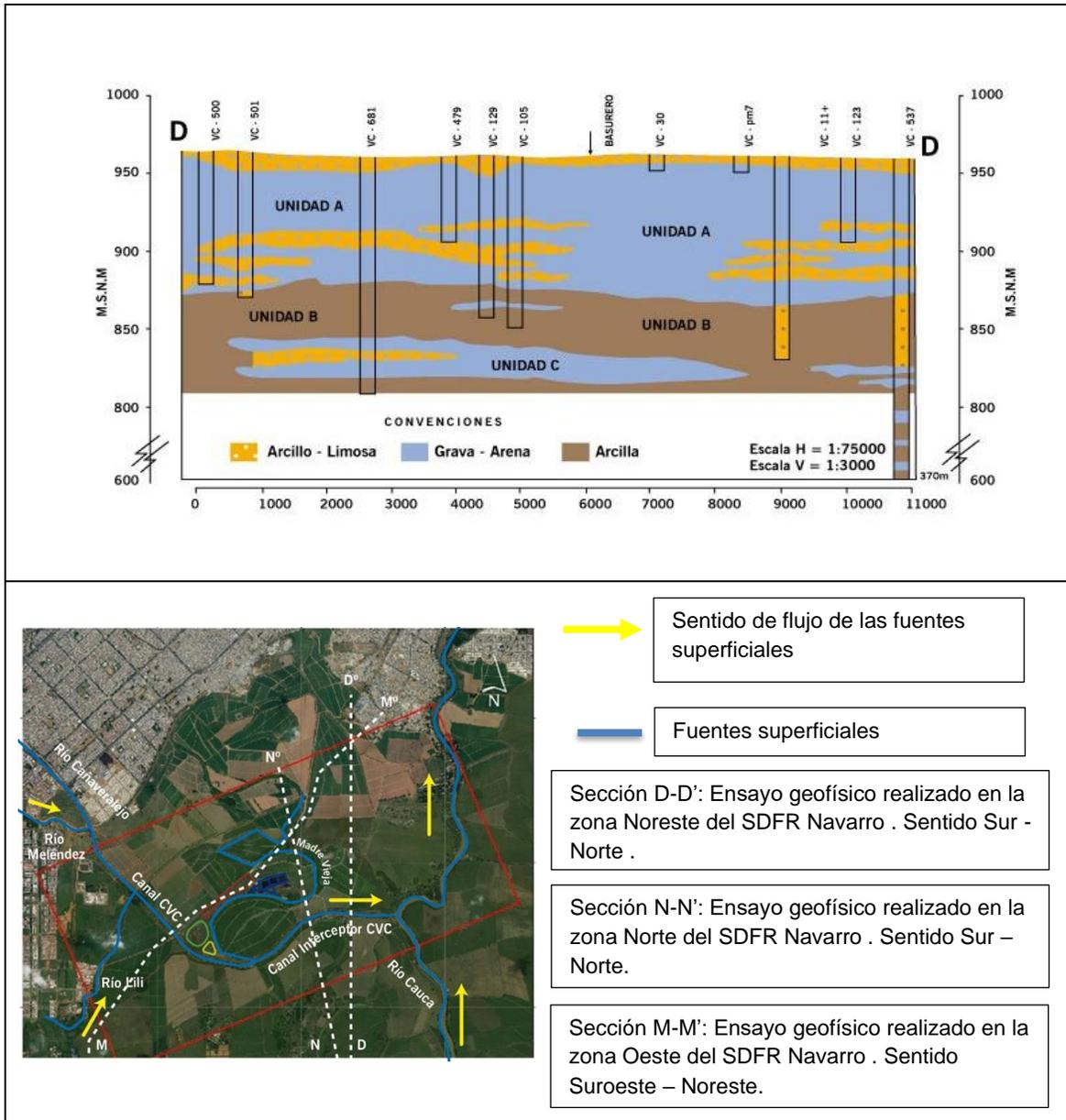


Figura 5-22: Corte estratigráfico sector norte del SDFR Navarro correspondiente a los resultados del ensayo geofísico referenciado con la sección D-D' en sentido Sur-Norte de área de estudio. El ensayo posibilita conocer las unidades hidrogeológicas en inmediaciones del acuífero en el sentido de flujo hacia el río Cauca. Fuente: Adaptado de [5].

Estratigrafía

La estratigrafía regional mostrada en la figura 5-21 coincide con la estratigrafía local; la figura 5-23 muestra la columna estratigráfica del pozo 817 emplazado en el sector norte del SDFR Navarro, dirección en la que migra la pluma contaminante; la figura 5-24 muestra

un perfil estratigráfico en la zona Norte del SDFR Navarro, su referenciación corresponde a los perfiles A-A' y B-B' de la figura anexa; ambas imágenes evidencian propiedades hidrogeológicas que generan condiciones favorables para los procesos de inmovilización de las especies de metales presentes en la pluma contaminante debido a la heterogeneidad de sus estratos. La columna estratigráfica del pozo 817 muestra que, en la zona de estudio la unidad acuífero A presenta estratos permeables e impermeables intercalados en sus 200 m de profundidad; posibilitando que desde los estratos impermeables migren coloides de origen arcilloso y enriquezcan las propiedades de los estratos permeables para reaccionar e inmovilizar metales pesados. Las características y espesores de la capa que suprayace el acuífero presentadas en la figura 5-23 y 5-24 son corroboradas por las estratigrafías de los pozos de la nueva red de monitoreo y las perforaciones realizadas en la investigación. La figura 5-24 evidencia la heterogeneidad de la capa que suprayace la unidad acuífero A, las características de estos 10 primeros m presenta áreas intercaladas con materiales MCS (limo arcillo-arenoso), MC (limo-arcilloso), CM (arcilla-limosa) y CMS (arena limo-arcillosa) otorgando a esta capa, propiedades reactivas propias de las arcillas; en la figura 5-24 se evidencia una capa orgánica con espesores entre 0,5 y 0,7 m, identificada en campo durante las perforaciones realizadas para la extracción de las muestras de suelos para el trabajo experimental de la investigación; esta capa orgánica facilita la migración de materia orgánica disuelta y en forma de coloides hacia estratos inferiores estimulando la formación de complejos con los metales pesados disminuyendo la posibilidad de estos ser transportados hacia el acuífero. La disposición estratigráfica de la unidad acuífero A y las características de la capa que lo suprayacen generan condiciones favorables para la inmovilización de metales pesados, lo que se evidencia en los resultados obtenidos en los ensayos de isoterma de adsorción en los que ambos materiales mostraron buena capacidad de retención de estos contaminantes.

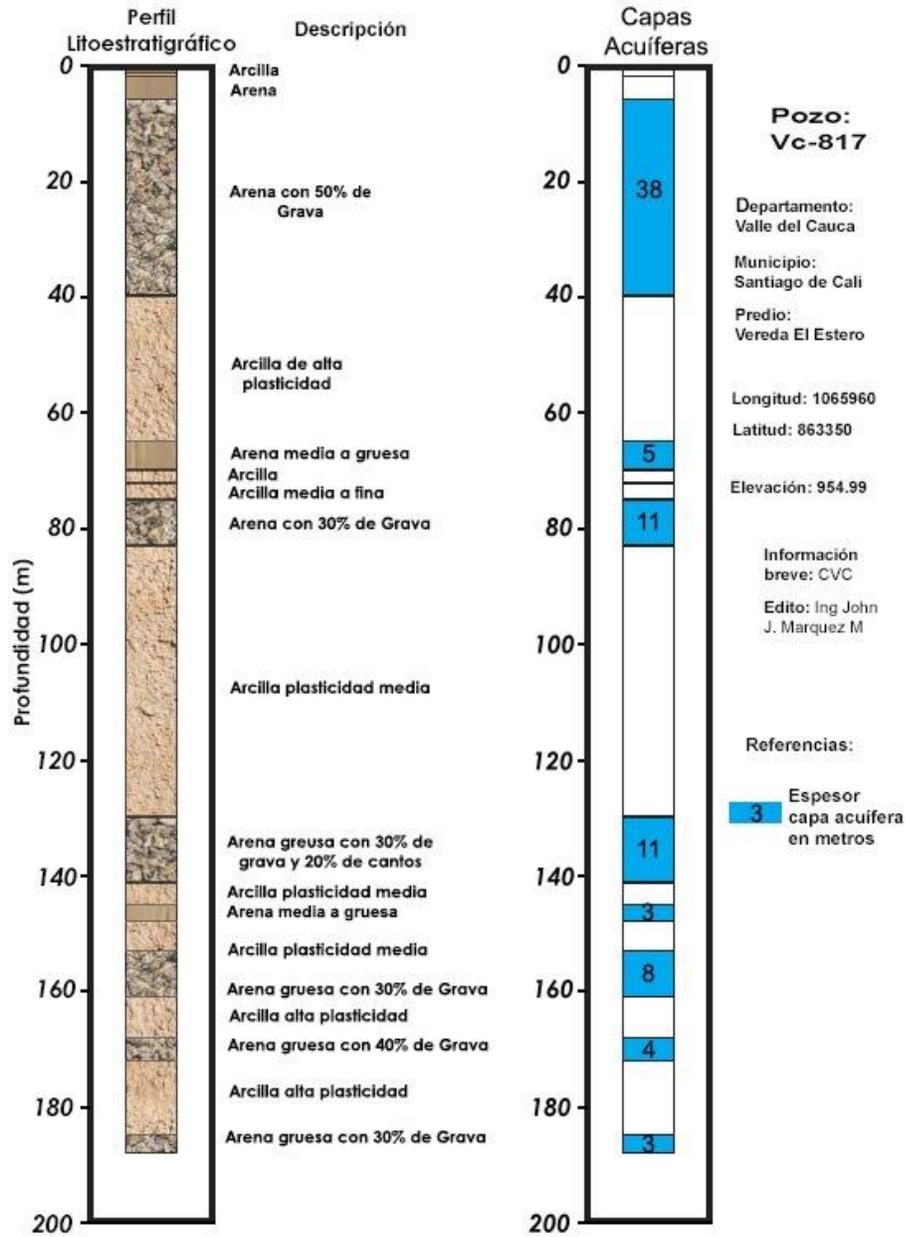


Figura 5-23: Columna estratigráfica pozo Vc 817.
 Fuente: Adaptado de [5].

104 Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.

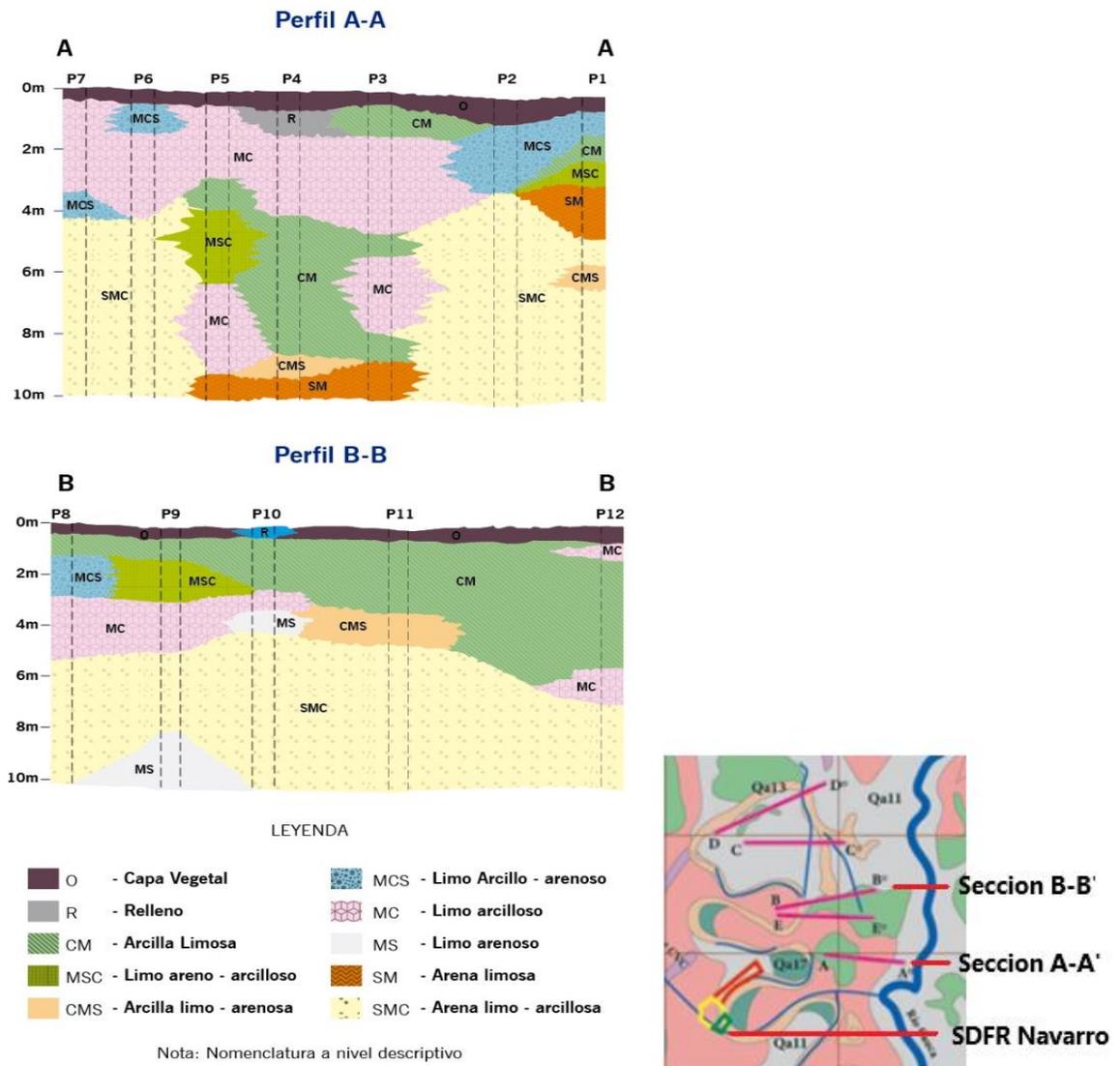


Figura 5-24: Perfiles estratigráficos realizados con ensayos geofísicos ejecutado por INGEOMINAS en el sector norte del SDFR Navarro con la respectiva referenciación de los cortes.

Fuente: INGEOMINAS – Adaptado de [5].

Identificación de los elementos de la hidrología superficial en el área del SDFR Navarro

Los elementos de la hidrología superficial en el área de estudio cumplen un papel muy importante en las condiciones de flujo, migración y transporte de contaminantes en el sistema acuífero. En la figura 5-25 se referencian los elementos más importantes de la hidrología superficial en el área del SDFR Navarro. Como principal componente se encuentra hacia el costado este a aproximadamente 2.800 m el río Cauca, al cual no solo descarga el sistema acuífero sino también el canal CVC que tiene como principales tributarios los ríos Cañaveralejo, Meléndez y Lili. Adicionalmente en el área, existen antiguos paleocauces del río Cauca denominados “Madrevieja” [5], uno de ellos con trazado perimetral al SDFR Navarro con una longitud aproximada de 900 en el costado Nor – este, en algunos sectores mantiene un espejo de agua permanente a lo largo del año [5], aspecto que evidencia conexión hidráulica con el acuífero, facilitando el transporte de derrames y afloramientos superficiales y subsuperficiales de lixiviados, convirtiéndose además en una línea preferencial permanente de migración de contaminantes [5][6]; en la figura 5-26 y figura 5-27 se presentan dos vistas parciales de éste, para la época en que el SDFR Navarro se encontraba en operación. Los ríos Lili, Meléndez y Cañaveralejo desempeñan un importante rol en el modelo de flujo del sistema acuífero en la zona de estudio tanto por el aporte en el balance hídrico como también por la cabeza hidráulica que generan en el sistema acuífero en el área de estudio .



Figura 5-25: Elementos de la hidrología superficial y del SDFR Navarro que forman parte del modelo conceptual del área de estudio.

Fuente: Adaptado de [5].

- 106 Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.
-



Figura 5-26 Vista parcial del espejo de agua permanente que se genera en el paleocauce perimetral al SDFR Navarro.

Fuente: [5]



Figura 5-27 Vista parcial del flujo de lixiviados en el paleocauce perimetral al SDFR Navarro.

Fuente: [5]

Identificación del funcionamiento del sistema acuífero en el área del SDFR Navarro

La zona de estudio cuenta con un modelo hidrogeológico que coincide con el modelo regional. La recarga principal del sistema acuífero se presenta a través de los conos aluviales de los ríos Lili y Meléndez, tributarios del río Cauca, en la figura 5-21 se muestra esta condición del modelo hidrogeológico conceptual regional; el ingreso del aporte de estas fuentes superficiales al sistema acuífero se materializa a través de la isopieza 960 [5]. De manera local el acuífero es recargado por la precipitación y la infiltración de los excedentes de riego de los cultivos de caña [5]. En la zona del SDFR Navarro la dirección de flujo se da desde la cordillera occidental hacia los conos aluviales de la llanura, siendo normal al cauce del río Cauca; en las proximidades de este, las líneas de flujo toman Sur – Norte, actuando el río como línea de descarga regional [5]. En la figura 5-28 se muestran las direcciones del flujo, el gradiente hidráulico y las isopiezas en la zona de estudio, parámetros con los que se corrobora la descripción del funcionamiento del sistema acuífero. El sistema acuífero cuenta con tres unidades, de las cuales, La A es la más superficial, funciona como acuífero confinado en algunas partes y en otras como acuífero libre [5]. Para el entendimiento del flujo en el sistema acuífero es importante tener en cuenta las características descritas en los literales anteriores, las cuales a su vez determinan los parámetros hidráulicos formacionales, los cuales han sido estimados por la CVC a partir de un total de 50 pruebas de bombeo realizadas en la zona, obteniendo para la Unidad A valores de 5 - 55 m/día para la conductividad hidráulica, 300 – 2.200 m²/día transmisividad, 1×10^{-3} – $1,5 \times 10^{-3}$ para el coeficiente de almacenamiento, 0,1 – 0,2 para la porosidad eficaz, 240 – 1.000 m para factor de goteo y 1 - 10 l/s/m para la capacidad específica [5]. De las figuras 5-28 y figura 5-29 es posible evidenciar que la totalidad del área ocupada por el SDFR Navarro suprayace el acuífero, en una zona de transición hacia su parte más productiva. En la figura 5-29 se muestran el mapa de líneas de isotransmisividad en la zona de estudio en la que se evidencia una diferencia considerable en las condiciones de este parámetro entre el costado Oeste y el Este del SDFR Navarro, con valores de 400 y 900 m²/día; en la zona más cercana al río Cauca este parámetro alcanza 1.800 m²/día.

El gradiente hidráulico en las partes altas y medias de los conos aluviales es de aproximadamente 6,5 m/km y en las proximidades del río Cauca de 3 m/km [5]. En la figura 5-28 se muestra el mapa de isopiezas, direcciones de flujo y gradientes en el área de estudio, obteniendo para el sector oeste del SDFR Navarro un valor de 4×10^{-3} m/m, en sus

108 Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.

inmediaciones $2,7 \times 10^{-3}$ m/m y en cercanías del río Cauca 7×10^{-4} . Las velocidades de flujo se encuentran en el rango de 0,15 m/día a 0,06 m/día [5]. De acuerdo con los registros entregados por la CVC, El nivel freático en la zona de estudio varia a lo largo del año entre 0,5 y 6,5 m siendo más alto a medida que se acerca al río Cauca, característica que genera alta vulnerabilidad al acuífero.

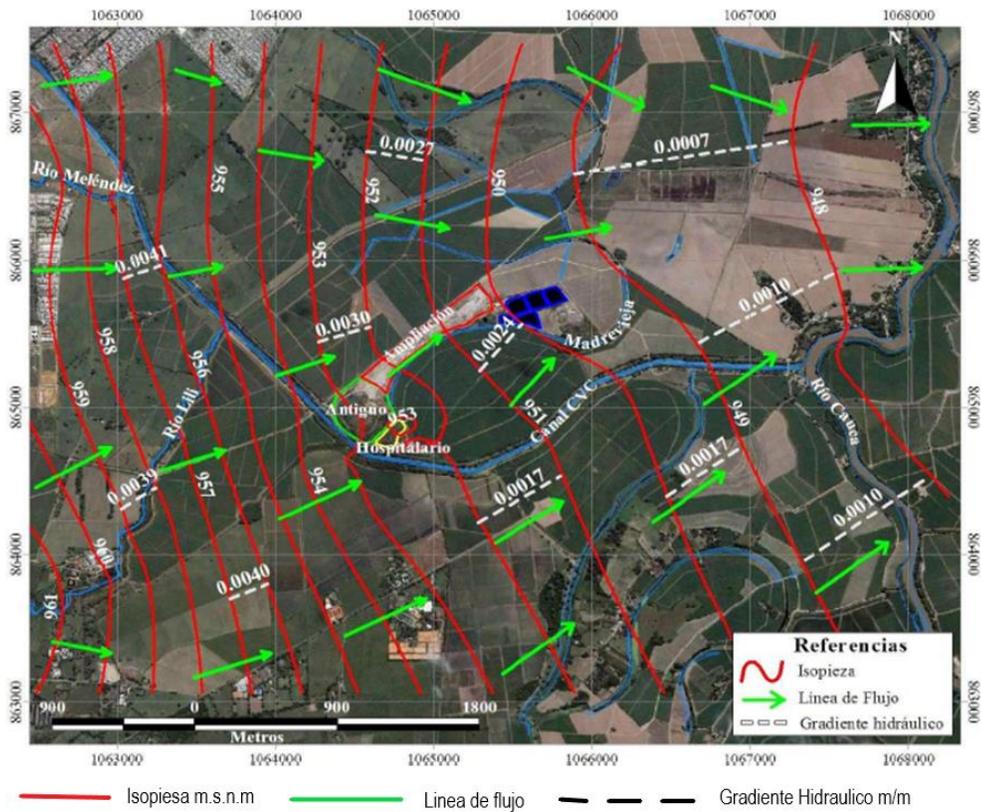


Figura 5-28: Mapa de líneas de isopieza, dirección de flujo y gradiente hidráulico. Fuente: [5]

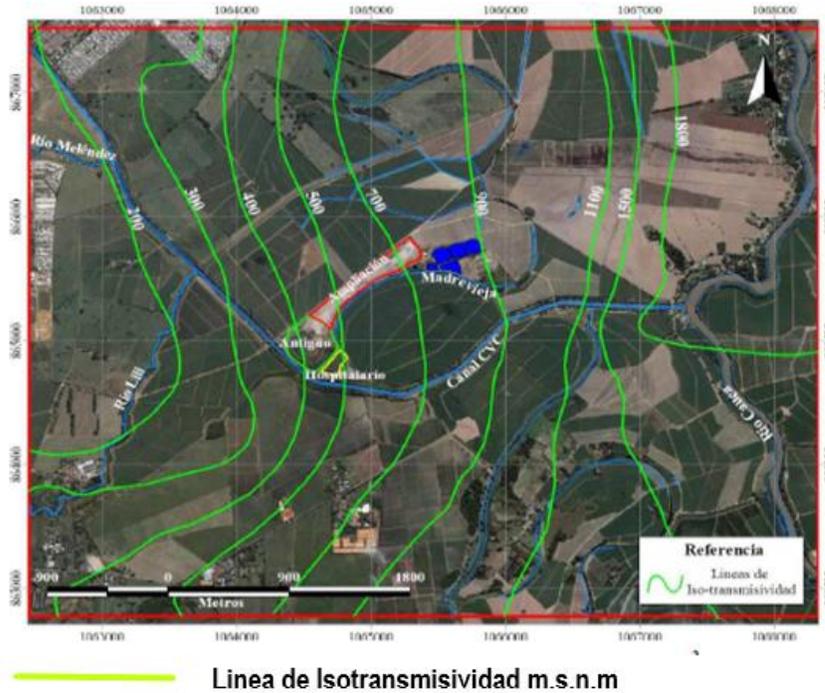


Figura 5-29: Mapa de líneas de isotransmisividad, los valores del parámetro aumentan en la medida que el flujo en el acuífero se acerca a su descarga en el río Cauca. Fuente: [5].

Caracterización física y mineralógica de los materiales de la fase sólida del acuífero y la capa que lo suprayace en inmediaciones del SDFR Navarro.

Considerando que los componentes del suelo que mayor capacidad de reacción e inmovilización de metales pesados tienen son las arcillas (alta relación área-volumen, cargas y geometría), los óxidos e hidróxidos de Al, Fe, y Mn y la materia orgánica (sustancias húmicas), la caracterización de los materiales se realizará en función de identificar estos componentes en las muestras tomadas en inmediaciones del SDFR Navarro gradiente arriba y gradiente abajo en el sentido de flujo del acuífero y sus características físicas y mineralógicas. Es importante considerar que la clasificación de los materiales, además de lo anterior, también determina los patrones de flujo tanto del acuífero como la pluma de lixiviados, se presentan en este literal los resultados de la caracterización física y mineralógica de la fase sólida del sistema acuífero y de la capa que lo suprayace. Este componente de la investigación posibilitará comprender a detalle el potencial de reacción, inmovilización y retardo de las especies metálicas emitidas desde la masa de residuos sólidos del SDFR Navarro.

Estratigrafía en inmediaciones del DFR Navarro

En la figura 5-30 se muestra la estratigrafía de las perforaciones propias de la investigación cuya ubicación se presenta en la figura 4-5; en la figura 5-31 muestran los perfiles estratigráficos a detalle de las perforaciones 76 y 78 realizadas para la adecuación de la red nueva de pozos de monitoreo; en el anexo D se muestran los perfiles de los pozos 72, 73, 74, 75, 77 y 79. De la información primaria y secundaria existente, se tiene como factor común que en inmediaciones del SDFR Navarro como primera capa se encuentra un estrato orgánico entre 0,50 m y 0,7 m de espesor, acorde con la vocación agrícola de la zona, presencia de cultivos extensivos de caña. Los usos del suelo en esta zona desempeñan un rol determinante en la migración de componentes orgánicos disueltos y en forma de coloides hacia los primeros metros del estrato permeable acuífero enriqueciendo su capacidad de inmovilizar y retardar especies metálicas. Posterior a la capa orgánica se encuentra un estrato arcilloso y/o limo arcilloso cuyo espesor varia espacialmente, siendo mayor en los costados sur y occidental del SDFR Navarro, disminuyendo en la medida que se aproxima al río Cauca, esto se evidencia tanto en las perforaciones P1 y P2 propias de la investigación como en las perforaciones realizadas para la construcción de los pozos de la nueva red de monitoreo.

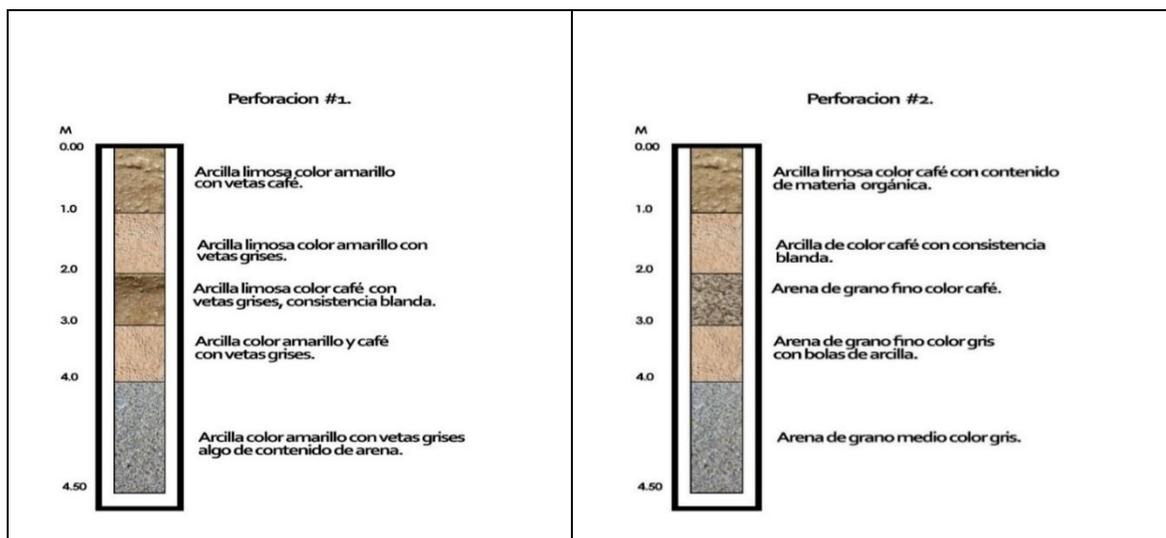


Figura 5-30: Estratigrafías perforaciones P1 y P2 propias de la investigación.
Fuente: Elaboración propia

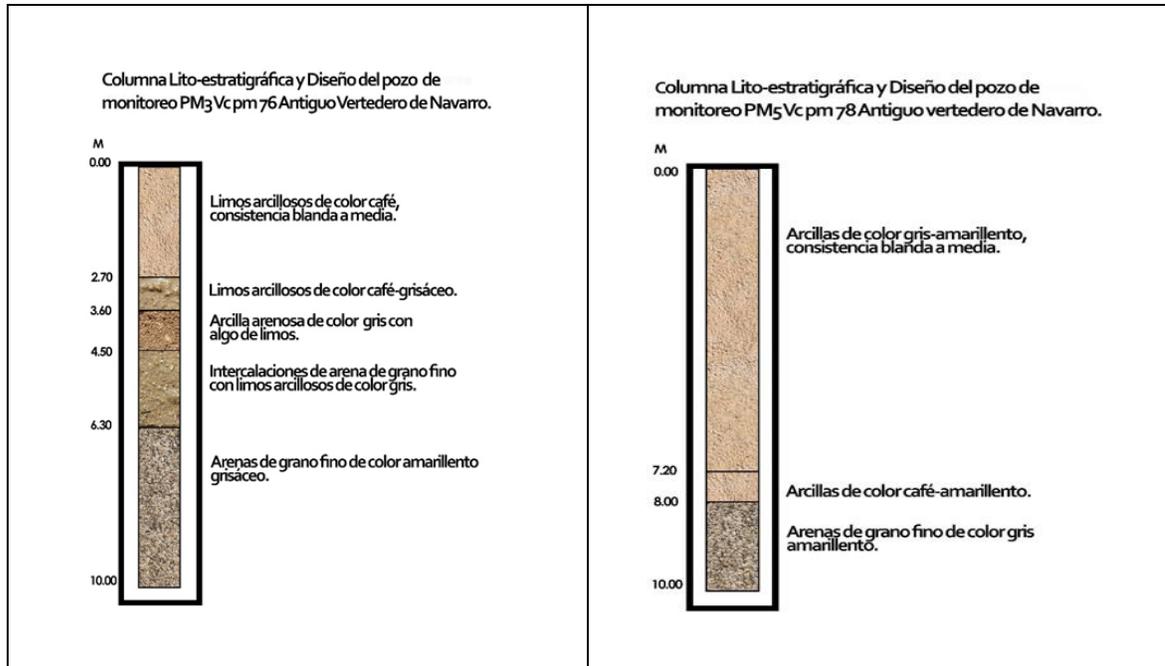


Figura 5-31: Estratigrafías de los pozos Vc pm 76 y 78 de la nueva red de monitoreo. Fuente: Elaboración propia.

Lo anterior se corrobora con las estratigrafías de los pozos 77 y 79 ubicados en los sectores sur oriente y occidente del SDFR Navarro con una capa de arcilla y limo arcilloso de 7,5 m y 5,4 m respectivamente. Igual es el caso del pozo 74 ubicado en el sector occidental, con una capa de limo de 7,7 m. En los pozos 72 y 73 en el costado noroccidental, las arenas afloran a los 5,60 m y 4,7 m. respectivamente. En el pozo 75 en el costado nororiental, la arena aflora a los 7,25 m. En el pozo 76 cercano a la P2, la capa granular del acuífero aflora a la misma profundidad. Las propiedades y características de capa que suprayace el primer estrato permeable de la unidad acuífero A, compuesta por limos y arcillas favorecen la migración de coloides y otros materiales hacia el acuífero favoreciendo los procesos de inmovilización y retardo de los metales pesados. Las zonas transitoria y nueva del SDFR Navarro fueron emplazadas sobre la capa que suprayace el acuífero que presenta características limo-arcillosa, generando patrones de contaminación diferentes en relación con el cerro antiguo, esto se ve reflejado en los valores de los parámetros de contaminación de los pozos, siendo claramente mayores las concentraciones de contaminantes en los pozos cercanos al cerro antiguo. En la figura 5-12 y figura 5-13 se observa la diferencia del sistema constructivo del cerro antiguo y las zonas nueva y transitoria.

Análisis y clasificación de suelos mediante ensayos de granulometría

La clasificación de los materiales en estudio se llevó a cabo mediante la elaboración de curvas granulométricas tanto para el material granular que compone la fase sólida del acuífero como para el que compone la capa que lo suprayace. La clasificación posibilita el entendimiento de los patrones de migración de las especies de metales presentes en la pluma contaminante, además, determinar el potencial de los diferentes estratos en los procesos físicos y químicos de inmovilización y retardo de metales. El procedimiento se realizó de acuerdo con el sistema unificado de clasificación de suelos (USCS).

El material para los diferentes estratos de la perforación 1 (P1) ubicada en el gradiente arriba del SDFR Navarro en el sentido de flujo del acuífero, presentan en general color marrón - naranja y características plásticas, sin contenido significativo de material granular y alta cohesión. Los resultados obtenidos para los diferentes estratos de la perforación 2 (P2 gradiente abajo del SDFR Navarro) presenta en sus primeras capas un suelo color pardo grisáceo con características fino granulares, de baja plasticidad y levemente suelto. Se encontró a partir de las características de las muestras obtenidas en ambas perforaciones que los materiales son físicamente y morfológicamente diferentes. Los resultados de clasificación y caracterización para las muestras de la perforación 1 (P1) se muestran en la figura 5-32 y en la tabla 5-11. En esta perforación el suelo es clasificado para todos los estratos como una arcilla de alta plasticidad, contiene porcentajes de finos (tamaños menores a los 75 μm) mayores al 50% con altos índices de plasticidad. En los estratos 3,5 – 4,0 m y 4,0 - 4,5 m se evidencia la presencia de limos, dada la granulometría y un pequeño cambio de color en dichos estratos, tornándose levemente marrón. Para calcular los coeficientes de distribución se determinaron los diámetros D_{10} , D_{30} , D_{60} , mediante un ajuste de Schumann para materiales sólidos finos, los valores obtenidos indican suelos no uniformes o con amplia distribución de tamaños, aspecto positivo desde el punto de vista de la capacidad del material para retener contaminantes disueltos y en forma particulada. Las muestras de la perforación 1 (P1) contienen un porcentaje de materia orgánica promedio de 7%, debido posiblemente al material vegetal en descomposición de los cultivos de caña, dicha propiedad tiende a disminuir con la profundidad de los estratos, característica importante para retener especies metálicas disueltas. Dado que el mayor porcentaje del suelo presenta tamaños de partículas menores a los 75 μm , poseen una alta disponibilidad

superficial para interactuar con los metales pesados disueltos, por tanto, se consideran suelos más reactivos y químicamente activos evaluados en función de los procesos de inmovilización de los contaminantes en los que se enfoca la investigación. La baja presencia de partículas arenosas dificulta el drenaje y transporte de fluidos, puesto que las partículas pequeñas pueden acomodarse más fácilmente y formar estructuras muy compactas. Lo anterior está en consistencia con los valores de gravedad específica del suelo de aproximadamente 2,67 y los altos contenidos de humedad, mayores a 30%. Es importante considerar que el punto 1 se encuentra gradiente arriba del SDFR Navarro, no obstante, los resultados de la clasificación posibilitan conocer a fondo las características de los materiales de la zona.

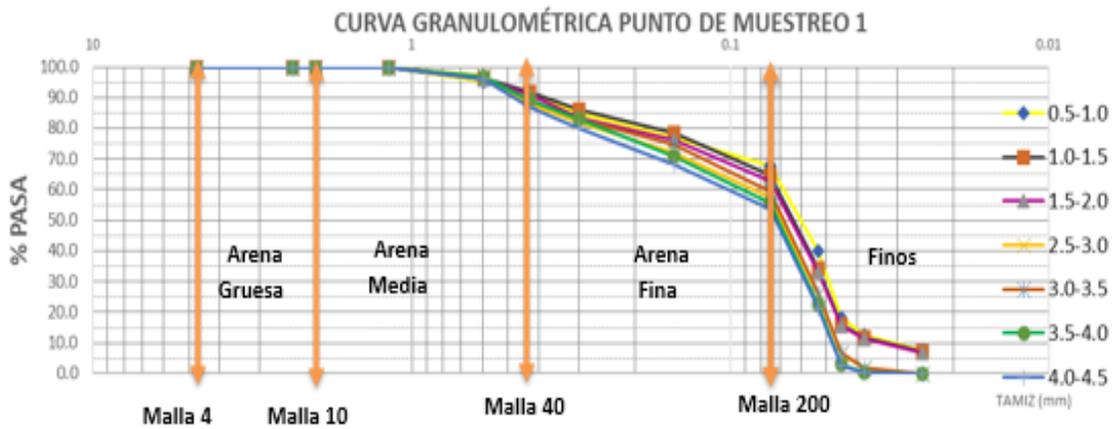


Figura 5-32: Distribución granulométrica para los estratos de la perforación 1 (P1). Fuente: Elaboración propia.

Tabla 5-11: Clasificación SUCS para los estratos de la perforación 1 P1.

Profundidad (m)	Humedad (%)	Límites (%)			Materia orgánica (%)	Gravedad específica	Cc	Cu	Descripción (SUCS)
		LL	LP	IP					
0,5-1	32,43	79	30	49	7,48	2,74	1,30	7,92	Arcilla de alta plasticidad
1,0-1,5	32,98	80	32	48	7,50	2,71	1,29	7,27	Arcilla de alta plasticidad
1,5-2,0	31,34	75	31	44	7,41	2,70	1,29	7,23	Arcilla de alta plasticidad
2,0-2,5	30,85	79	32	47	7,36	2,71	1,25	5,75	Arcilla de alta plasticidad
2,5-3,0	31,00	75	33	42	7,33	2,69	1,22	4,90	Arcilla de alta plasticidad
3,0-3,5	29,76	77	33	44	7,38	2,69	1,23	4,97	Arcilla de alta plasticidad
3,5-4,0	29,44	75	31	44	7,14	2,68	1,19	3,79	Arcilla de alta plasticidad con presencia de limos
4,0-4,5	30,82	79	32	47	7,27	2,68	1,17	3,48	Arcilla de alta plasticidad con presencia de limos

En la tabla 5-12 se presenta la identificación y clasificación de los estratos de la perforación 2 (P2) localizada gradiente abajo sector Sur-oriental del SDFR Navarro, muestran características de suelos fino-granulares con bajo contenido de plasticidad. Se observó una variación de tamaños en cada estrato según el análisis de tamaño de partícula, aspecto que se muestra en la figura 5-33, y los límites de plasticidad. El estrato superior 0 -2 m se clasificó como un limo de baja plasticidad dado que más del 50% del suelo pasó los 75 μm , considerado como el tamaño de corte para partículas finas. La relación entre el límite líquido y el índice de plasticidad ubicó las muestras en la región ML, esto es, limo de baja plasticidad. En el estrato 2 - 2,5 m, se evidencia un mayor contenido de arena, partículas que se distribuyen entre 4,75 mm - 75 μm con presencia de finos de baja plasticidad, lo que le atribuye al estrato permeable del acuífero capacidad de reacción; para el estrato 2,5 -3,5 m hay un bajo contenido de finos (<8%), mientras que para los estratos 3,5 - 4,0 m y 4,0 - 4,5 m el contenido de finos aumentó a 16 y 11% respectivamente. Considerando los coeficientes de distribución calculados a través de los diámetros D_{10} , D_{30} , D_{60} y mediante un ajuste de Rosin-Rammler se obtuvo, para todas las muestras, coeficientes de uniformidad mayores a 6 y coeficientes de curvatura mayores a 1 y menores a 3, lo que indica que los suelos muestreados en la perforación 2 (P2) tienen una gran variedad de tamaños, aspecto importante desde el punto de vista de inmovilización de especies metálicas tanto disueltas como en otras formas.

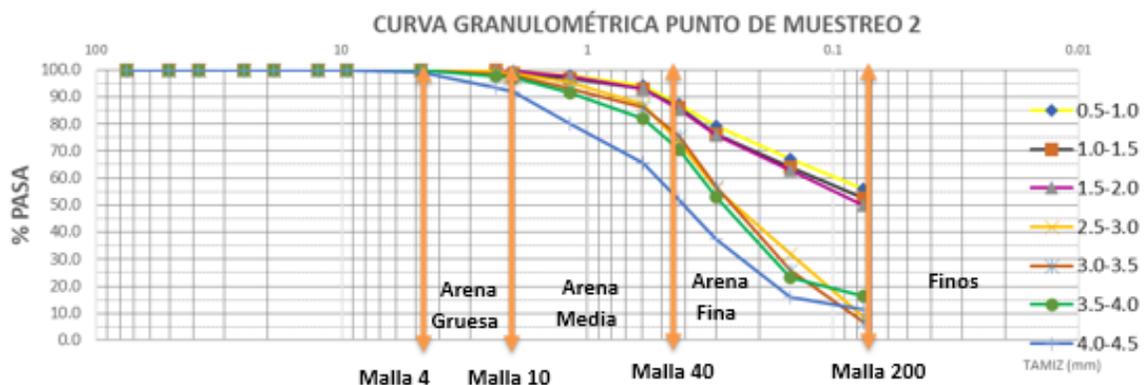


Figura 5-33: Distribución granulométrica de los estratos de la perforación 2 (P2).
Fuente: Elaboración propia

Los resultados de clasificación presentados en la tabla 5-12 y la figura 5-33 evidencian la migración vertical de finos y coloides a través de los estratos de suelo de mayor tamaño.

La presencia de arenas como estructura base deja una distribución aleatoria de poros que facilita la permeabilidad de los fluidos y coloides y favorecen el desplazamiento de las partículas mediante corrientes de arrastre. Los suelos que comprenden el estrato 2,5 – 3,5 m poseen una clasificación de arena bien gradada, es decir, hay una gran variedad de tamaños de partículas que conforman el suelo. El suelo que posee cantidades de finos significativas se diferenciaron en términos de la plasticidad mediante los límites de Atterberg y la carta de plasticidad Casagrande. La plasticidad exhibida para este suelo es limitada y está en concordancia con la baja presencia de finos lo que evidencia que es el estrato permeable del acuífero, no obstante, en la figura 5-34, en la que se muestra de manera individual la curva granulométrica del estrato 4.0-4.5 m del punto 2 (P2) se observa que el material es clasificado como arena fina, además, de acuerdo a los coeficientes de uniformidad y de curvatura se considera bien gradada, lo que indica presencia de partículas de diferentes tamaños, con un 12% de finos que le confiere capacidad de reacción e inmovilización de las diferentes formas de metales pesados. De acuerdo con lo anterior, podría definirse como un estrato permeable con capacidad de adsorción de metales pesados. Adicionalmente, el contenido de materia orgánica para los diferentes estratos del punto 2 (P2) la cual varía entre 4-5%, le confiere al estrato permeable capacidad de inmovilización de especies metálicas disueltas. De acuerdo con los resultados de la clasificación, los materiales en inmediaciones del SDFR Navarro generan una barrera natural para la inmovilización de especies metálicas originadas en la masa de residuos sólidos.

Tabla 5-12: Clasificación SUCS para los estratos de la perforación 2 P2.

Profundidad (m)	Humedad (%)	Límites (%)			Materia orgánica (%)	Gravedad específica	Cc	Cu	Descripción
		LL	LP	IP					
0,5-1	23,91	38	27	11	5,32	2,65	1,60	38,90	Limo de baja plasticidad
1,0-1,5	23,75	38	29	9	5,29	2,63	1,63	46,47	Limo de baja plasticidad
1,5-2,0	22,95	39	29	10	5,23	2,63	1,54	30,29	Limo de baja plasticidad
2,0-2,5	22,05	34	27	7	5,11	2,52	1,31	8,49	Arena limosa
2,5-3,0	21,73	32	27	5	5,14	2,59	1,28	7,13	Arena bien gradada con presencia de limos
3,0-3,5	21,00	32	28	4	5,15	2,58	1,28	7,09	Arena bien gradada con presencia de limos
3,5-4,0	22,09	34	28	6	4,19	2,53	1,34	10,38	Arena limosa
4,0-4,5	20,00	31	23	8	4,57	2,53	1,36	10,84	Arena limosa

mayor concentración en la capa granular del acuífero con un valor de 34,6% mientras que en la capa que lo suprayace presenta un valor de 27,3%. En los suelos la mayor parte de la sílice pertenece al cuarzo (SiO_2) y a los filosilicatos, que son láminas de silicatos (Si_2O_5) organizados en tetraedros, que favorecen las sustituciones isomórficas y dan lugar a la aparición de cargas en las láminas y a la presencia de cationes ligados débilmente en los espacios interlaminares que favorecen la actividad superficial y la no saturación de enlaces. La presencia de calcio, potasio, magnesio compiten con los metales en la formación de complejos con especies aniónicas. El contenido de calcio está asociado a los carbonatos presentes en la muestra, lo cual resulta favorable para la retención de cadmio (Cd) y plomo (Pb) puesto que genera ambientes alcalinos y por lo tanto promueve la precipitación de metales pesados adsorbidos en los carbonatos. El suelo arcilloso posee 0,3% de calcio y el arenoso un 2,2% que pueden estar disponibles para el intercambio iónico. El contenido de hierro y manganeso resulta determinante en la inmovilización de metales pesados, puesto que su baja cristalinidad incrementa la capacidad de adsorción de metales divalentes. El contenido de hierro como óxido e hidróxido forma compuestos con metales pesados, para este caso la arcilla contiene un alto porcentaje de hierro, 22,9% y la arena un 7,1%. El cloro y el azufre determinan la formación de compuestos altamente estables con el plomo (Pb) y el cadmio (Cd), especialmente a pH alcalinos, como se observa la arcilla no contiene azufre mientras la arena posee 0,2% ver tablas 5-13 y 5.14.

Tabla 5-13: Análisis de fluorescencia de rayos X para el suelo arcilloso

Elemento	Nombre	Concentración (%)
Mg	Magnesio	0,294
Al	Aluminio	14,958
Si	Silicio	27,356
Cl	Cloro	0,215
K	Potasio	0,118
Ca	Calcio	0,298
Ti	Titanio	1,76
Mn	Manganeso	0,102
Fe	Hierro	22,944
Cu	Cobre	0,037
Zn	Zinc	0,031
Zr	Circonio	0,043
Sn	Estaño	0,006
Ir	Iridio	0,007

- 118 Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.
-

Tabla 5-14: Análisis de fluorescencia de rayos X para el suelo granular.

Elemento	Nombre	Concentración (%)
Mg	Magnesio	1,661
Al	Aluminio	9,084
Si	Silicio	34,645
S	Azufre	0,155
Cl	Cloro	0,271
K	Potasio	2,102
Ca	Calcio	2,218
Ti	Titanio	0,753
Mn	Manganeso	0,115
Fe	Hierro	7,174
Zn	Zinc	0,013
Sr	Estroncio	0,048
Zr	Circonio	0,022
Ir	Iridio	0,004

Resultados de los ensayos de difracción de rayos X

El grado de cristalinidad de la muestra se determinó mediante difracción de rayos X (DRX). La figura 5-35 presenta el espectro cristalográfico del suelo arcilloso que suprayace el sistema acuífero donde se evidencia a 30° una alta intensidad cristalina perteneciente al cuarzo (SiO₂). No obstante, entre los 22-27° hay presencia de baja cristalinidad dado que no se obtuvieron picos altamente definidos, esto indica un grado de amorfismo en la muestra. Alrededor de los 20° se muestra un pequeño pico perteneciente al grupo de los óxidos férricos, α-Fe₃O(OH), mientras que cerca a los 60° se obtiene una fracción de magnetita (Fe₃O₄), otra forma de óxidos de hierro. El análisis cristalográfico para el material granular del acuífero se muestra en la figura 5-36, en la que se observan picos altamente cristalinos cercanos a los 30°, correspondientes a minerales aluminosilicatos tales como Al₂O₃ y SiO₂. Sin embargo, es posible que los picos se solapen con la señal que también es característica de la wollastonita, la cual se caracteriza por los tres picos agudos

alrededor de 30°. Para la región entre 22-27° hay un pequeño pico perteneciente al SiO₂, con baja intensidad.

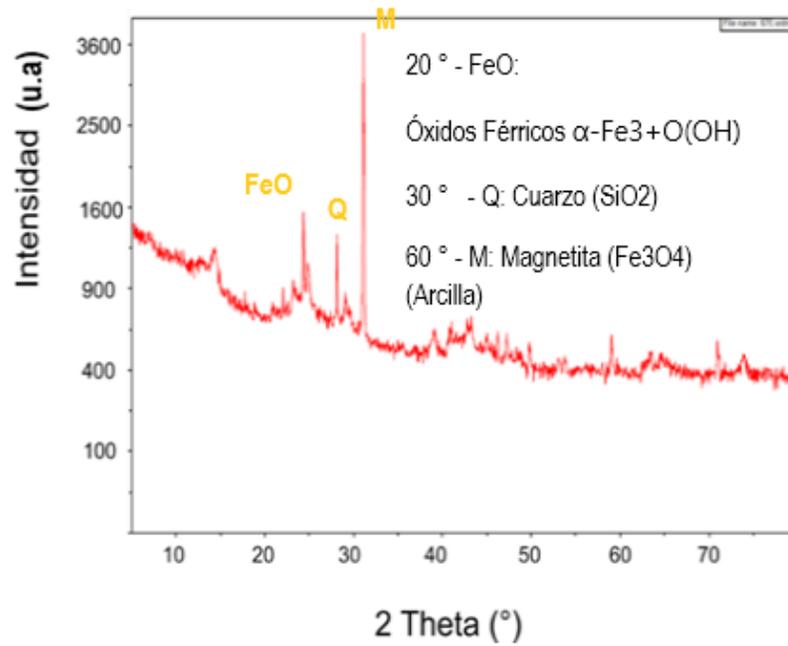


Figura 5-35: Difracción de rayos X para la muestra de arcilla.
Fuente: Elaboración propia

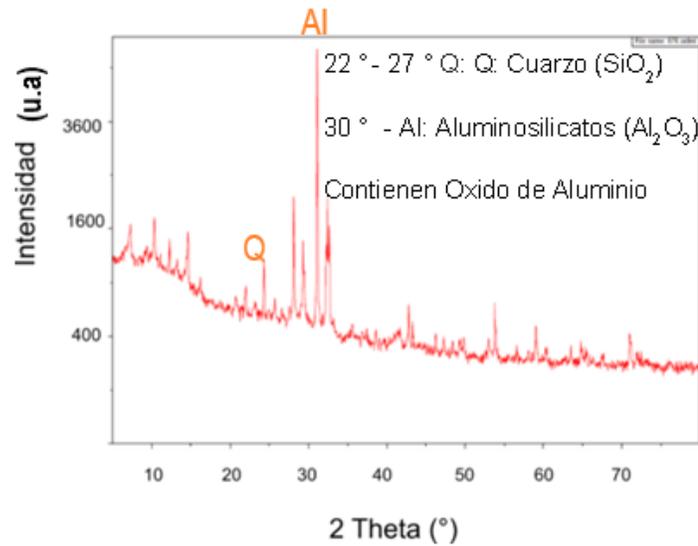


Figura 5-36: Difracción de rayos X para la muestra de capa granular del acuífero
Fuente: Elaboración propia

- 120 Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.
-

Determinación del área superficial de los suelos en estudio.

Los resultados de este ensayo se presentan partiendo de la premisa que se realiza para material con tamaño de partícula inferior a 75 μm de muestras tomadas en los puntos P1 y P2. Para identificar el área superficial disponible de los suelos en estudio, así como el volumen y tamaño de poro se empleó la teoría BET (Brunner-Emmett-Teller). Se observa en la tabla 5-15 que la arcilla posee un valor de área superficial específica mayor que el material granular del acuífero, así como un volumen de poro mayor, sin embargo, la magnitud del tamaño de poro es similar para ambas muestras, de acuerdo con esta característica entran en la clasificación de suelos microporo, los cuales presentan como principales características la retención de humedad y la alta capacidad de reacción, favoreciendo los mecanismos de inmovilización de metales pesados en suelos. La mayor área superficial específica de las arcillas ofrece una mayor posibilidad de llevar a cabo procesos de sorción y deposición de cargas en las capas del material, así como una mayor capacidad de almacenar iones en la superficie [30] [63] [68]. Adicionalmente, el volumen y tamaño de poro determinan las tasas de solubilidad e interacción de determinados iones en la interfaz sólido-líquido.

Tabla 5-15: Características física de las muestras de arcilla y arena.

Suelo	Área BET (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)	Tamaño de poro (Å)
Arcilla	56,0681	0,001422	25,544
Arena limosa	18,1593	0,001176	25,969

Análisis de espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR)

La figura 5-37 muestra el análisis por espectroscopía infrarroja para las muestras de suelo arcilloso y granular, los cuales se registraron en el rango espectral de 500 a 4.000 cm^{-1} en transmitancia. Las bandas de baja intensidad presentes a 1.100 cm^{-1} corresponden a cetonas alifáticas (R-C=O), las cuales generalmente derivan de la oxidación de los n-

alcanos catalizados por las fases minerales del suelo. Las bandas características encontradas en las muestras representan los grupos funcionales principales. Para el pico de 1.440 cm^{-1} se evidencia el grupo carboxilo donde el grupo O-H presenta vibración en flexión más pronunciado para la arcilla que para la arena limosa. El movimiento en flexión de la molécula de H-O-H se evidencia en el pico de los 1.600 cm^{-1} . La débil banda que se observa a los 1850 cm^{-1} , corresponde a la flexión del enlace C-H, la cual está presente para la arcilla mientras que en la arena se evidencia levemente desplazada hacia los 1.900 cm^{-1} . Para la arena se muestran dos picos débiles a 2.700 cm^{-1} se encuentra la extensión de los OH, los cuales corresponden posiblemente a la unión Si-OH y Al-OH (hidróxidos) y en los 2.925 cm^{-1} el estiramiento asimétrico del grupo metilo ($-\text{CH}_2-$), sin embargo, en las arcillas no se muestran estos pequeños picos. El ancho y pronunciado pico ubicado entre 3.200 y 3.700 cm^{-1} está asociado con las vibraciones en extensión de la molécula de agua y los grupos hidroxilos. El pico de 3.400 cm^{-1} representa la molécula de agua de hidratación o agua libre, que para el suelo arcilloso es más amplio que el suelo arenoso, lo cual es bastante coherente dado el área superficial de la arcilla y su mayor capacidad de retención de agua. Se observa a los 3.650 cm^{-1} un pico agudo más pronunciado en la arcilla que en la arena típica de los hidróxidos que usualmente se presentan en arcillas.

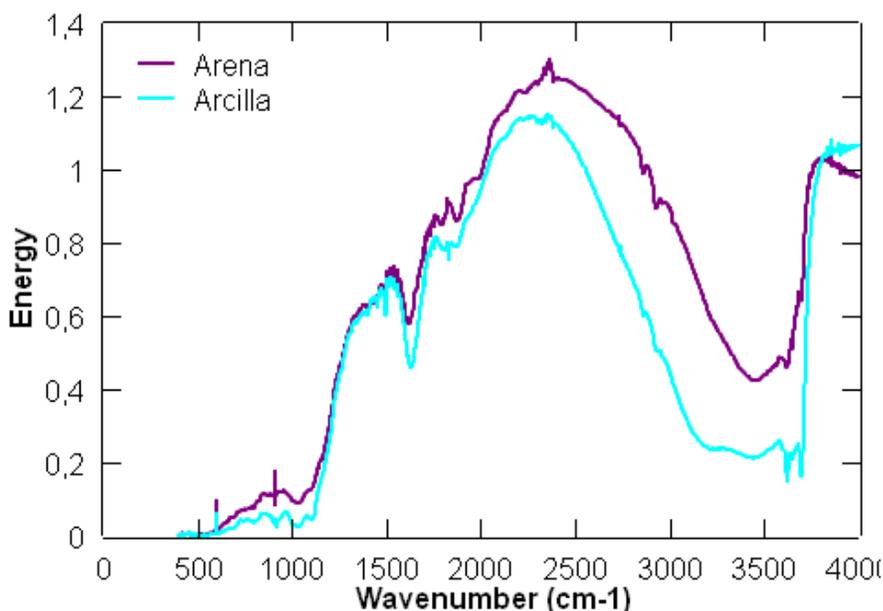


Figura 5-37: Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)
Fuente: Elaboración propia.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se realizó microscopía electrónica de barrido a las muestras en estudio, los resultados se presentan en la figura 5-38, figura 5-39 y figura 5-40. Para la muestra de arcilla se evidencian partículas altamente dispersas, de diferentes tamaños y pocas fisuras en la estructura. Aunque el material arcilloso posee partículas floculadas, donde posiblemente hay fuerzas de atracción bastante fuertes, no se evidencia porosidad y en algunas regiones se generan planos laminares, característicos de las arcillas. A una escala de 1:1000 no se observan tamaños de partículas menores a 10 μm . De acuerdo con el análisis de espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS), se observa que hay presencia de oxígeno, cuarzo (SiO_2), óxido de aluminio (Al_2O_3), óxido de hierro (estos dos últimos con gran capacidad de formar enlaces con las especies metálicas) y de titanio, así como el ion potasio. La muestra granular presenta tamaños de partícula dispersos, con partículas un poco mayores que la arcilla. El material se evidencia bastante poroso, en algunas regiones similar a las esponjas, con alto contenido de grietas, sin embargo, no hay floculación de partículas y a la escala de 1:1000 se evidencia partículas mucho menores a los 10 μm . Según el EDS, la arena posee una amplia cantidad de metales catiónicos evidenciados a pequeña escala, como lo es el sodio proveniente de la albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) así como el potasio originario de los feldespatos. Se evidencia en la muestra de arena el calcio proveniente del mineral wollastonita (CaSiO_3 - Ca_3), lo cual resulta bastante favorable al momento de evaluar los suelos como material adsorbente dada la posibilidad de intercambio catiónico. La muestra de arena también evidencia SiO_2 y Al_2O_3 , así como MgO . En este análisis no se observó la presencia de plomo (Pb) o cadmio (Cd), indicando que las muestras de referencia no los poseen.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) Arcilla 4.0 - 4.5 m

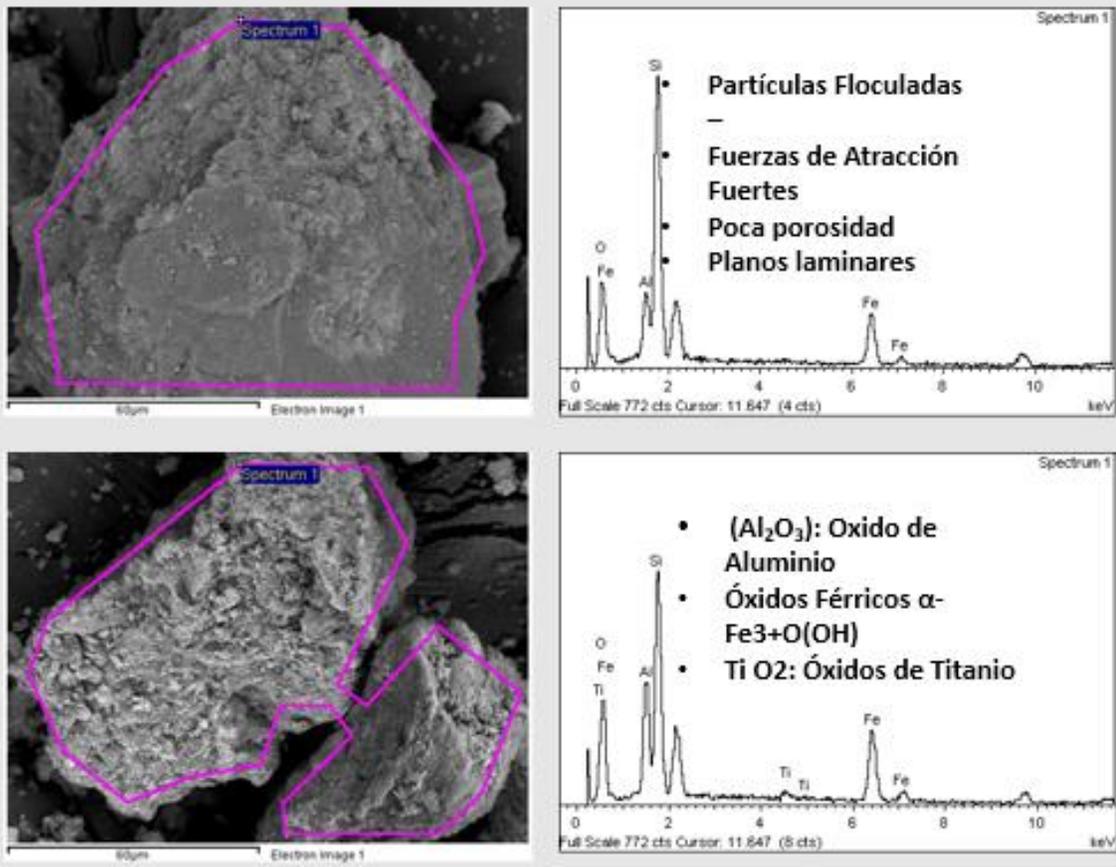


Figura 5-38: Microscopía electrónica de barrido (SEM) para la arcilla a profundidad 4.0 – 4.5 m, se identifican óxidos de Al, Fe y Ti.
Fuente: Elaboración propia

- 124 Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.

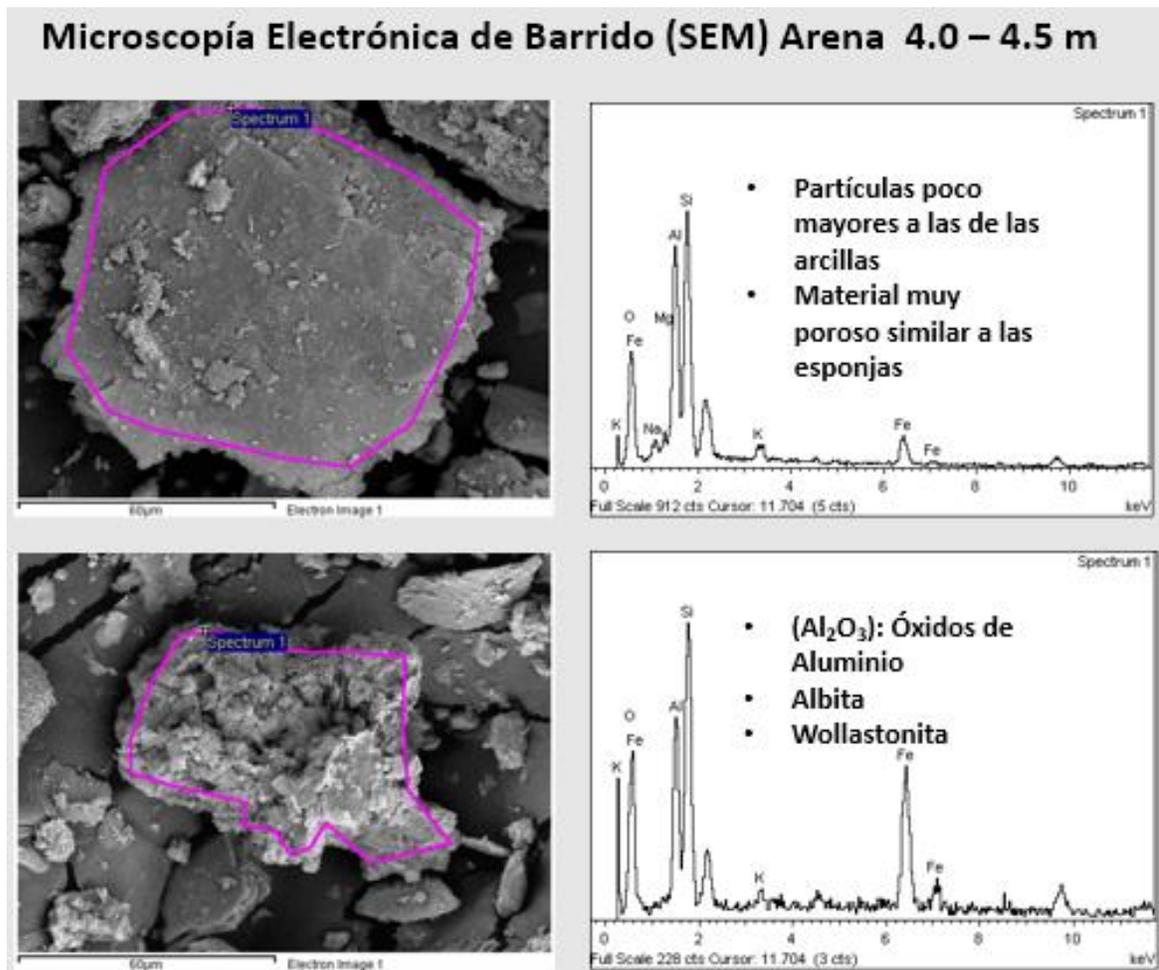


Figura 5-39: Microscopía electrónica de barrido (SEM) para la arena a profundidad 4.0 – 4.5 m, se identifican óxidos de Al y algunos grupos de arcillas.
Fuente: Elaboración propia

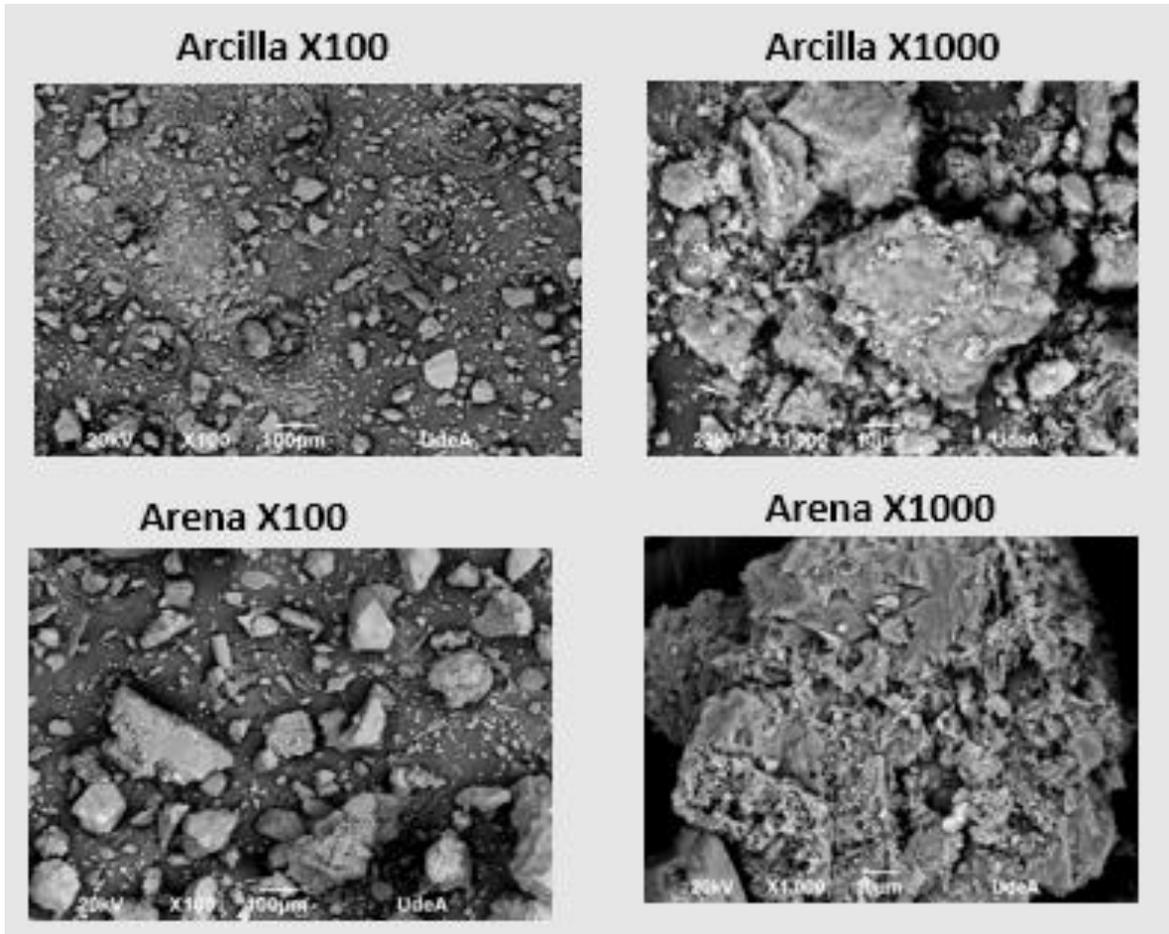


Figura 5-40: Microscopía electrónica de barrido (SEM). Los tamaños de las partículas de arena presentan similitud en su forma y son ligeramente superiores a los de la arcilla en muestras tomadas a profundidades 4.0 – 4.5 m en ambos materiales.

Fuente: Elaboración propia

La evaluación integral de los análisis de los resultados de los ensayos de laboratorio para la clasificación del suelo y la determinación de las propiedades físicas y mineralógicas de los materiales del acuífero y de la capa que lo suprayace, evidencian que sus características favorecen los mecanismos y procesos fisicoquímicos de inmovilización de las diferentes formas en que potencialmente se presenten los metales pesados en el sistema contaminado.

5.4.3 Receptores finales de los contaminantes del SDFR Navarro

El tercer componente del modelo conceptual del caso de contaminación es la identificación de los receptores finales. Por sus características constructivas, la forma en que se desarrolló y su naturaleza como sistema de disposición final de residuos sólidos, el SDFR

Navarro contamina de manera superficial y subsuperficial la zona saturada y no saturada en sus inmediaciones, no obstante, las condiciones hidrogeológicas e hidrogeoquímicas encontradas en desarrollo de la investigación evidencian una alta capacidad de inmovilización de las diferentes formas de los metales pesados presentes en los lixiviados, evitando que estos lleguen al río Cauca que es el receptor final potencial. En la zona de estudio existen tres medios de propagación y transporte de lixiviados, los cuales se identifican y analizan a continuación.

Caño Madre Vieja perimetral al SDFR Navarro

En la zona de estudio existe una unidad geomorfológica denominada Cauce o Meandros Abandonados (Qal3) (denominados en la zona Madre Vieja) que consiste en lechos de ríos y arroyos que por procesos naturales o antrópicos fueron aislados o abandonados [5]; en la figura 5-20 y figura 5-25 puede observarse que en el costado Este del SDFR Navarro hace presencia perimetral este tipo de unidad funcionando como límite natural, el cual sería el primer receptor de lixiviado, tanto por derrames superficiales como por infiltración subsuperficial; en las figuras 5-26 y figura 5-27 se observa como este cauce es contaminado por lixiviados para la época en que el SDFR Navarro se encontraba en operación. Esta unidad no solo cumple funciones de receptor de lixiviados, sino que, además, es una vía de propagación de estos contaminantes hacia el acuífero por estar ambos conectados hidráulicamente; lo anterior se manifiesta en el hecho que a lo largo del año se mantiene una lámina de agua permanente en esta unidad geomorfológica, lo cual se entiende como un punto de afloramiento de la unidad acuífero A.

Sistema acuífero que subyace el SDFR Navarro

El sistema acuífero que subyace el SDFR Navarro es receptor directo de lixiviados que se infiltran tanto, de manera directa, como es el caso de la zona que ocupa el cerro antiguo como a través de la zona no saturada en toda el área ocupada por la masa de residuos sólidos. No obstante, en las zonas de Transición y Nueva que fueron construidas y adecuadas con mejores especificaciones técnicas, la infiltración de lixiviados hacia el acuífero se da de una forma más lenta y con un alto potencial de inmovilización de especies metálicas.

Canal CVC

En la figura 5-25 se presentan los elementos de la hidrología superficial del área de estudio, entre los componentes más importantes referenciados en dicha imagen se presenta el Canal CVC a una distancia 80 m desde el extremo sur del Cerro Antiguo, esta cuerpo superficial de agua descarga en el río Cauca a una distancia de 3 km. El canal CVC por su ubicación y condiciones hidrogeológicas de la zona y las condiciones constructivas del Cerro Antiguo, ha sido contaminado por este último, lo que se convierte en un receptor potencial de lixiviados provenientes del SDFR Navarro, aspecto que puede corroborar en las investigaciones [5][6] y los reportes de las caracterizaciones de la CVC.

Río Cauca

El río Cauca es el receptor final potencial de los contaminantes del SDFR Navarro a través del acuífero y del canal CVC, generando mayor vulnerabilidad por parte de la segunda vía, debido a que las condiciones hidrogeológicas e hidrogeoquímicas del acuífero generan una importante capacidad de atenuación de la contaminación por diferentes mecanismos y procesos fisicoquímicos, además de la longitud de atenuación desde la masa de residuos sólidos hasta dicha fuente superficial. Los reportes de los resultados de laboratorio de muestras tomadas en el acuífero entre 1997 y 2020, no evidencian llegada de metales a esta fuente.

En la figura 5-41 se presenta el modelo conceptual general del estudio de caso de contaminación en torno al cual se desarrolla la presente investigación. El modelo conceptual integra la fuente de contaminación, los medios y vías de propagación de contaminantes originados en la fuente y los receptores finales de estos.

- 128 Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.

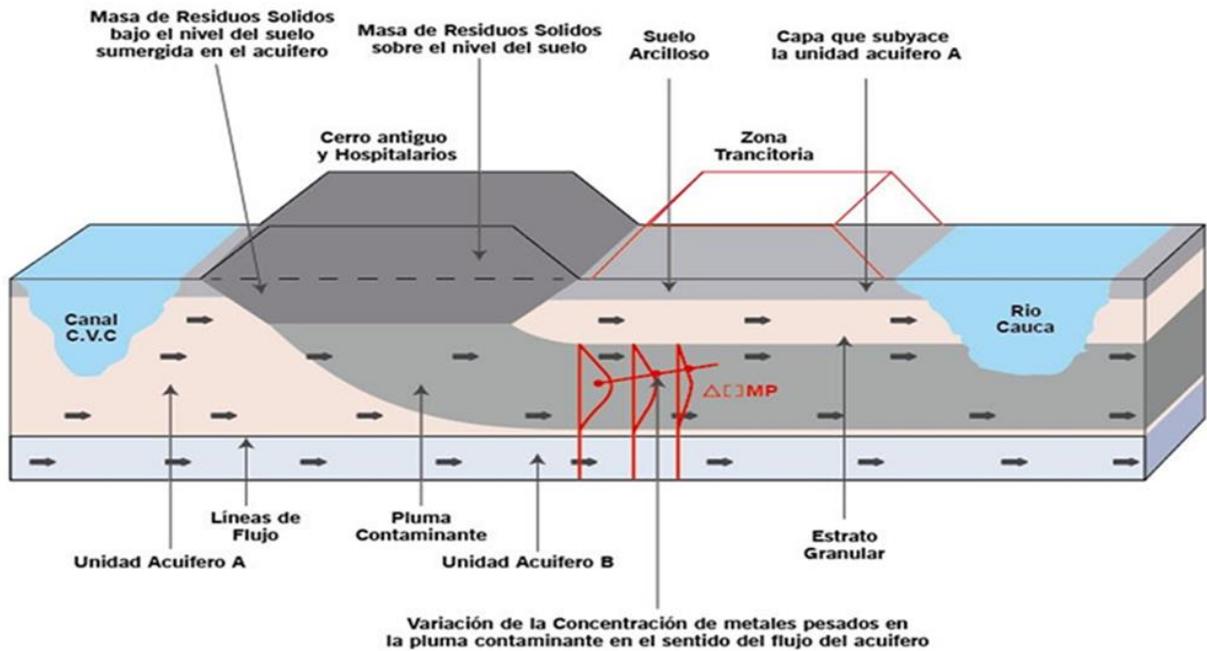


Figura 5-41: Modelo conceptual general del estudio de caso de contaminación.
Fuente: Elaboración propia.

5.5 Determinación de los coeficientes de partición (K_d).

5.5.1 Determinación del punto de carga cero.

Los resultados de los ensayos de punto de carga cero obtenidos para los suelos anteriormente clasificados como arcilla (capa que suprayace el acuífero) y arena limosa (material granular del acuífero) se presentan en las figuras 5-42 y 5-43. Los resultados muestran valores de 7,34 y 7,0 unidades de pH para la arcilla y la arena limosa respectivamente. Considerando que en este estudio se evaluó la adsorción de formas catiónicas de los metales en estudio (Pb^{2+} , Cd^{2+}), se busca generar una superficie eléctricamente negativa que retenga e inmovilice con mayor eficiencia los metales pesados, lo cual se alcanza a valores de pH por encima del punto de carga cero o punto de neutralidad.

Los valores de pH afectan directamente el equilibrio y la cinética de adsorción de metales pesados dado que modifica químicamente la interacción iónica entre la superficie del suelo y las especies metálicas presentes en la solución, es por esto que para maximizar la capacidad de adsorción de Cd (II) y Pb (II) se realizan los ensayos de cinéticas e isotermas de adsorción para las soluciones enriquecidas con cadmio (cd) y plomo (Pm) a valores de pH de 7,8 para la arcilla y 7,4 para la arena respectivamente, rangos seleccionados a partir de los resultados obtenidos en el ensayo realizado para determinar el punto de carga cero.

Considerando que el punto de carga cero indica el rango de pH en el cual un material alcanza su máxima capacidad de adsorción de especies aniónicas o catiónicas [48] [52], se presenta en la figura 5-44 un comparativo de las gráficas del ensayo para ambos materiales, observando que por la forma de la gráfica ambos materiales presentan un rango de pH óptimo amplio el cual coincide con el rango de valores de pH del lixiviado crudo y de la pluma contaminante en la zona más próxima al SDFR Navarro. Este fenómeno es un factor adicional a las condiciones favorables del acuífero para inmovilizar especies de metales pesados. Considerando lo anterior, se evidencia la importancia del valor del pH del sistema acuoso en los procesos de inmovilización de metales.

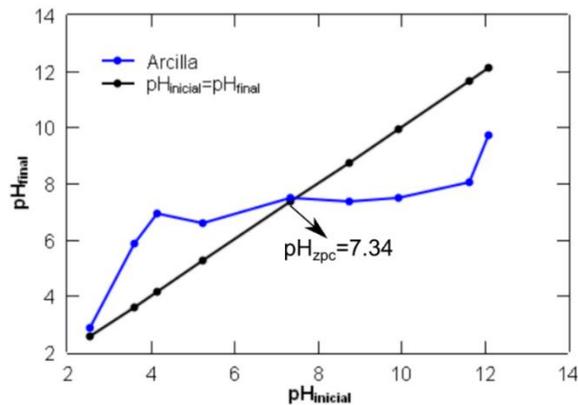


Figura 5-42: Punto de carga cero (pH PZC) para el material arcilloso que suprayace el acuífero.

Fuente: Elaboración propia

130 Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.

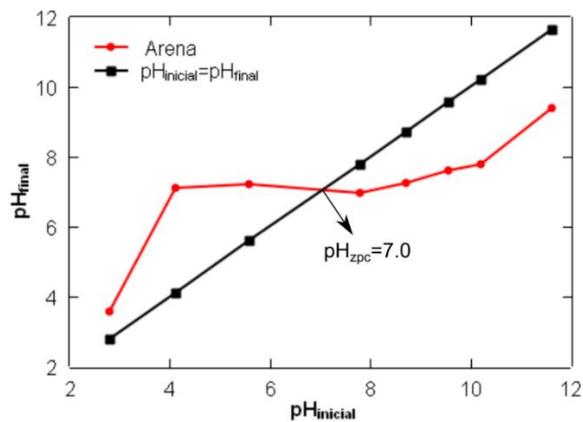


Figura 5-43: Punto de carga cero (pH PZC) para el material granular del acuífero. Fuente: Elaboración propia

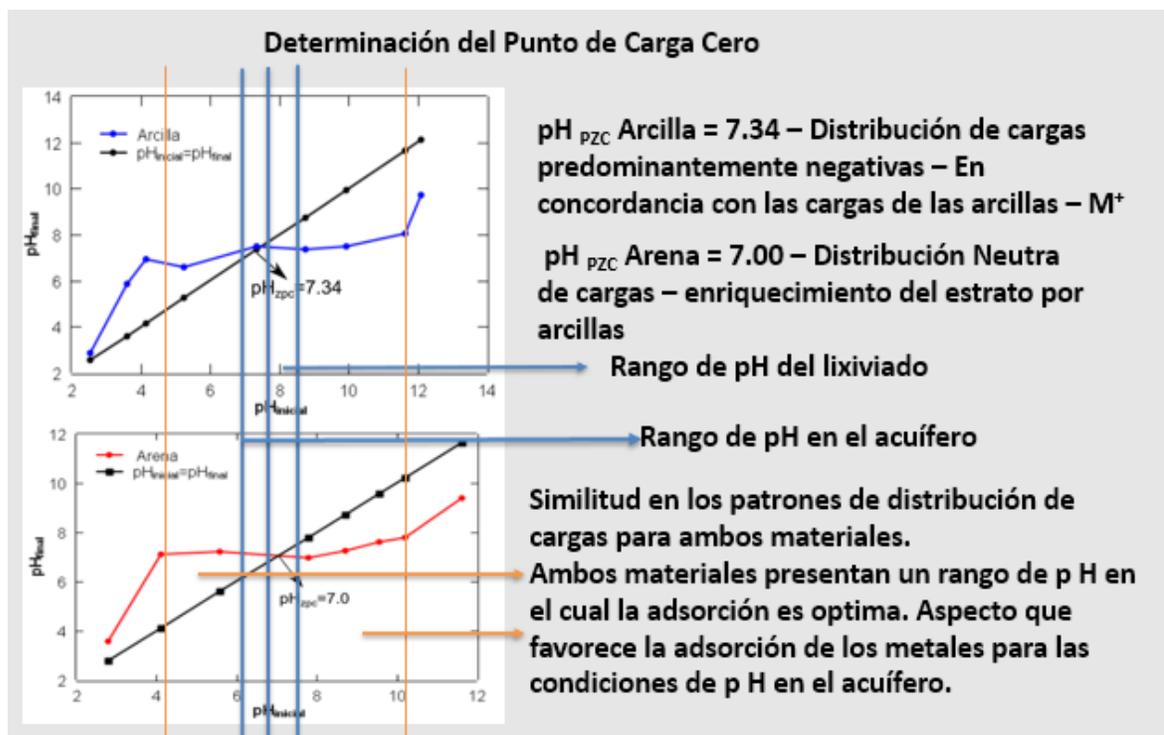


Figura 5-44: Comparativo de los gráficos de los ensayos de punto de carga cero para ambos materiales respecto al pH de los lixiviados crudos y el pH en el acuífero. Fuente: Elaboración propia

5.5.3 Cinéticas

En la figura 5-45 se presentan los resultados de los ensayos de cinética para la muestra de suelo arcilloso de la capa que suprayace el sistema acuífero, se observan leves cambios en la cantidad de los iones metálicos adsorbidos (q_t) a partir de los 400 min, no obstante, la concentración se estabiliza completamente a partir de 1.200 min, el cual puede definirse como punto de equilibrio; para los ensayos de isotermas se decide trabajar a un tiempo de contacto de 1.440 min equivalente a 24 h para garantizar el equilibrio químico en su totalidad. La figura 5-46 y la figura 5-47 representan los ajustes a los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden para cada metal en el suelo arcilloso, para identificar los parámetros cinéticos. El modelo de pseudo primer orden no se ajusta para ninguno de los dos metales, con valores del coeficiente de determinación (R^2) de 0,57 y 0,45 para el cadmio (Cd) y plomo (Pb) respectivamente. El modelo cinético de pseudo segundo orden se ajustó completamente para ambos metales, con valores de determinación de 0,999, lo cual indica que este modelo representa la cinética de adsorción del cadmio (Cd) y el plomo (Pm) en el suelo arcilloso. De acuerdo con lo anterior se tiene que la constante cinética de velocidad, determinadas por el modelo de pseudo segundo orden, es mayor para el plomo que el cadmio (Cd), lo cual está en concordancia lo observado en la figura 5-45. En la tabla 5-16 se presenta el cuadro resumen de los parámetros obtenidos en los ensayos de cinética para las soluciones sintéticas de cadmio (Cd), y plomo (Pb) en el material arcilloso de la capa que suprayace el sistema acuífero.

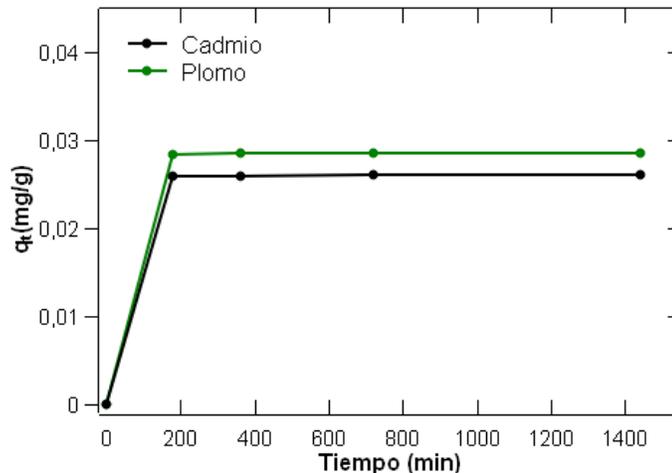


Figura 5-45: Efecto del tiempo de contacto en la remoción de Cadmio (Cd) y Plomo (Pb) para el material arcilloso que suprayace el acuífero.

Fuente: Elaboración propia.

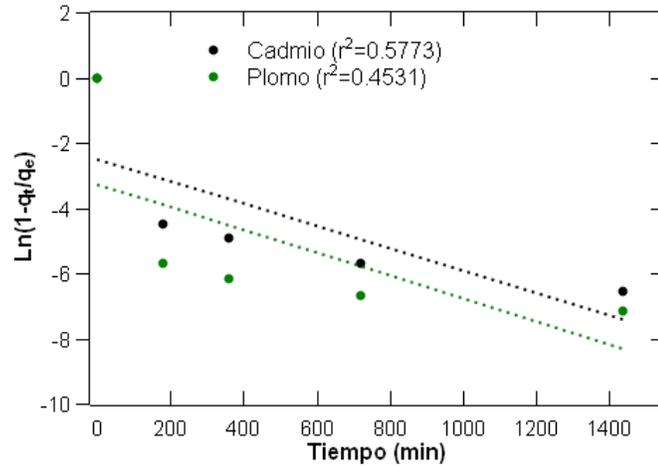


Figura 5-46: Cinética de pseudo-primer orden para la constante específica de velocidad de metales pesados en material arcilloso.

Fuente: Elaboración propia

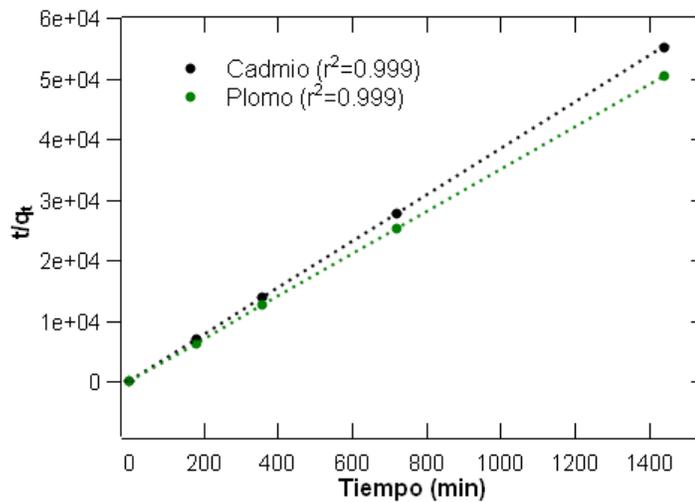


Figura 5-47: Cinética de pseudo-segundo orden para la constante específica de velocidad de metales pesados en el material arcilloso.

Fuente: Elaboración propia

Tabla 5-16: Parámetros de los modelos cinéticos para en Cd (II) y Pb (II) en el suelo arcilloso.

Metal	Ley de velocidad	t_{\max} (min)	k	q_{exp} (mg/g)	$q_{\text{e,cal}}$ (mg/g)	R^2
Cadmio (Cd)	K_1	1.440	0,0078	0,02618	0,0818	0,5773
	K_2		45,960		0,0261	0,999
Plomo (Pm)	K_1	1.440	0,0080	0,02856	0,0379	0,4531
	K_2		104,34		0,0285	0,999

En la figura 5-48 se presenta el efecto del tiempo de contacto de cada una de las soluciones con los metales en evaluación con el material granular del acuífero, el cual, en la transición con la capa superior, presenta características de arena con contenido de limo de acuerdo con la clasificación realizada. Para este material se evidencia estabilidad en la cantidad de los iones metálicos adsorbidos (q_t) a partir de los 1.300 min, por lo tanto, se decide trabajar a un tiempo de contacto de 1.440 min (24h) para garantizar el equilibrio químico. Las figuras 5-49 y 5-50 representan los ajustes a los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden para cada metal en el estrato granular del acuífero. El modelo de pseudo primer orden en el cadmio (Cd) no se ajusta, presentando valores del coeficiente de determinación (R^2) de 0,53 mientras que para el plomo se obtuvo un mejor ajuste de 0,877. El modelo cinético de pseudo segundo orden se ajustó de manera significativa para ambos metales, con valores de determinación de 0,999. A partir de lo anterior se decide seleccionar el modelo de pseudo segundo orden para representar la cinética de adsorción del cadmio (Cd) y el plomo (Pm) en el suelo arcilloso. Considerando las constantes cinéticas de velocidad, determinadas por el modelo de pseudo segundo orden, es mayor para el plomo que el cadmio (Cd), lo cual está en concordancia con la figura 5-48. El análisis cinético permitió identificar los tiempos y las constantes de velocidades de adsorción, que para el plomo resultó ser mayor en ambos estratos respecto al cadmio (Cd). En la tabla 5-17 se presenta el cuadro resumen de los parámetros obtenidos en los ensayos de cinética para las soluciones de Cadmio (Cd) y Plomo (Pb) en el material granular del acuífero.

134 Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.

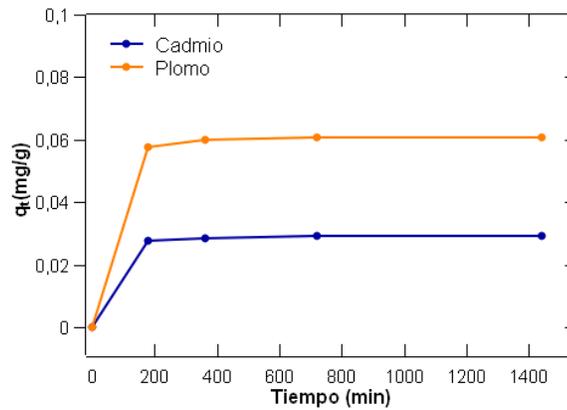


Figura 5-48: Efecto del tiempo de contacto en la remoción de Cadmio (Cd) y Plomo (Pm) para el material granular del acuífero.

Fuente: Elaboración propia

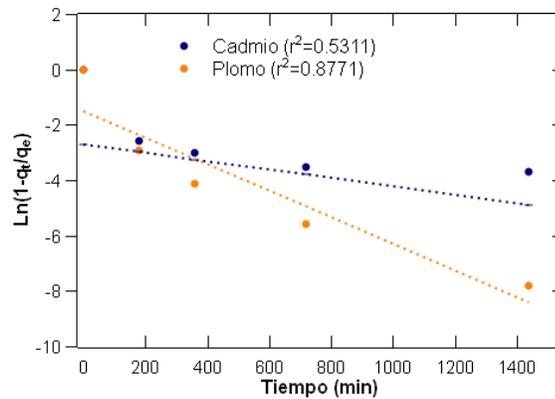


Figura 5-49: Cinética de pseudo-primero orden para la constante específica de velocidad de metales pesados en el material granular del acuífero.

Fuente: Elaboración propia.

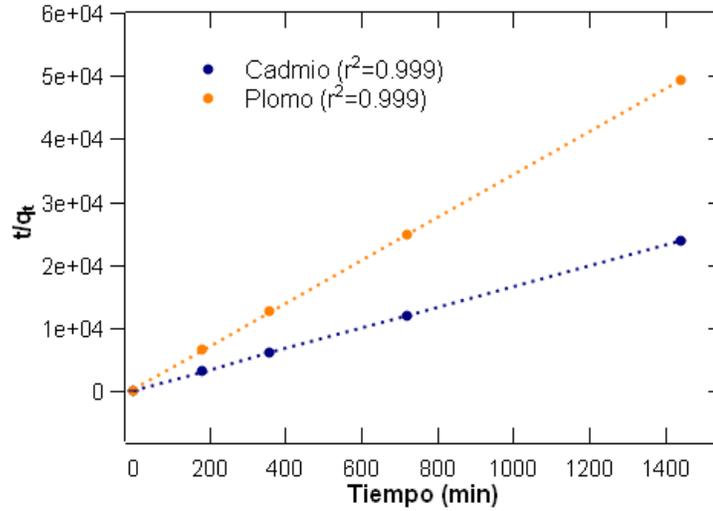


Figura 5-50: Cinética de pseudo-segundo orden para la constante específica de velocidad de metales pesados en el material granular del acuífero.
Fuente: Elaboración propia.

Tabla 5-17: Parámetros de los modelos cinéticos para en Cd (II) y Pb (II) en el suelo arena limosa.

Metal	Ley de velocidad	t _{max} (min)	k	q _{exp} (mg/g)	q _{e,cal} (mg/g)	R ²
Cadmio (Cd)	K ₁	1.000	0,0043	0,0300	0,9981	0,531
	K ₂		5,3060		0,0294	0,999
Plomo (Pm)	K ₁	1.000	0,0111	0,0607	0,0446	0,877
	K ₂		3,0437		0,0609	0,999

El proceso experimental para la determinación de las cinéticas de adsorción de las especies disueltas en las soluciones de cadmio (Cd) y plomo (Pm) en las superficies del material arcilloso y en la arena con contenido de limo, se ajusta a un modelo de pseudo segundo orden, el cual presentó el mejor coeficiente de determinación con los datos experimentales (R²=0,999). Los resultados obtenidos en los ensayos de cinética evidencian tiempos de picos máximos de adsorción (200 min aproximadamente en ambos materiales) y de equilibrio químico (1.200 y 1.300 min para la arcilla y la arena respectivamente) muy similares en ambas muestras de suelo. Sin embargo, a partir de los valores obtenidos para las constantes cinéticas bajo el modelo pseudo-segundo orden mostro mejor ajuste a los datos; se observa que el proceso de adsorción presenta una mayor eficiencia en ambas soluciones de metales (Plomo (Pm) y Cadmio (Cd)), para la

arcilla con una proporción de las constantes cinéticas K_2 de 45,9/5,3, para el cadmio (Cd) y 104,34/3,0 para el plomo, lo cual presenta total concordancia con el marco vista teórico (arcillas tienen mayor capacidad de reacción) y con los resultados de los ensayos para la determinación de áreas, donde se obtuvo una relación de 56,1/18,2 m²/gr de la arcilla respecto a el área del material granular. Los ensayos de cinéticas igualmente muestran una mayor afinidad en los enlaces de la arcilla con el plomo, fenómeno que se muestra claramente en la proporción de las constantes cinéticas (100,3/45,9) y en la eficiencia alcanzada en la reacción de adsorción en general mostrada en la figura 5-45. En el material granular del acuífero, la afinidad con el plomo es notablemente mayor, alcanzando un q_t de 0,06 mg/gr a los 200 minutos, mientras para la arcilla el mismo parámetro alcanza un valor de 0,03 mg/gr. En términos generales, para ambos materiales la selectividad en el proceso de adsorción puede ser definida como Pb > Cd.

5.5.4 Isotermas

En la tabla 5-18 se muestran los resultados de las concentraciones en equilibrio obtenidas en laboratorio para 24 horas de reacción de las diferentes concentraciones de cadmio (Cd) con el material arcilloso, así como los valores de capacidad de adsorción de cadmio (Cd), el porcentaje de metal retenido y el coeficiente de partición (K_d L/g, $K_d = q_e/C_e$) obtenidos para cada concentración. C_i es la concentración inicial (mg/L), C_e la concentración final del metal en la solución para el tiempo de equilibrio (mg/L), q_e es la masa de metal adsorbido por unidad de masa del material adsorbente (mg/g). La Figura 5-51 evidencia el ajuste para los modelos de Freundlich, Langmuir y Temkin y su respectivo coeficiente de determinación. Aunque los tres modelos ajustan correctamente, el modelo de Freundlich describe mejor el comportamiento de interacción entre la arcilla y el cadmio (Cd) con un ajuste de 0,9837. En la tabla 5-19 se presentan los ajustes de los modelos de Temkin y Freundlich. El modelo de Langmuir, aunque presentó un buen ajuste y considerando que este modelo sólo se ajustó a la interacción arcilla-cadmio (Cd), no describe la interacción evaluada ya que, las constantes del modelo no presentan un significado físico ($q_{max} = -0,04364$ y $K_L = -0,75113$).

Tabla 5-18: Capacidad de adsorción del Cadmio (Cd) en arcilla a diferentes concentraciones

C_i (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	Retenido (-)	K_d (L/g)
0,5	0,130	0,005	0,740	0,036
1,0	0,235	0,010	0,765	0,041
1,5	0,335	0,015	0,777	0,043
2,0	0,395	0,020	0,803	0,051
2,5	0,405	0,026	0,838	0,065
3,0	0,550	0,031	0,817	0,056
3,5	0,630	0,036	0,820	0,057
4,0	0,656	0,042	0,836	0,064
4,5	0,794	0,046	0,824	0,058
5,0	0,868	0,052	0,826	0,060

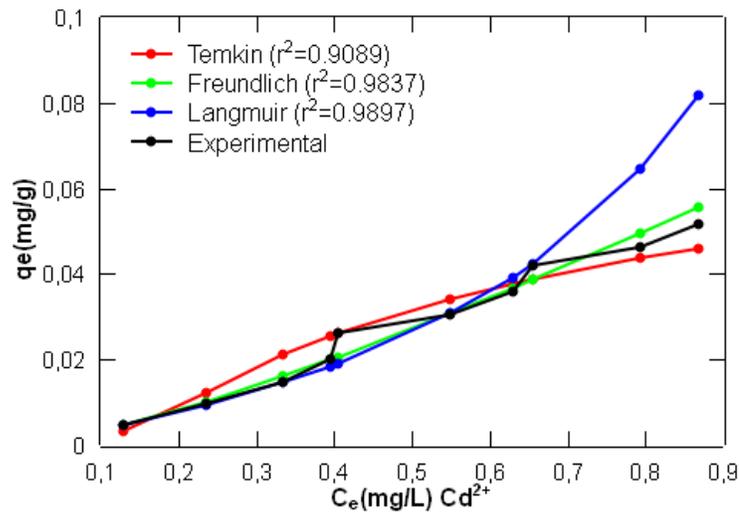


Figura 5-51: Isotherma de adsorción del Cadmio (Cd) en el material arcilloso. Fuente: Elaboración propia.

Tabla 5-19: Parámetros de ajuste a los modelos de adsorción arcilla cadmio (Cd)

Modelo	Parámetro	Valor	R^2	SSM
Temkin	b_T (J/mol)	0,0258	0,9089	2,083E-5
	K_T (L/mg)	6,811		
Freundlich	$1/n$	1,301	0,9837	6,933E-6
	K_F	0,0666		

En la Tabla 5-20 se presentan los resultados de las concentraciones en equilibrio obtenidas en laboratorio después de 24 horas de interacción del suelo arcilloso con plomo (Pb), así como la capacidad de adsorción del plomo (Pb), el porcentaje de metal retenido y el coeficiente de partición (Kd) obtenidos para cada concentración. La figura 5-52 muestra el ajuste para los modelos de Freundlich y Temkin, el modelo de Langmuir no se ajustó por lo cual se descartó para este tipo de interacción sólido-líquido ($R^2=0,80$). En la tabla 5-20 se presentan los ajustes de los modelos de Temkin y Freundlich, donde es claro que Temkin ajusta mejor para la reacción arcilla – plomo (Pb). De acuerdo con los resultados anteriores se tiene que para el suelo arcilloso hay una mayor adsorción de plomo (Pb) en relación con el cadmio (Cd), así como lo evidencia el coeficiente de partición que es significativamente mayor en plomo (Pb) que en cadmio (Cd).

Tabla 5-20: Capacidad de adsorción del plomo (Pb) en arcilla a diferentes concentraciones.

C_i(mg/L)	C_e(mg/L)	q_e(mg/g)	Retenido (-)	K_d(L/g)
0,5	0,135	0,005	0,730	0,034
1,0	0,149	0,011	0,852	0,072
1,5	0,174	0,017	0,884	0,095
2,0	0,190	0,023	0,905	0,119
2,5	0,215	0,029	0,914	0,133
3,0	0,225	0,035	0,925	0,154
3,5	0,250	0,041	0,929	0,163
4,0	0,310	0,046	0,923	0,149
4,5	0,384	0,051	0,915	0,134
5,0	0,407	0,057	0,919	0,141

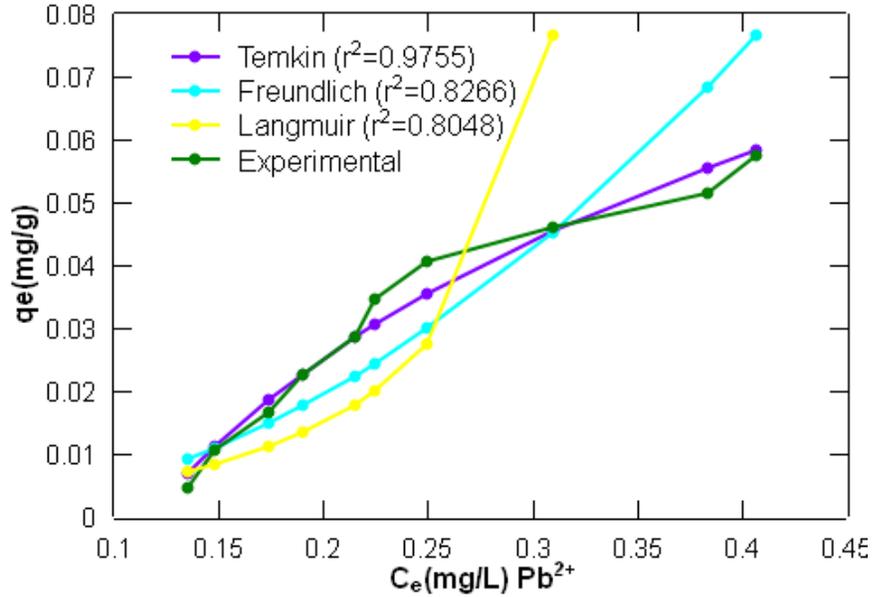


Figura 5-52: Isoterma de adsorción del Plomo (Pb) en el material arcilloso. Fuente: Elaboración propia

Tabla 5-21: Parámetros de ajuste a los modelos de adsorción arcilla- plomo (Pb)

Temkin	b_T (J/mol)	K_T (L/mg)	R^2	SSM
	0,0466	8,568	0,9755	6,99E-6
Freundlich	$1/n$	K_F	R^2	SSM
	1,9266	0,4315	0,8266	9,582E-5

Se presenta a continuación el análisis de adsorción de cadmio (Cd) en material granular del acuífero. En la tabla 5-22 se muestran los resultados de las concentraciones en equilibrio obtenidas en laboratorio después de 24 h de interacción de la arena limosa con el cadmio (Cd), así como los valores de capacidad de adsorción de cadmio (Cd), el porcentaje de metal retenido y el coeficiente de partición (K_d) obtenidos para cada concentración. La Figura 5-53 evidencia el ajuste para los modelos de Freundlich y Temkin, el modelo de Langmuir no tuvo un buen ajuste ($R^2=0,88$). En la tabla 5-23 se presentan los ajustes de los modelos de Temkin y Freundlich, para el cual este último describe de una mejor manera el proceso de adsorción entre la arena y el cadmio (Cd).

Tabla 5-22: Capacidad de adsorción del cadmio (Cd) en arena a diferentes concentraciones

C_i (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	Retenido (-)	K_d (L/g)
0,5	0,350	0,004	0,300	0,011
1,0	0,600	0,010	0,400	0,017
1,5	0,800	0,018	0,467	0,022
2,0	1,000	0,025	0,500	0,025
2,5	1,300	0,030	0,480	0,023
3,0	1,600	0,035	0,467	0,022
3,5	1,800	0,043	0,486	0,024
4,0	1,980	0,051	0,505	0,026
4,5	2,200	0,058	0,511	0,026
5,0	2,480	0,063	0,504	0,025

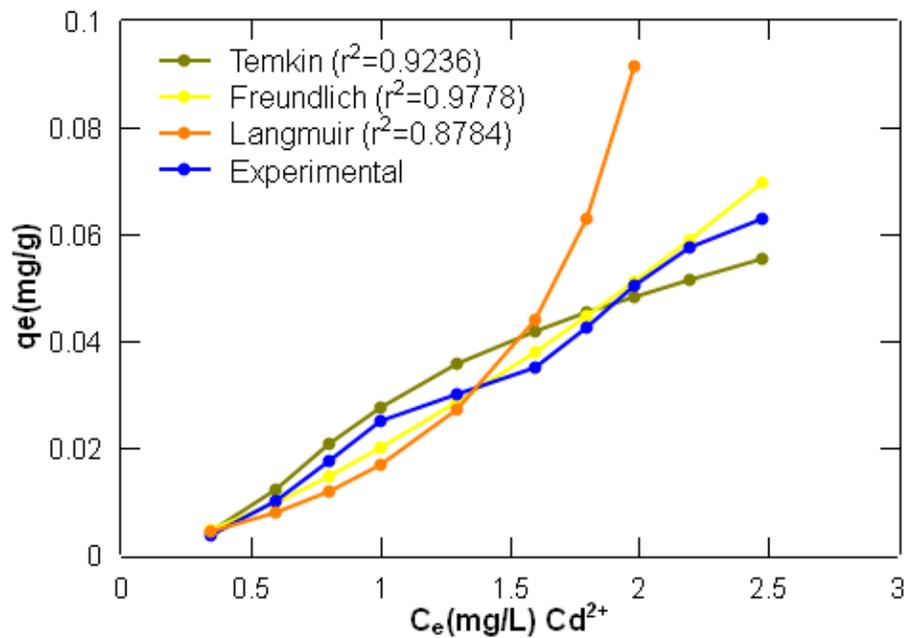


Figura 5-53: Isoterma de adsorción del Cadmio (Cd) en el material granular del acuífero
Fuente: Elaboración propia.

Tabla 5-23: Parámetros de ajuste a los modelos de adsorción arena – cadmio (Cd)

Temkin	$b_T(\text{J/mol})$	$K_T(\text{L/mg})$	R^2	SSM
	0,0304	2,4791	0,9778	2,74E-5
Freundlich	$1/n$	K_F	R^2	SSM
	1,3824	0,0198	0,9896	9,88E-6

La tabla 5-24 muestra los resultados de las concentraciones en equilibrio obtenidas en laboratorio después de 24 h de interacción entre la arena limosa y el plomo (Pb), así como los valores de capacidad de adsorción, el porcentaje de metal retenido y el coeficiente de partición (K_d) obtenidos para cada concentración. La figura 5-54 presenta el ajuste para los modelos de Freundlich y Temkin, el modelo de Langmuir no tuvo un buen ajuste ($R^2=0,82$). En la tabla 5-25 se presentan los ajustes de los modelos de Temkin y Freundlich. Se evidencia que Freundlich es el modelo que mejor ajusta para esta interacción.

Tabla 5-24: Capacidad de adsorción del Plomo (Pb) en arena a diferentes concentraciones

$C_i(\text{mg/L})$	$C_e(\text{mg/L})$	$q_e(\text{mg/g})$	Retenido (-)	$K_d(\text{L/g})$
0,5	0,035	0,012	0,930	0,332
1,0	0,050	0,024	0,950	0,475
1,5	0,060	0,036	0,960	0,600
2,0	0,066	0,048	0,967	0,733
2,5	0,071	0,061	0,972	0,855
3,0	0,080	0,073	0,973	0,913
3,5	0,089	0,085	0,975	0,958
4,0	0,099	0,098	0,975	0,990
4,5	0,105	0,110	0,977	1,046
5,0	0,110	0,122	0,978	1,111

142 Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.

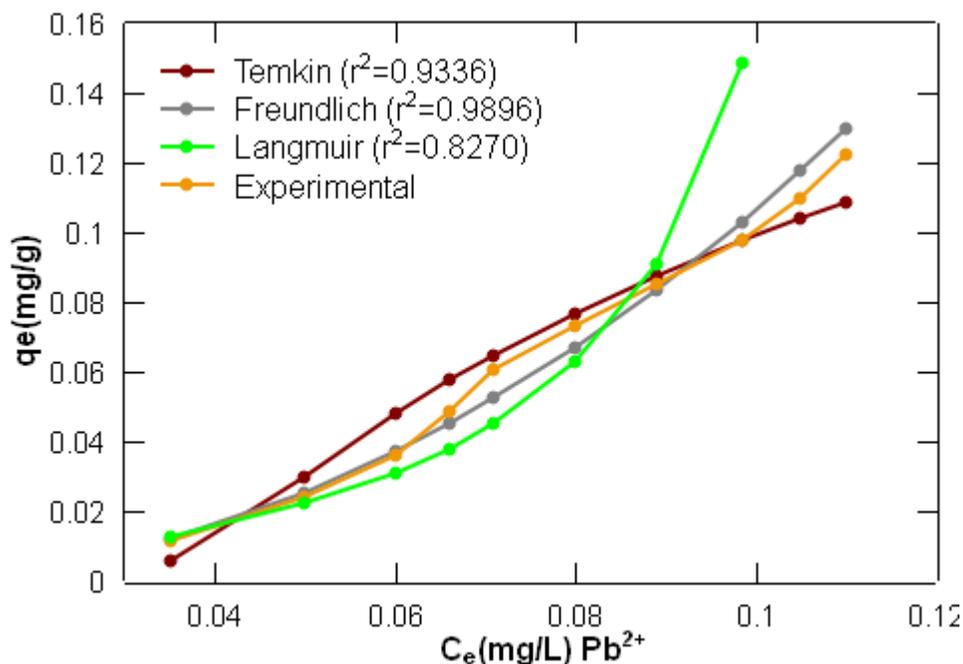


Figura 5-54: Isoterma de adsorción del Plomo (Pb) en el material granular del acuífero Fuente: Elaboración propia.

Tabla 5-25: Parámetros de ajuste a los modelos de adsorción arena-plomo

	b_T (J/mol)	K_T (L/mg)	R^2	SSM
Temkin	0,0998	26,966	0,9336	8,28E-5
	$1/n$	K_F	R^2	SSM
Freundlich	2,0654	12,362	0,9896	2,64E-5

Basados en los resultados anteriores, se encontró que la capacidad de adsorción del plomo (Pb) es mayor que el cadmio (Cd) en ambos suelos. Esta diferencia puede atribuirse a las propiedades iónicas de los metales. El radio iónico o de Pauling del plomo (Pb) es 1,20 Å y del cadmio (Cd) es de 0,97 Å [63], evidentemente el plomo (Pb) presenta un radio iónico mayor, lo cual genera una capacidad de adsorción más fuerte lo que se denomina orden de selectividad [63]. Esto a su vez se relaciona con la capacidad de hidratación de los iones, la entalpía de hidratación (la cantidad de energía liberada cuando se forman nuevos enlaces entre los iones y las moléculas de agua) presenta un valor de -1,481 kJ/mol para

el plomo (Pb) y para el cadmio (Cd) de $-1,807$ kJ/mol, lo que favorece la reacción del plomo (Pb) con los sitios activos de los suelos, puesto que el ion más grande o de menor capacidad de hidratación da como resultado una unión débil en la fase acuosa [63]. La carga eléctrica también es un factor diferencial en la adsorción de metales pesados [63], pero para este caso es la misma (2^+). La electronegatividad, mayor para el plomo (Pb) con un valor de 2,33 que para el cadmio (Cd) con un valor de 1,69, favorece una interacción electrostáticamente más fuerte con los grupos funcionales, especialmente hidroxilos, del adsorbente [63]. De acuerdo con los porcentajes de retención se evidencia una mayor capacidad de adsorción de cadmio (Cd) en la arcilla que, en la arena limosa, esto resulta bastante coherente dado que la superficie específica disponible de la arcilla ($56,1$ m²/g) es mucho mayor que la superficie de la arena ($18,2$ m²/g). A mayor superficie incrementa la capacidad de adsorción de determinados cationes [30]. Adicionalmente, el volumen de poro de la arcilla resultó ser únicamente un 20% mayor que el de la arena lo que favorece las tasas de adsorción. La presencia de hidróxidos y óxidos de hierro, así como óxidos de titanio en la arcilla en mayor concentración que en la arena, promovió la adsorción del cadmio (Cd). El plomo (Pb), en cambio, presentó mejores resultados de adsorción en el suelo arenoso que en el arcilloso. Sin embargo, la muestra de arena posee una mayor cantidad de cationes intercambiables que pueden interactuar más fácilmente con el plomo (Pb), por su naturaleza iónica. Así mismo el contenido de cloro y azufre en la arena favorece la formación de complejos más estables por lo que es razonable considerar que, aunque su área es menor, la arena puede estabilizar el plomo (Pb) mientras que la arcilla por tener más área superficial y mayor actividad eléctrica favorece otros procesos que desplazan el metal como agente contaminante. El modelo de Freundlich se ajustó mejor para la interacción arcilla-cadmio (Cd), arena-cadmio (Cd) y arena-plomo (Pb). Mientras que el modelo de Temkin representa mejor el proceso de adsorción de arcilla-plomo (Pb). El modelo de Langmuir no se ajustó correctamente para ninguna de las interacciones, por lo que no se contempla el modelo en este estudio. De la información presentada en las tablas 5-18, 5-20, 5-22 y 5-24 se obtienen los valores de K_d que se incorporan a la ecuación de advección-dispersión-reacción (ADR) para modelar la variación espaciotemporal de las especies disueltas de cadmio (Cd) y plomo (Pb) para las condiciones hidrogeológicas del sistema SDFR Navarro – acuífero. El método empleado es el de K_d medio [53] el cual es un promedio aritmético de los valores obtenidos para cada ensayo C_i y está dado por la ecuación 5-1:

- 144 Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.

$$K_d \text{ medio} = (K_{d0,5} + K_{d1,0} + K_{d1,5} + K_{d2,0} + K_{d2,5} + K_{d3,0} + K_{d3,5} + K_{d4,0} + K_{d4,5} + K_{d5,0}) / 10. \quad (5-1)$$

En la tabla 5-26 se presenta el cuadro resumen de los parámetros K_d determinados para los materiales en estudio, los cuales serán reemplazados en la ecuación de transporte para la evaluación espacio-temporal de la migración de las especies disueltas de cadmio (Cd) y plomo (Pb).

Tabla 5-26: Cuadro resumen de los valores de K_d obtenidos en los ensayos isotermas para plomo (Pb) y cadmio (Cd) en los materiales adsorbentes en estudio a 25° C.

Especie metálica disuelta / Material en estudio.	Coefficiente de partición K_d (L/g)
Cd en materia arcilloso que suprayace el acuífero	0,0529
Cd en material granular del acuífero	0,022
Pb en materia arcilloso que suprayace el acuífero	0,1193
Pb en material granular del acuífero	0,8014

5.6 Análisis de resultados y discusión de los coeficientes K_d obtenidos.

La determinación del coeficiente de partición K_d es posible realizarla mediante cinco técnicas: Método por lotes en laboratorio, método por lotes in situ, método de columna en laboratorio, método de modelamiento en campo y método K_{oc} (coeficiente de adsorción de carbono orgánico) [17]. La técnica utilizada para la realización de los ensayos de isotermas en la presente investigación es el método por lotes en laboratorio, o también llamada equilibrio por lote.

Los ensayos de isotermas para la determinación del K_d se obtuvieron para las condiciones reales del lixiviado crudo captado directamente en la masa de residuos sólidos del SDFR Navarro. La primera comparación de resultados se realiza respecto a [53], en esta investigación se desarrolla un extenso estudio en nueve tipos de suelos, los cuales

presentan diferentes características físicas y químicas, se usó la metodología de ensayos por lote en laboratorio, también llamada técnica del equilibrio por lote, la misma que se utilizó en la presente investigación. Los suelos fueron caracterizados con siete (7) parámetros: pH; contenido de materia orgánica, óxidos de hierro, arena, limo y arcilla (medidos en g/kg), y además capacidad de intercambio catiónico (CIC) medida en (cmol/kg). De los resultados obtenidos en la referencia [53], los ensayos para la determinación de las cinéticas muestran el máximo porcentaje de adsorción a las 4 horas (240 minutos) y el equilibrio final a las 6 horas (360 minutos), valores muy similares a los obtenidos en la presente investigación, en la cual se obtuvieron máximos porcentajes de remoción a las 3,3 horas (200 minutos) y el equilibrio a las 6 horas (360 minutos) para el material granular; máximo porcentaje de remoción a las 3,7 horas (222 minutos) y equilibrio a las 6,7 horas (400 minutos) para el material arcilloso.

En cuanto a los valores de K_d reportados en [53], se presenta una importante similitud a los obtenidos en la presente investigación; para plomo (Pb) se reportan los siguientes valores en los nueve (9) tipos de suelo: suelo (1) 1.534,7 (l/kg), suelo (2) 1.603,9 (l/kg), suelo (3) 734,7 (l/kg), suelo (4) 1.304,5 (l/kg), suelo (5) 877,3 (l/kg), suelo (6) 1.128,8 (l/kg), suelo (7) 295,1 (l/kg), suelo (8) 559,3 (l/kg) y suelo (9) 220, 1(l/kg), los cuales comparados con los obtenidos para el plomo (Pb) en el material granular del acuífero 814 (l/kg) guardan concordancia con los suelos (3) y (5), cuyas características son: para suelo (3) contenido de materia orgánica (21,8 g/kg), óxidos de hierro (10,3 g/kg), arena (308, 6 g/kg), limo (409,1 g/kg) y arcilla (282,3 en g/kg), capacidad de intercambio catiónico (CIC) (8,06 cmol/kg) y pH 6,4. Para suelo (5) contenido de materia orgánica (21,6 g/kg), óxidos de hierro (11,2 g/kg), arena (313,2.g/kg), limo (386,1 g/kg) y arcilla (300,7 g/kg), capacidad de intercambio catiónico (CIC) (13,57 cmol/kg) y pH de 6,3, como puede observarse ambos suelos son muy heterogéneos, con contenido de componentes de adecuada capacidad de retención y reacción, el pH por debajo de 7 puede generar una desventaja para la eficiencia del proceso de adsorción. Para cadmio (Cd) se reportan los siguientes valores en los siete (7) tipos de suelo: suelo (1) 218,27 (l/kg), suelo (2) 206,6 (l/kg) , suelo (3) 27,5 (l/kg), suelo (4) 237,7 (l/kg), suelo (5) 43,6 (l/kg), suelo (6) 148,2 (l/kg), suelo (7) 23,2 (l/kg), suelo (8) 58,6 (l/kg) y suelo (9) 9,9 (l/kg), los cuales, comparados con los obtenidos para el cadmio (Cd) en el material arcilloso 52,9 (l/kg) guardan concordancia con los suelos (5) y (8), cuyas características son: para suelo (8) contenido de materia orgánica (18,9 g/kg), óxidos de hierro (44,76 g/kg), arena (138,1 g/kg), limo (518,0 g/kg) y arcilla (343,9 g/kg), capacidad

de intercambio catiónico (CIC) (8,96 cmol/kg) y pH 5,1; las características del suelo (5) se presentaron en el párrafo anterior. Como puede observarse el suelo (8), es heterogéneo, además, contiene componentes de buena capacidad de adsorción.

La comparación de los valores de K_d obtenidos para los materiales de la presente investigación muestra mayor afinidad para el plomo (Pb) que para el cadmio (Cd) en ambos suelos; en el material arcilloso, el valor de K_d del cadmio (Cd) representa el 44,4 % del valor del plomo (Pb), mientras que en material granular del acuífero alcanza a representar el 2,7%. Considerando con los valores de K_d , en el sistema acuífero el plomo (Pb) presenta menos movilidad por ser preferencialmente absorbido [63] por ambos materiales, en ensayos de isotermas a este fenómeno se le denomina adsorción preferencial o selectividad.

La selectividad se define como la mayor afinidad de un material por uno de los metales que compiten en un medio acuoso, el estudio de este fenómeno en un sistema competitivo es importante para determinar la biodisponibilidad y movilidad en la zona saturada y no saturada de estos contaminantes [73]. El nivel de selectividad encontrado en la investigación está definido como $Pb > Cd$, tendencia encontrada en varias referencias [21] [53] [63] [73], siendo uno de los más significativos el expuesto en la tabla 4.2 de [63], en los que el nivel de selectividad en doce (12) estudios de adsorción realizados en diferentes fechas, en suelos de diversas regiones del mundo, a diferentes rangos de pH y contenido de materia orgánica, y además con diferentes composiciones mineralógicas, fue mayor para el plomo (Pb) que para el cadmio (Cd), ($Pb > Cd$), en la totalidad de los doce (12) estudios. En [53] los órdenes de selectividad fueron $Pb > Cu > Zn \sim Cd$, secuencia acorde con los valores de la electronegatividad, 2,33 plomo (Pb), 1,9 cobre (Cu), 1,69 cadmio (Cd) y 1,65 zinc (Zn), a mayor electronegatividad mayor capacidad reactiva; los dos primeros lugares claramente mantienen el mismo orden en los nueve (9) suelos evaluados, predominando siempre el plomo (Pb) sobre el cobre (Cu), $Pb > Cu$; en cinco 5 de los nueve suelos el orden de selectividad fue $Zn > Cd$. En diferentes estudios consultados se mantiene la tendencia del orden de selectividad encontrado en la presente investigación $Pb > Cd$.

Las cantidades de metales pesados retenidos por un suelo tiene una gran influencia en el valor del pH del medio y la presencia de otros iones, metálicos y no metálicos [63]. En [63] se evalúa el fenómeno de orden de selectividad mediante ensayos realizados con muestra individuales y muestras multicomponente de metales pesados, usando Illita como material adsorbente; el orden de selectividad encontrado fue $Pb > Cu > Zn \sim Cd$; usando Marmolita el orden de selectividad obtenido a valores de pH encima de 4 fue $Pb > Cu > Zn > Cd$, los resultados de los ensayos realizados a valores de pH por debajo de 3, de acuerdo a [63], no generan una adecuada adsorción debido a la fuerte disolución que se da en el medio para esas condiciones.

De acuerdo con [63] el orden de selectividad en especies metálicas está muy relacionado con la naturaleza del suelo y la distribución de las superficies reactivas disponibles en él, el tamaño iónico y el pH. En [63] se referencian algunas teorías acerca de los factores que determinan el orden de selectividad. La primera afirma que, en varios estudios representativos demuestran que el orden de selectividad depende del tipo de suelo, el pH del medio y el poder de polarización de los metales catiónicos. La segunda afirma que, de acuerdo con Evans (1989) citado en [63], el orden de selectividad está determinado principalmente por el incremento en el radio hidratado de los cationes, debido a que los metales catiónicos con menor radio iónico tienen mayor radio hidratado ya que es mayor atracción de los dipolos O-H en agua para los iones cargados. En función de la segunda teoría, se investigó el valor del radio hidratado de ambos metales, encontrando de acuerdo con la tabla 1.1 de [48] que el del Pb^{2+} es de 0,118 nm y el del Cd^{2+} es 0,095 nm, un orden de magnitud mayor el del primero. La tercera teoría afirma que, de acuerdo con Elliot et al. (1986), citado en [63], reporta que el orden de selectividad para iones metálicos divalentes aplicados a un suelo a iguales concentraciones son adsorbidos por este de acuerdo con la regla determinada por el tamaño iónico. La cuarta teoría afirma que, de acuerdo con Bohn (1979), citado en [63], afirma que la facilidad y fuerza con la que cationes metálicos de igual carga se fijan a la superficie adsorbente, es inversamente al radio hidratado o directamente proporcional al radio no hidratado, de acuerdo a esta regla el orden de selectividad basado en el radio no hidratado debería ser: Pb^{2+} (0,120 nm) > Cd^{2+} (0,097nm) > Zn^{2+} (0,074 nm) > Cu^{2+} (0,072 nm), esta última, en concordancia con estudios de adsorción competitiva de metales pesados de [53] [69] [73], en donde el orden de selectividad permanente es plomo (Pb) > cadmio (Cd), similar al obtenido en la presente investigación.

En la referencia [23] se observan dos importantes aspectos de los valores de K_d determinados mediante el método por lote *in situ*, realizados en un suelo impactado por la disposición masiva y sin control de residuos provenientes de una fábrica de vidrio en Suecia. Los metales evaluados en la investigación fueron arsénico (As), plomo (Pb) y antimonio (Sb). Dos aspectos importantes de [23] para evaluar en relación con los resultados obtenidos en la presente investigación son, el orden de selectividad y la diferencia de los valores de K_d respecto a los obtenidos por el método de lote en laboratorio para el mismo suelo en investigaciones anteriores. Se comparan los valores de K_d respecto a los establecidos por la norma ambiental de la EPA Suecia 2009. El orden de selectividad encontrado por el método de lote *in situ*, para el suelo en estudio de [23], de acuerdo con los valores de K_d es 50.600 l/kg plomo (Pb) > 16.400 l/kg arsénico (As) > 1.000 antimonio (Sb); continua el plomo (Pb) con la tendencia a poseer mayor afinidad en los suelos evaluados respecto a los otros metales.

En [23] se evidencia una diferencia significativa en los valores de K_d en función del método utilizado. comparados con los resultados del mismo suelo, pero en laboratorio y los determinados por la norma Swedish EPA (2009). Para el plomo (Pb) se obtuvo en campo un valor de 50.600 l/kg, en laboratorio 9.700 l/kg, y la Swedish EPA (2009), establece un límite de 1.800 l/kg; para arsénico (As) se obtuvo en campo un valor de 16.400 l/kg, en laboratorio 460 l/kg, y la Swedish EPA (2009), establece un límite de 300 l/kg; para antimonio (Sb), se obtuvo en campo un valor de 100 l/kg, en laboratorio 250 l/kg, y la Swedish EPA (2009) establece un límite de 80 l/kg. Los anteriores resultados, evidencian una diferencia significativa en los valores de K_d determinados por ambos métodos, lo cual puede generar confusiones importantes al momento de ser usados en una modelación o en una decisión de gestión del caso de contaminación. Respecto a la Swedish EPA (2009) se evidencia que el suelo en estudio presenta una capacidad de adsorción para los tres metales, superior a la norma establecida por esta autoridad ambiental. El valores de K_d , obtenido para plomo (Pb) 814 l/kg, para el material granular del acuífero, se encuentra por debajo del límite establecido de la Swedish EPA (2009) [23].

En la presente investigación, tanto para el plomo (Pb) como para el cadmio (Cd) los valores obtenidos de K_d fueron mayores para el material granular del acuífero, el cual en teoría presenta en condiciones naturales y puras, menor capacidad de reacción y de retención

de metales que los suelos finos al que corresponde el material arcilloso de la capa que lo suprayace; este fenómeno puede atribuirse a la clasificación del estrato granular como arena limosa, a la profundidad que se tomó la muestra (4,0 m – 4,5 m) es muy probable que el material esté enriquecido con componentes en forma de coloides y disueltos transportados desde la capa superior, y de esta manera le generen la capacidad de retención mostrada en laboratorio. La buena capacidad de adsorción del material granular puede atribuirse a la similitud con algunas propiedades físicas con el material fino que lo suprayace, como el área superficial específica, el cual no dista mucho respecto a la del material arcilloso, la relación entre el área superficial específica arcilla/material granular $56,1 \text{ m}^2/\text{mg} / 18,2 \text{ m}^2/\text{mg} = 3$, concluyendo que el área superficial específica en ambos materiales es similar. Otra propiedad muy similar entre ambos materiales es el volumen de poros, la relación arcilla/material granular $0,001422 \text{ cm}^3 / \text{gr} / 0,001176 \text{ cm}^3/\text{gr} = 1,2$; adicionalmente la relación del tamaño de poro arcilla/material granular $25,554 \text{ \AA} / 25,966 \text{ \AA} = 0,98$. Las tres propiedades evaluadas en el análisis mineralógico demuestran características físicas muy similares entre los dos materiales. Lo anterior no está en concordancia con la teoría, de acuerdo con [48], en un metro cúbico (1 m^3) de partículas de arena de tamaño medio (suponiendo que la totalidad son esféricas con un diámetro de $500 \text{ }\mu\text{m}$) el área superficial total es de $1,2 \times 10^4 \text{ m}^2$; en el mismo volumen de partículas de arcilla, cada una con diámetro de $2 \text{ }\mu\text{m}$, el área superficial total es de $3 \times 10^6 \text{ m}^2$, o aproximadamente 250 veces mayor que la de la arena; [30] expone que el área superficial de 1 gr de arcilla coloidal es 1.000 veces el área superficial de 1 gr de arena gruesa.

Los resultados de la evaluación mineralógica realizada a ambos materiales en estudio, explica el alto potencial de adsorción evidenciado por la capa granular del acuífero, si se tienen en cuenta el alto potencial de transporte de coloides y materia orgánica desde la capa que suprayace hacia la capa granular [55]. Los coloides incluyen en general las partículas que tiene un tamaño en el rango de 1 nm a 1.000 nm, entre ellas, bacterias, virus, macromoléculas de carbón orgánico disuelto (sustancias húmicas), y fragmentos de roca o minerales (arcillas minerales) [55], todos ellos con un alto potencial de adsorción de especies metálicas disueltas. En la caracterización mineralógica realizada al material que suprayace el acuífero se encontraron elementos tales como SiO_2 y Si_2O_5 , óxidos de silicio, y óxidos Fe_2O_3 e hidróxidos de hierro FeOH_3 , componentes que generan un ambiente altamente favorable para reacciones de adsorción de metales pesados. Otro aspecto importante para tener en cuenta es la vocación agrícola de la zona en estudio, cuenta con

una capa vegetal de entre 50 y 70 cm, desde la cual es posible que migre materia orgánica disuelta y coloidal a la capa granular; teniendo en cuenta los anteriores aspectos es posible refrendar los resultados del K_d obtenidos en la etapa experimental para los materiales en estudio. De acuerdo con los resultados de laboratorio, a 4,50 m de profundidad se genera un enriquecimiento natural del material granular del acuífero, otorgándole una buena capacidad de adsorción.

La buena capacidad de adsorción de la capa granular del acuífero, adicionalmente puede ser comprendida considerando la heterogeneidad en los materiales del acuífero y la capa que lo suprayace, evidenciadas en los perfiles estratigráficos obtenidos en el proceso de construcción de la nueva red de monitoreo y las figuras 5-31 y 5-32. La importancia de la heterogeneidad en los materiales del acuífero y de la capa que lo suprayace se evidencia en investigaciones en las que materiales granulares son enriquecidos natural o artificialmente con componentes de buena capacidad de adsorción de metales pesados. En [71], se presenta un estudio con ensayos de columna en laboratorio con tres materiales granulares enriquecidos de manera artificial con zeolita, vermiculita, dolomita, carbón activado, fibra de coco, arcilla y suelo natural; se obtuvieron remociones de 97%, 94% y 80% para Plomo (Pb), cobre (Cu) y zinc (Zn) respectivamente; estos resultados fueron comparados con ensayos en columna con arena en estado natural con alto contenido de cuarzo sin enriquecimiento previo, obteniendo como resultados niveles muy bajos de remoción de metales. En [72], presenta un caso similar de ensayos de adsorción de nitratos (NO_3^-), fosfatos (PO_4^{3-}), Nickel (Ni), y plomo (Pb) en arenas con baja capacidad de adsorción de contaminantes, capacidad de intercambio catiónico 1,24 meq/100 g; área superficial específica de 0,12 m^2/g y 0,15 % de materia orgánica, sin ningún tipo de tratamiento previo o enriquecimiento. Los resultados fueron comparados con los de ensayos del mismo suelo, enriquecido con un porcentaje de arcilla del 30%, evaluado para los mismos contaminantes, obteniendo como resultado relaciones de remoción del 8,2%, 25,9%, 85% y 97% lo que genera un orden de selectividad de plomo (Pb) < nickel (Ni) < fosfatos (PO_4^{3-}) < nitratos (NO_3^-). La relación de remoción significa el porcentaje que retiene la arena sin tratamiento respecto a la enriquecida, en el caso del plomo (Pb), el material arenoso sin tratamiento removió el 8,2% del removido por el material enriquecido y el 25,9% del nickel (Ni), sin embargo, para los macronutrientes la relación fue del 85% y del

97% para fosfatos (PO_4^{3-}) y nitratos (NO_3^-) respectivamente. Los resultados de esta investigación muestran dos aspectos importantes: (1), los suelos granulares pueden ser enriquecidos por el transporte vertical y/u horizontal de partículas, coloideos y materia orgánica disuelta, fenómeno que le confiere propiedades para inmovilizar y adsorber metales pesados. (2), los metales pesados en una pluma contaminante de lixiviados encuentran en los iones fosfato (PO_4^{3-}) y nitrato (NO_3^-) alta competencia por los lugares disponibles para procesos de adsorción, estos iones normalmente hacen presencia en los lixiviados de sistemas de disposición final de residuos urbanos.

En [35] se evidencia un nivel de reserva respecto al enfoque K_d para la evaluación del potencial de un suelo o un sistema acuífero para inmovilizar especies disueltas de metales pesados, debido a las simplificaciones que se realizan en aspectos geoquímicos e hidroquímicos. En virtud de lo anterior, en [35], se investiga la sensibilidad de los valores de K_d en función de la variación del pH, las concentraciones de los metales en la solución y algunas condiciones hidroquímicas; se demostró a partir de ensayos de laboratorio y modelación geoquímica para muestras de Zinc (Zn), que el pH es determinante en la eficiencia en los procesos de adsorción, la cual, fue casi nula a bajos valores, hasta alcanzar casi un 100% a valores altos; en la misma investigación se demostró además, como la presencia de cationes mayoritarios tales como Ca^+ y Mg^+ interfieren en la eficiencia de los procesos de adsorción de especies metálicas en forma iónica, debido a que compiten por los lugares disponibles para los enlaces; este último fenómeno se demuestra además en los resultados de la investigación desarrollada en la referencia [66] a partir de ensayos de laboratorio.

A partir de lo anterior, se concluye que los valores de K_d pueden variar respecto a las condiciones hidrogeoquímicas del sistema acuífero en estudio, máxime cuando el pH presenta variaciones espaciales importantes, mostrando valores máximos en los lixiviados que circulan por la masa de residuos sólidos y disminuyendo a medida que la pluma contaminante se aleja del SDFR Navarro. Los registros de los valores de pH en el sistema en estudio muestran un máximo de 8,3 en [6], 8,03 en el año 2008 en monitoreos realizados por la CVC, y 8,26 en muestreo propio de la investigación en el año 2020; por otro lado, se registran valores mínimos de 6,04 en el año 2003 en el costado noroccidental y 6,35 en el año 2000 en el costado sur del SDFR Navarro, diferencias de casi 2 unidades, que de acuerdo con [35] pueden generar condiciones extremas en la eficiencia del proceso de adsorción y movilidad de las especies metálicas disueltas en un medio acuoso. Los valores

altos de pH en el lixiviado están asociados a procesos de transformación del NH_4^+ a NH_3^- en los medios anaerobios como es la masa de residuos sólidos [3], sin embargo, en [6], la justificación del valor alto del pH en el lixiviado se relaciona con el contenido de cal que puedan presentar los escombros usados como material de cobertura en la etapa de operación del SDFR Navarro. A partir de los mapas presentados en las figuras 5-3, 5-4, 5-5 y 5-6 se observa que el pH natural en el acuífero tiende a estar entre 6 y 7, característica que posiblemente esté asociada con el alto porcentaje de aluminio (en su forma Al^{3+}) que contiene tanto en el material granular del acuífero como en el de la capa de suelo que lo suprayace, con 9,1% y 15% respectivamente.

El oxígeno disuelto (OD) es otro parámetro importante en los patrones de inmovilización de metales pesados, debido a que modifica las condiciones del potencial de óxido reducción en el acuífero. En la caracterización realizada por EMSIRVA E.S.P, en el año 2020, en 8 pozos que componen la nueva red de monitoreo se encontró que las concentraciones de OD varían en un rango de 0,19 mg/L a 2,38 mg/L. El valor máximo reportado fue en el pozo 74, ubicado aproximadamente 50 m gradiente arriba del costado occidental del SDFR Navarro, área en la cual, por las condiciones de flujo, es probable que el acuífero no sea impactado por los lixiviados; el valor mínimo se encontró en el pozo 75, ubicado en la parte nororiental muy cerca del caño Madre Vieja, principal línea de captación y migración del lixiviado, condición que estimula el abatimiento del OD hasta muy bajas concentraciones o nulas. De acuerdo con [67], para muy bajas a nulas concentraciones de OD, que son las concentraciones en inmediaciones del SDFR Navarro, se generan un ambiente reductor en el sistema, los compuestos que donan electrones son más comunes que los que aceptan, incrementando las condiciones de solubilidad de la gran mayoría de los metales, lo que estimula la movilidad de los metales pesados. Lo anterior está en concordancia con los resultados de la modelación de especiación, en los que se observa que los metales en el sistema acuífero en estudio se encuentran en forma libre, estimulando su movilidad.

En [70], se evalúa el efecto del potencial de oxidorreducción (ORP) en la movilidad de metales pesados en sedimentos de una fuente superficial natural, la cual presenta valores de ORP de (+288,7 a + 351,3 m V) para época seca y (+331,0 a + 465,6) en época de lluvias, estos valores generan un ambiente altamente oxidante, en el cual de acuerdo con [67], disminuye la movilidad de los metales pesados. El orden de los factores de movilidad

encontrados en la investigación fueron arsénico (As) > cobre (Cu) > cromo (Cr) y arsénico (As) > cromo (Cr) > cobre (Cu) para época seca y lluviosa respectivamente [70]. Se encontró además en esta investigación, que los iones de arsénico (As) y el zinc (Zn) disminuyeron de manera significativa en la medida en que aumentan el potencial de oxidorreducción (ORP). La presencia de bajos niveles de oxígeno y la variabilidad espacial de sus concentraciones en el acuífero estudio de caso, puede incidir en la movilidad de los metales pesados, sin embargo, es muy probable que en la pluma contaminante el OD sea abatido por la presencia de contaminantes, creando un ambiente anóxico reductor que limita la movilidad de los metales pesados [67][70].

5.7 Resultados de la modelación matemática de la evolución espacio-temporal de los metales pesados en el sistema acuífero contaminando

De la figura 5-55 se observa que el modelo es significativamente sensible a los cambios de conductividad hidráulica (K) y gradiente hidráulico (i), alcanzando ambos un error del 45% entre el valor original y el valor correspondiente al -30%, y del 21% para el valor correspondiente a + 30% respectivamente; este fenómeno es de especial cuidado debido no solo a sensibilidad que ambos parámetros generan al modelo, sino que también, en campo, ambos parámetros presentan cambios significativos en el área de estudio, de acuerdo con [5], a partir de pruebas de bombeo realizadas por la CVC, se encontró que la conductividad hidráulica (K) presenta variaciones entre 5 – 55 m/día, siendo menores en el costado Oeste del SDFR Navarro, aumentado a medida que el acuífero se acerca al río Cauca en el costado Este. El gradiente hidráulico, presenta valores de 4×10^{-3} m/m en el sector Oeste del SDFR Navarro, y de 7×10^{-4} m/m en cercanías del río Cauca, una diferencia de un orden de magnitud. Los dos anteriores parámetros presentan un importante efecto en el modelo dado que, al aumentar sus magnitudes, aumenta la velocidad de flujo y por ende la velocidad de transporte de contaminantes. En un nivel medio alto de sensibilidad se encuentra la porosidad, alcanzado un porcentaje de error del 27% para una variación de +30% del valor original, y del 19% para -30%, este parámetro es de significativa relevancia en el modelo de transporte debido a que determina la velocidad de flujo y la capacidad de retención de material disuelto y particulado, en función del tamaño de las partículas; a mayor porosidad mayores velocidades de flujo y menor capacidad de retención; a menor porosidad, menores velocidades de flujo y mayor

capacidad de retención de contaminantes. Con menor sensibilidad aparece el coeficiente de partición (K_d) con un valor máximo de error de 13.4 % y un valor mínimo de 1.3%; para que se manifieste un valor significativo en la sensibilidad de este parámetro, se tendrían que plantear variaciones de un orden de magnitud. La densidad aparente (B_d) presenta un valor máximo de 4.8% y un valor mínimo de 1.6 % para variaciones de +30% y -30% respectivamente, convirtiéndose en el parámetro que menor sensibilidad genera en el modelo. En la figura 5-56 se presenta el análisis de sensibilidad con los parámetros normalizados.

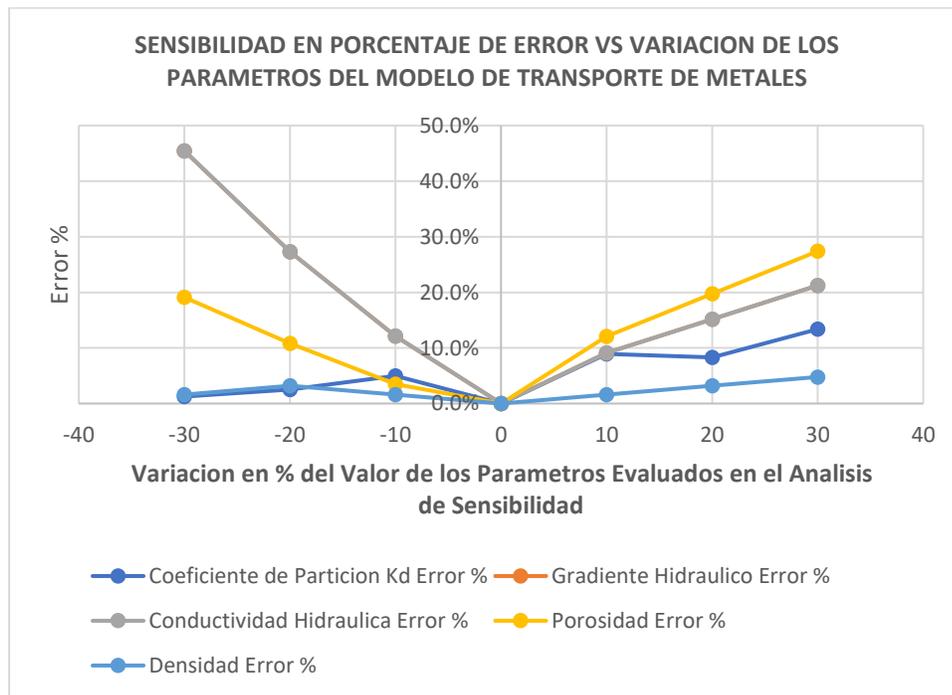


Figura 5-55: Sensibilidad en porcentaje de error respecto a la variación de los parámetros del modelo de transporte de metales pesados.

Fuente: Elaboración propia.

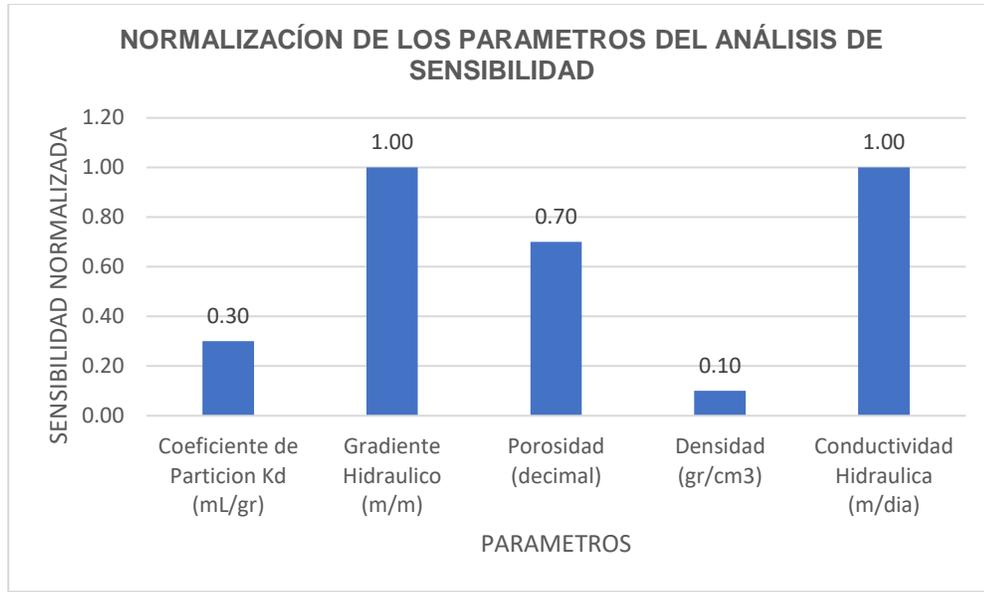


Figura 5-56: Normalización del porcentaje de error respecto a la variación de los parámetros del modelo de transporte de metales pesados.
Fuente: Elaboración propia.

Se presentan mediante gráficas, los resultados de la modelación de la ecuación de transporte para especies metálicas disueltas. En la figura 5-57 se presenta la gráfica C/Co vs t para cadmio (Cd) y plomo (Pb) a distancias de 800, 1.600 y 2.400 m gradiente abajo de la fuente de contaminación, pozo 28 para cadmio (Cd) y pozo 20 para plomo (Pb), considerando como factor de atenuación de las concentraciones de metales, únicamente transporte advectivo con dispersión y difusión; en las figuras 5-58, 5-59, 5-60 y 5-61, se presentan las gráficas teniendo en cuenta además de los anteriores mecanismos, el efecto del retardo debido a las características y potencial de adsorción de cada material, incorporado a la ecuación de transporte como Kd.

156 Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.

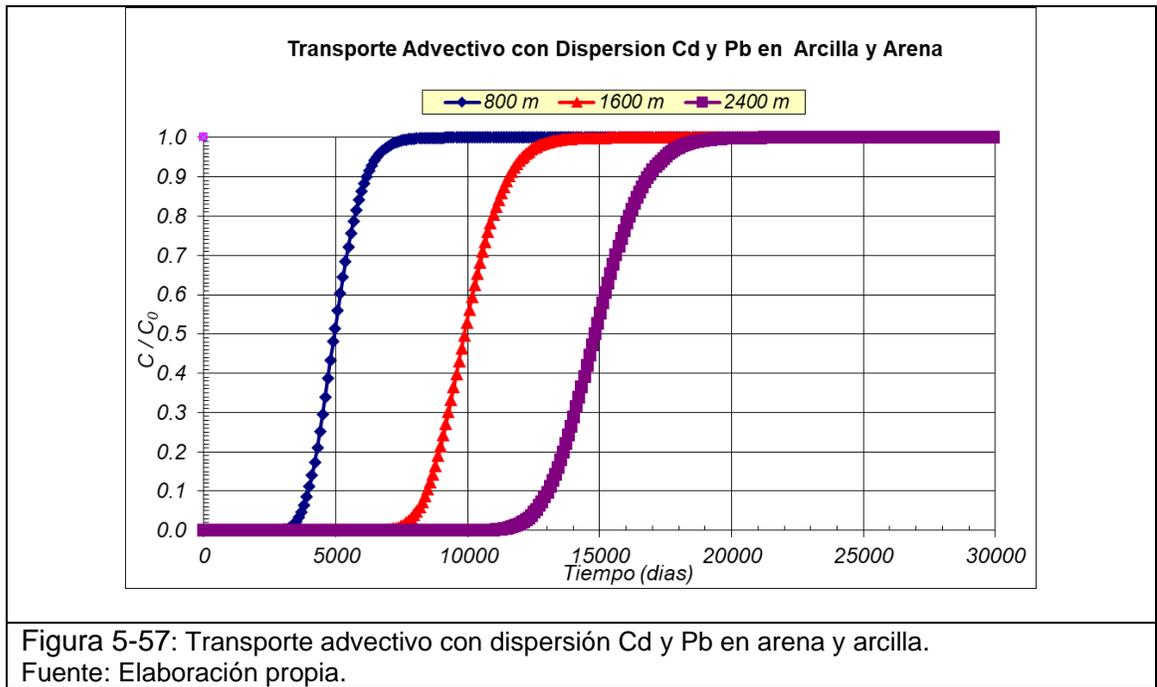


Figura 5-57: Transporte advectivo con dispersión Cd y Pb en arena y arcilla.
Fuente: Elaboración propia.

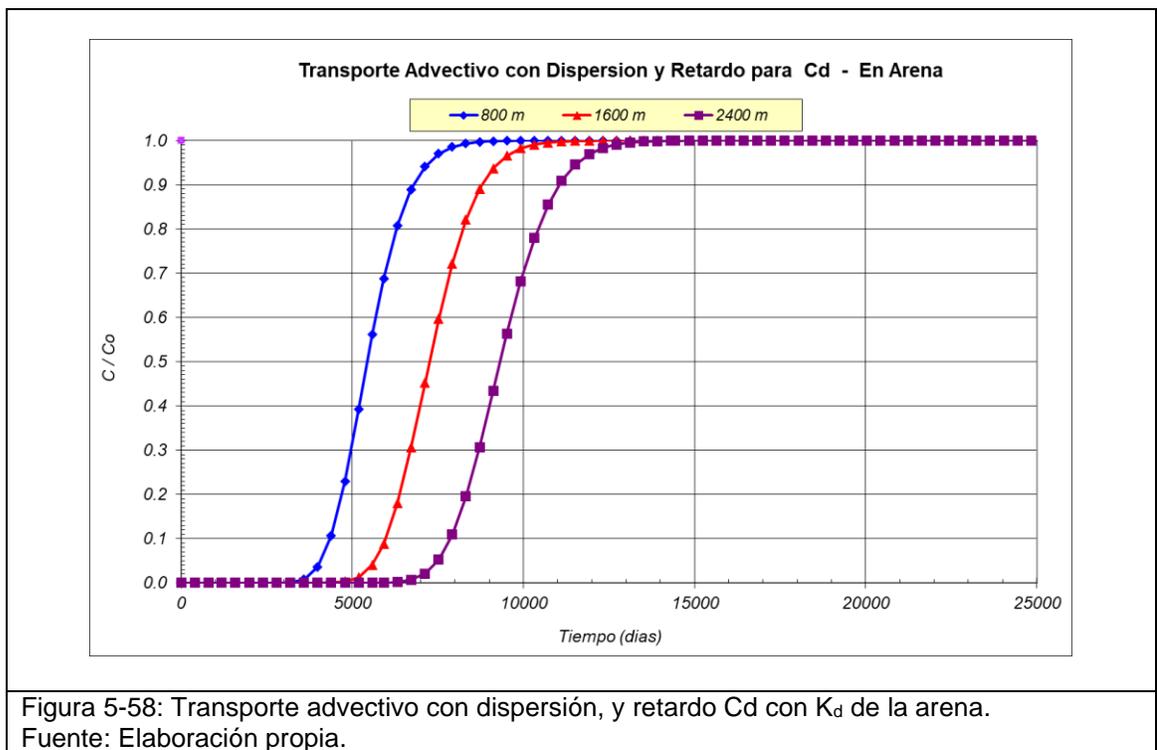


Figura 5-58: Transporte advectivo con dispersión, y retardo Cd con K_d de la arena.
Fuente: Elaboración propia.

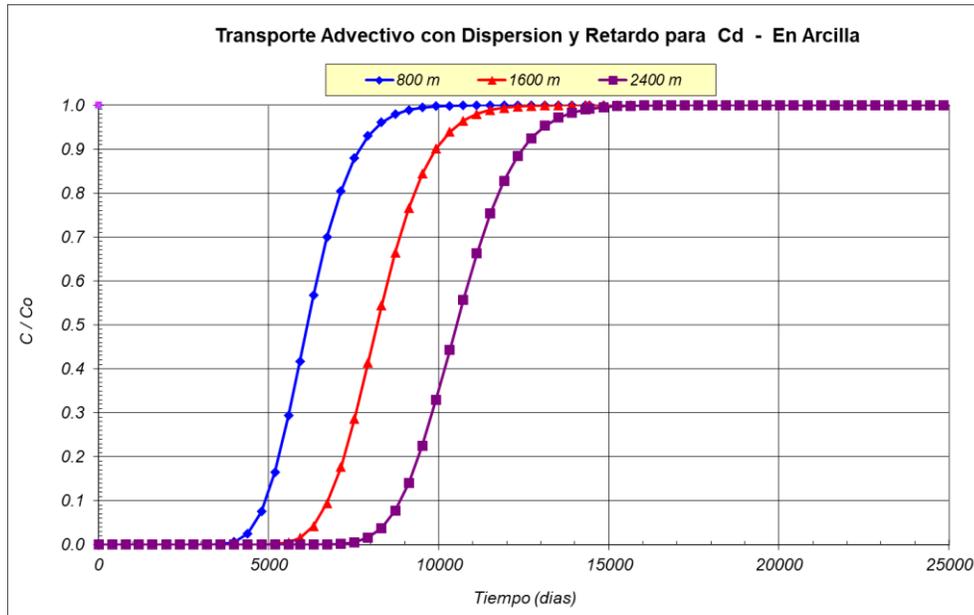


Figura 5-59: Transporte advectivo con dispersión y retardo Cd con K_d de la arcilla.
Fuente: Elaboración propia.

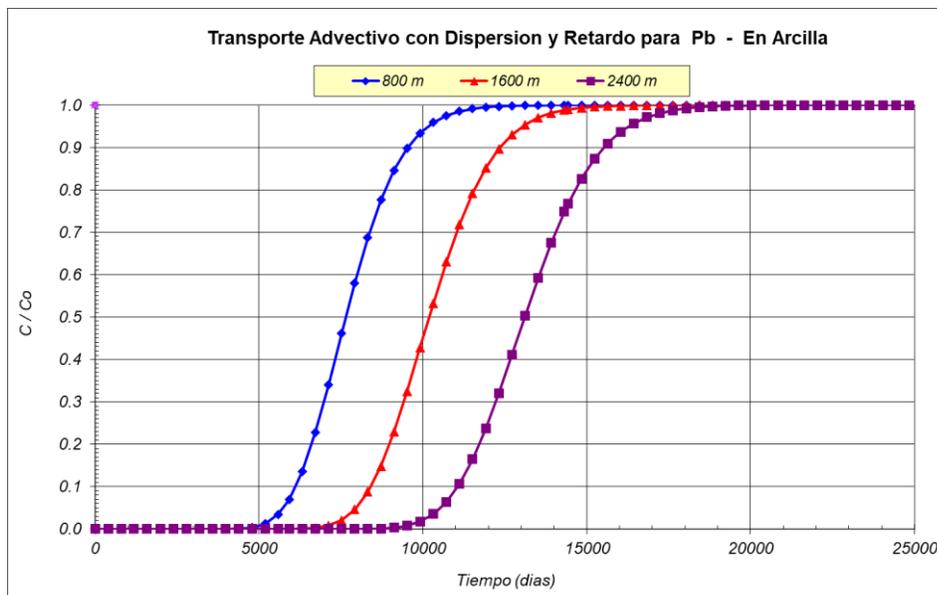


Figura 5-60: Transporte advectivo con dispersión y retardo Pb con K_d de la arcilla.
Fuente: Elaboración propia.

158 Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.



En la tabla 5-27 se muestran los resultados de los tiempos de traslado en que, para las distancias de 800, 1,600 y 2,400 m se alcanzan los valores de $C/C_0 = 0,5$, en años, se presentan los resultados para transporte advectivo con difusión y dispersión sin, y con retardo.

Tabla 5-27 Resultados de la modelación de la ecuación ADR en una dimensión por el método de Ogata – Banks para $C/C_0 = 0,5$. Tiempos en años.

Especie metálica disuelta / Material en estudio.	Tiempo para $C/C_0 = 0,5$ transporte advectivo con dispersión y difusión (años).			Tiempo para $C/C_0 = 0,5$ transporte advectivo con dispersión, difusión y retardo (años)		
	800 m (años)	1.600 m (años)	2.400 m (años)	800 m (años)	1.600 m (años)	2.400 m (años)
Cd en arcilla	13.3	26.7	40,1	18,2	22,5	30,4
Cd en arena	13.3	26,7	40.1	15,5	19,7	25,3
Pb en arcilla	13.3	26,7	40,1	20,3	28,4	36,6
Pb en arena	13.3	26,7	40,1	62,1	83.2	160,1

La selección de los tiempos para la corrida de la solución analítica en tres dimensiones considera de los resultados obtenidos en la modelación en una dimensión, en la tabla 5-27 se observa que, para la condición $C/Co=0,5$, se obtienen tiempos en un rango entre 18,3 ya 160.1 años, sin embargo, solo para el plomo (Pb) en el material granular del acuífero se obtienen resultados mayores de 50 años para las distancias de 800 y 2.400 m con valores de 62,1 y 160,1 años respectivamente.

Los valores de los coeficientes de dispersión en x, y y z se muestran en la tabla 4-1. La modelación se corre para un espesor del acuífero promedio en la zona de estudio, el cual, de acuerdo con el marco hidrogeológico en el área del SDFR Navarro, se asigna un espesor de 40 m, en la figura 5-22 y figura 5-23 puede corroborarse este valor. Para evaluar los cambios en la pluma, en función del espesor del acuífero, en las figuras 5-79, 5-80, 5-81 y 5-82 se presenta la modelación para el plomo (Pb) en material arcilloso para 30 años con espesores del acuífero de 10, 20, 30 y 40 m respectivamente; con esto, se muestra el efecto de la variación del espesor en los patrones de la pluma contaminante, evidenciando un mayor tamaño en la medida en que este aumenta. Se muestran en las siguientes figuras los resultados de la modelación en tres dimensiones, donde es posible visualizar el comportamiento de las concentraciones de plomo (Pb) en la pluma contaminante afectadas por los factores de retardo obtenidos para los materiales en estudio. Considerando que los resultados de la modelación para cadmio (Cd) en ambos materiales son muy similares a los del plomo (Pb) en el material arcilloso, se presentan únicamente los resultados de este último en ambos materiales. Los resultados para cadmio (Cd) se presentan en el anexo B. dimensiones con espesores de 10, 20, 30 y 40 m con las mismas condiciones hidrodinámicas.

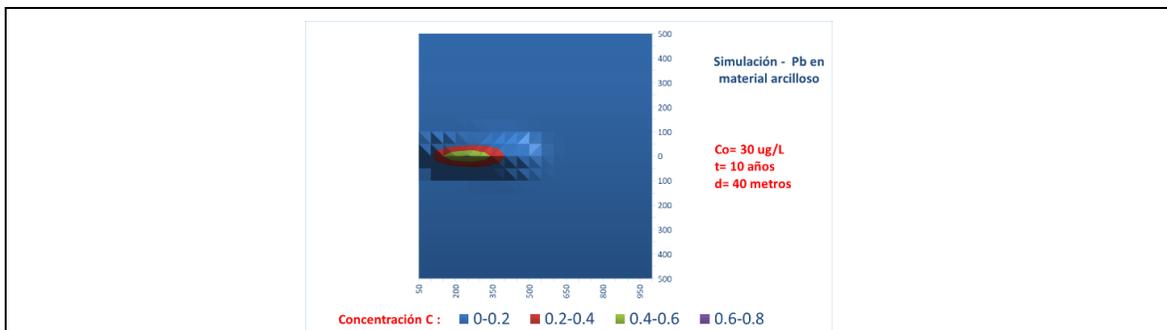


Figura 5-62: Pluma Pb en material arcilloso a los 10 años.
Fuente: Elaboración propia.

160 Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.

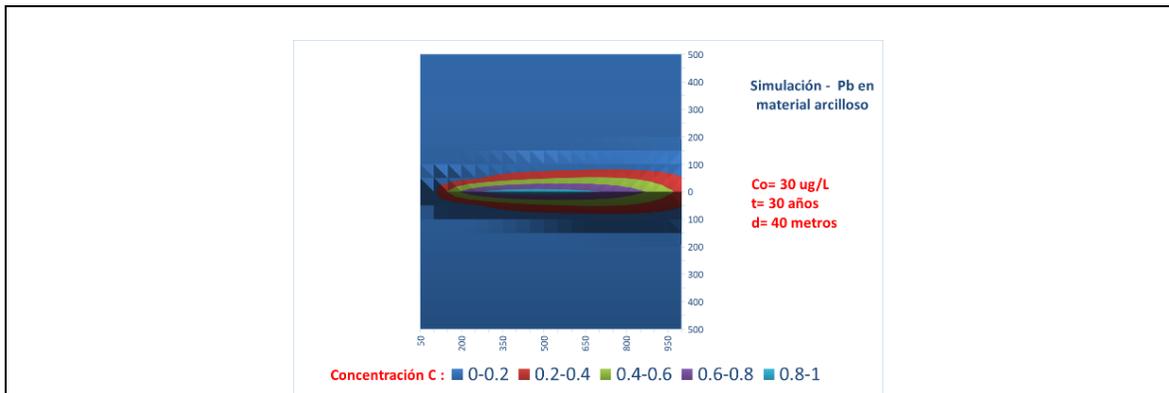


Figura 5-63: Pluma Pb en material arcilloso a los 30 años.
Fuente: Elaboración propia.

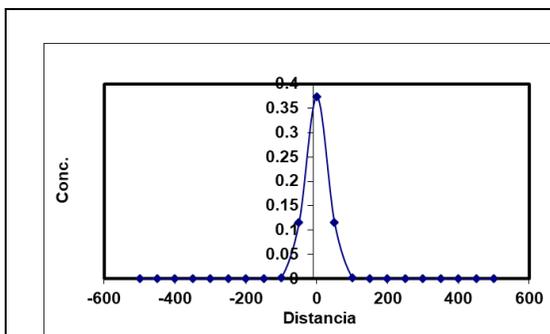


Figura 5-64: Perfil pluma Pb en material arcilloso eje Y para 10 años.
Fuente: Elaboración propia.

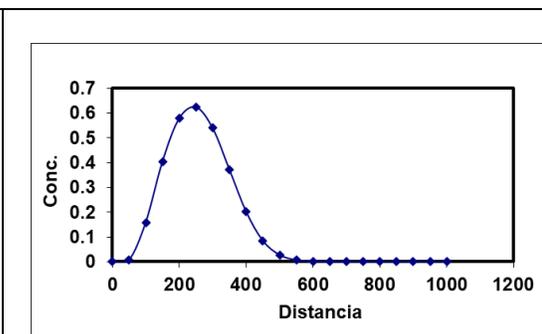


Figura 5-65: Perfil pluma Cd en material arcilloso eje X para 10 años.
Fuente: Elaboración propia.

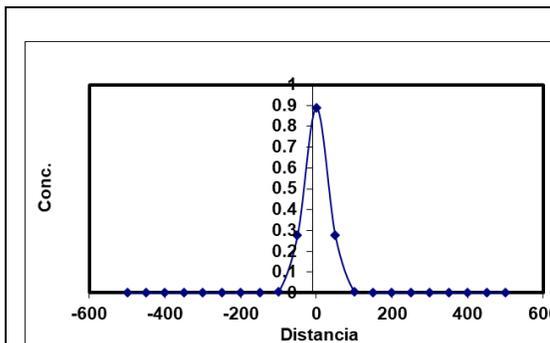


Figura 5-66: Perfil pluma Pb en material arcilloso eje Y para 30 años.
Fuente: Elaboración propia.

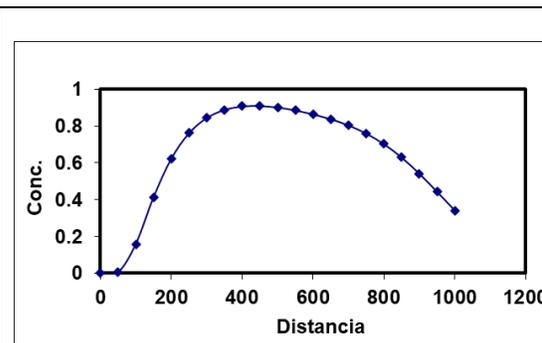


Figura 5-67: Perfil pluma Cd en material arcilloso eje X para 30 años.
Fuente: Elaboración propia.

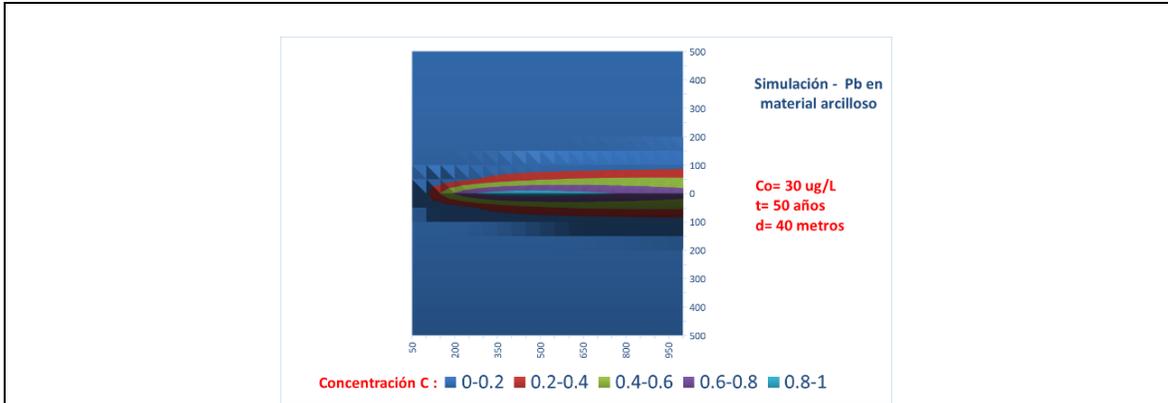


Figura 5-68: Pluma Pb en material arcilloso a los 50 años.
Fuente: Elaboración propia.

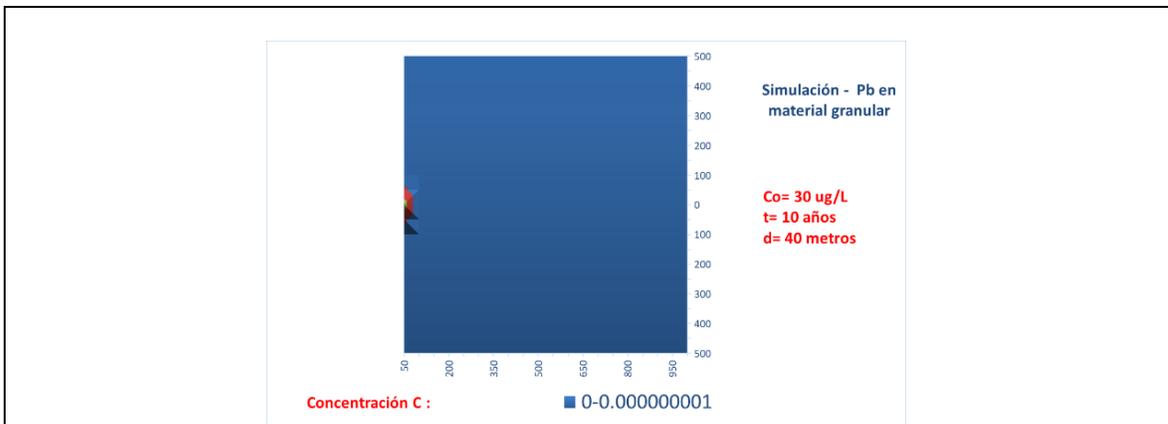


Figura 5-69: Pluma Pb en material granular a los 10 años.
Fuente: Elaboración propia.

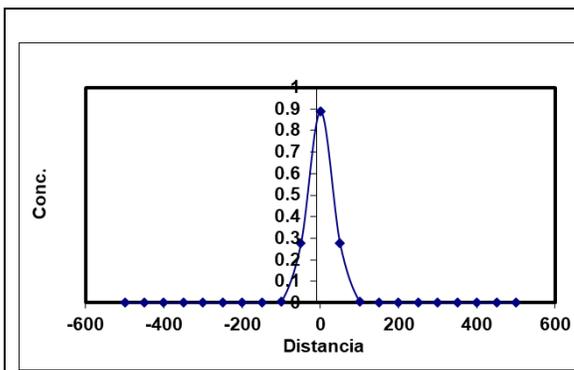


Figura 5-70: Perfil pluma Pb en material arcilloso eje Y para 50 años.
Fuente: Elaboración propia.

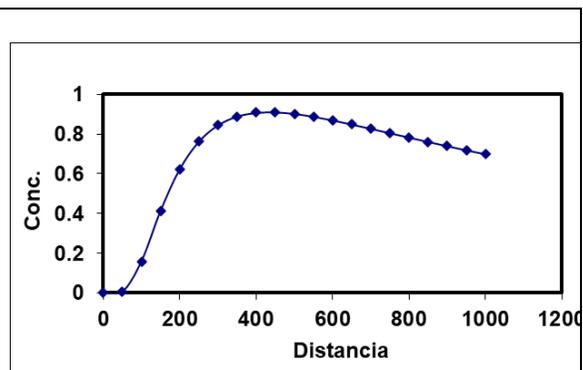
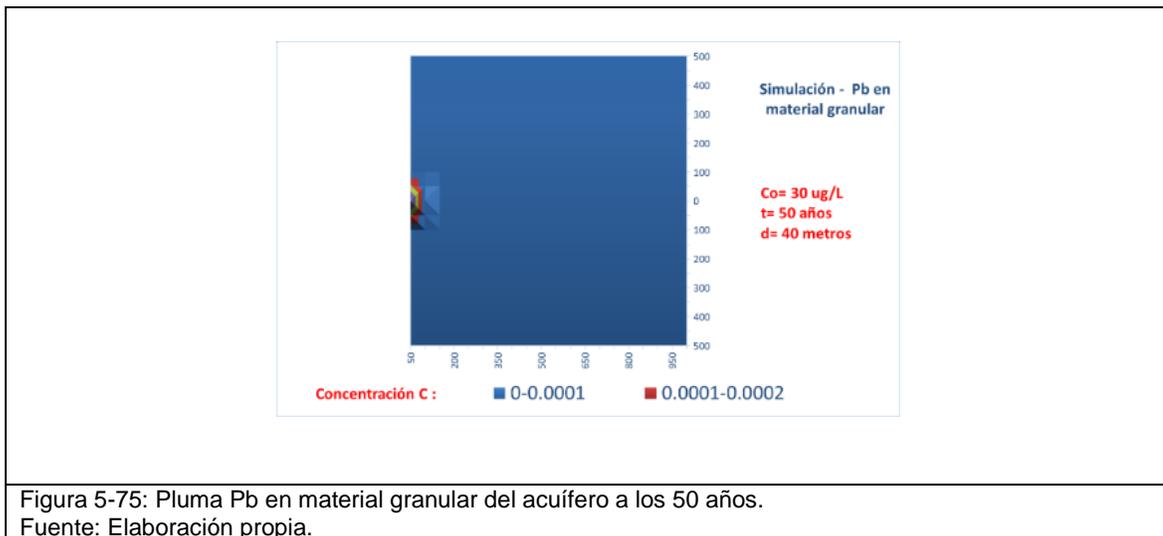
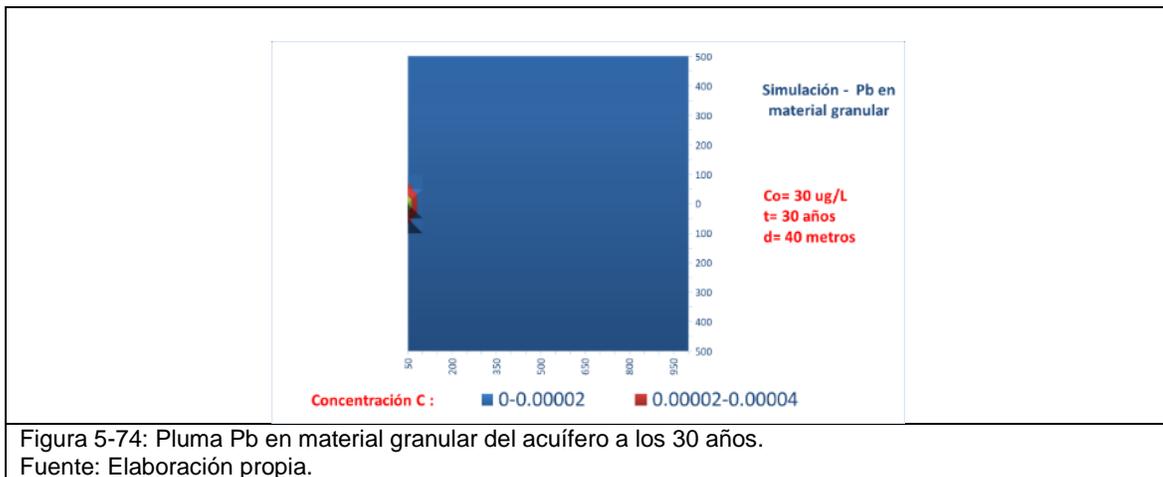
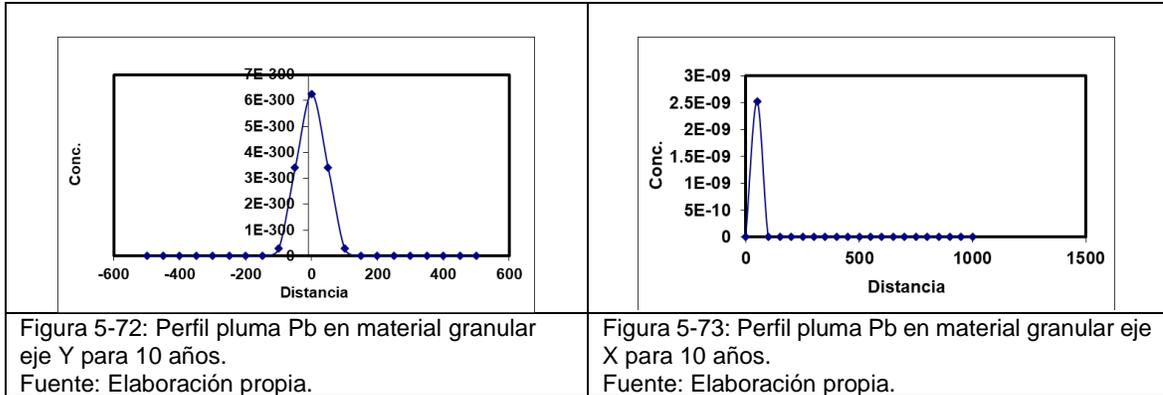


Figura 5-71: Perfil pluma Cd en material arcilloso eje X para 50 años.
Fuente: Elaboración propia.

162 Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.



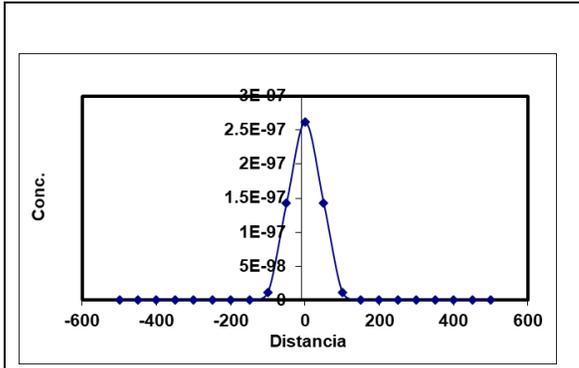


Figura 5-76: Perfil pluma Pb en material granular eje Y para 30 años.
Fuente: Elaboración propia.

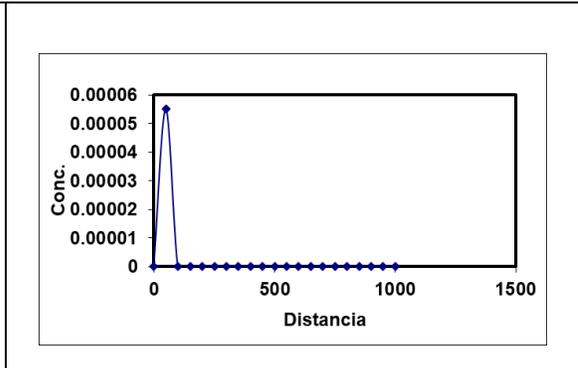


Figura 5-77: Perfil pluma Pb en material granular eje X para 30 años.
Fuente: Elaboración propia.

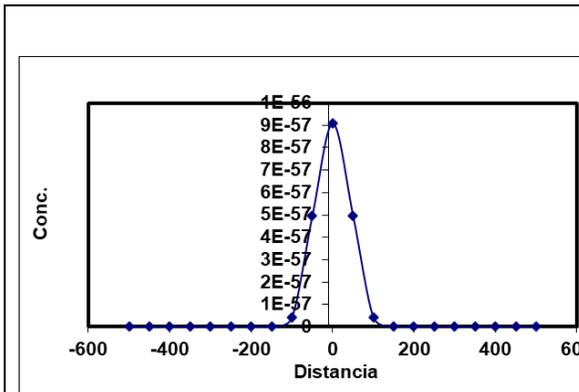


Figura 5-78: Perfil pluma Pb en material granular eje Y para 50 años.
Fuente: Elaboración propia.

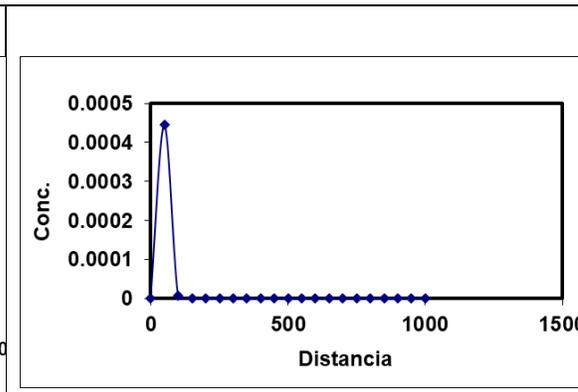


Figura 5-79: Perfil pluma Pb en material granular en el sentido del eje X para 50 años.
Fuente: Elaboración propia.

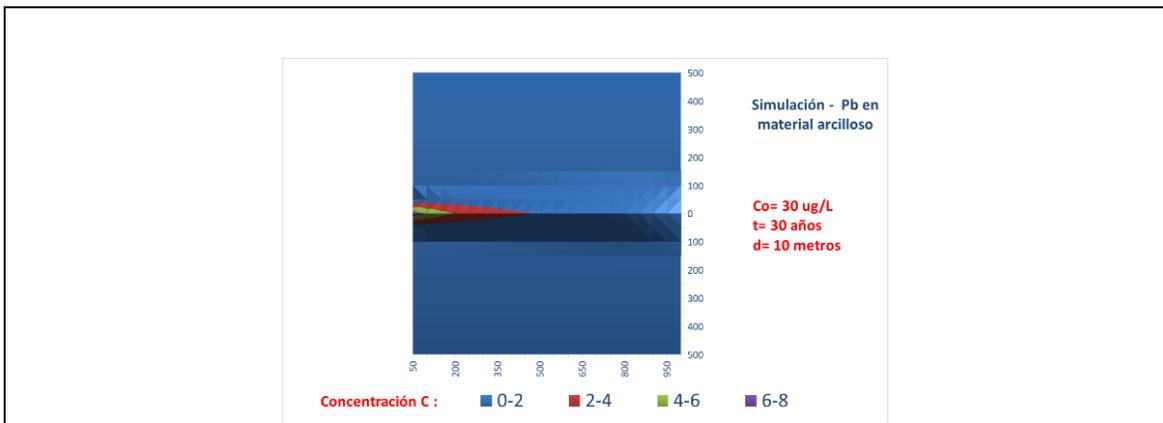


Figura 5-80: Pluma Pb en material arcilloso a los 30 años para profundidad 10 m.
Fuente: Elaboración propia.

164 Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.

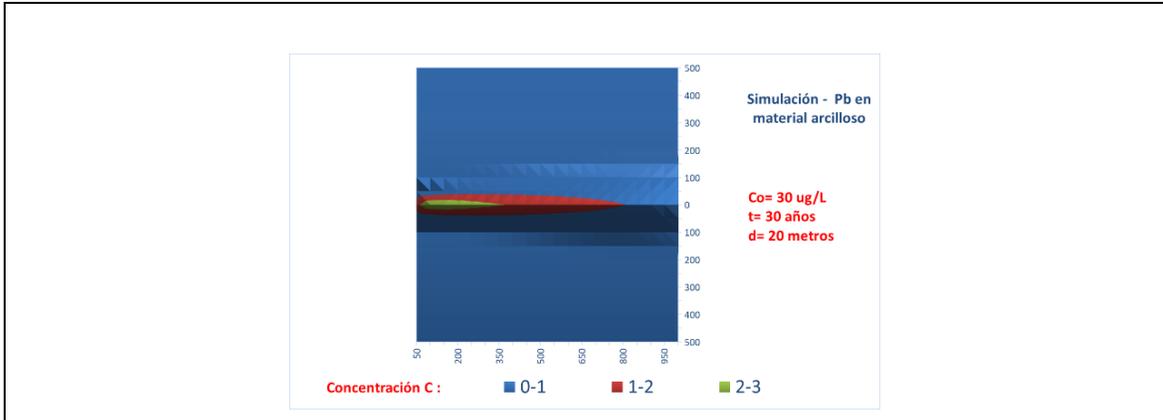


Figura 5-81: Pluma Pb en material arcillosos a los 30 años para profundidad de 20 m.
Fuente: Elaboración propia.

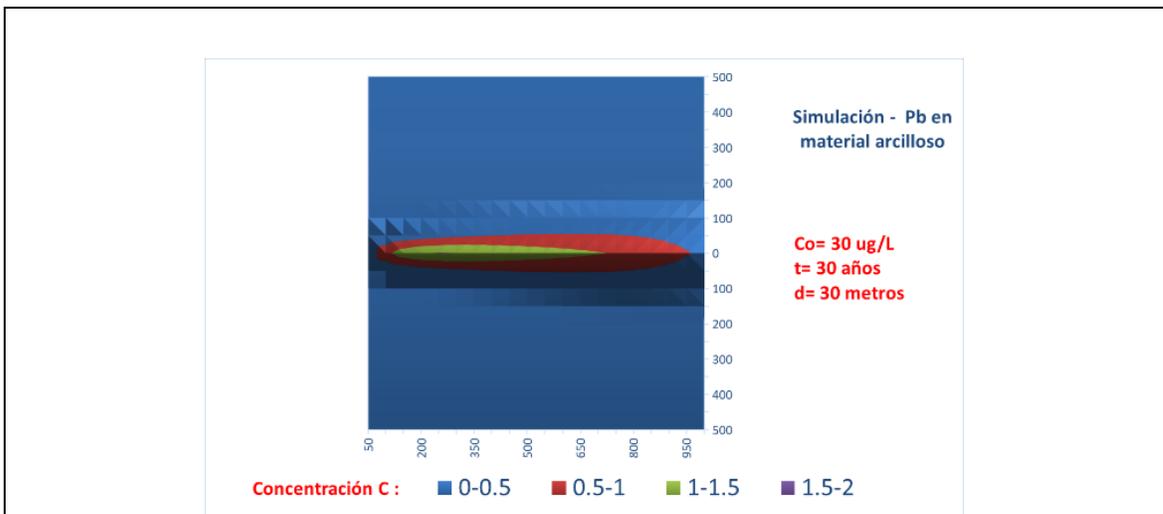
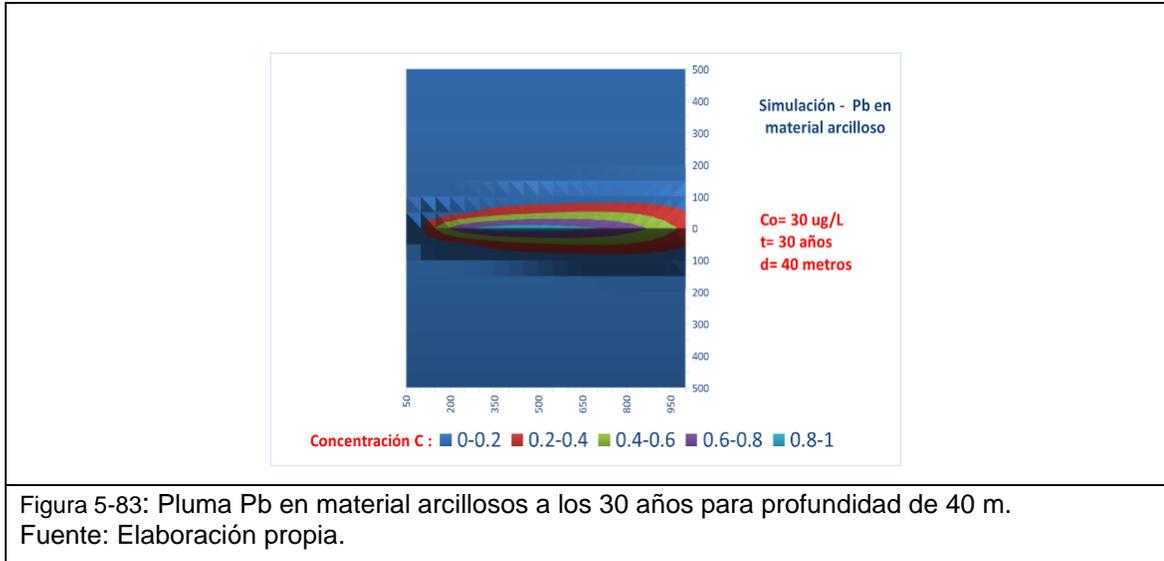


Figura 5-82: Pluma Pb en material arcillosos a los 30 años para profundidad de 30 m.
Fuente: Elaboración propia.



Para el análisis de los resultados de la modelación se presentan en la figura 5-83 la ubicación de los pozos 20 y 28 en el área de estudio, de los cuales se obtuvieron las concentraciones de plomo (Pb) y cadmio (Cd) respectivamente para la modelación; con el objetivo de observar la ubicación de la fuente de contaminación (C_0), respecto al río Cauca como potencial receptor final de contaminantes, así como, las distancias desde el cerro antiguo hasta el extremo noroccidental del SDFR Navarro, y desde este último al río Cauca; a partir de estas distancias y los resultados de la modelación, se evalúa el riesgo potencial en función del tiempo y las distancias obtenidas para $C/C_0 = 0.50$.

Los resultados de la modelación de la ecuación de transporte de metales en una dimensión entrega como resultado el tiempo en que el contaminante alcanza una proporción de la concentración inicial C_0 , para una distancia determinada. En la tabla 5-27 se observa que los tiempos para los cuales se alcanza la relación $C/C_0 = 0,5$, sin afectar la ecuación ADR con el factor de retardo son: 13,3, 26,7, y 40 años para distancias de 800, 1.600 y 2.400 m respectivamente. De acuerdo con los resultados de la modelación, y teniendo en cuenta los valores de los coeficientes de partición K_d , el cadmio (Cd) presenta la condición más desfavorable, tardaría 25,3 años en alcanzar una concentración de 1,75 mg/L a una distancia de 2.400 m desde el pozo 28. El reporte de la concentración del cadmio (Cd) usada en la modelación es del año 2003, por lo que, esta condición se estaría cumpliendo para el año 2028.

Afectando la ecuación de ADR con el factor de retardo R , en la tabla 5-27 se observa que los tiempos en los que se alcanzan las relaciones $C/Co = 0,5$, son relativamente similares para Cd en el material arcilloso y granular, y Pb en el material arcilloso; sin embargo para el Pb en el material granular los tiempos son notablemente superiores alcanzando para $C/Co = 0,5$ son 62, 83 y 106 años para 800, 1,800 y 2.400 m respectivamente, diferencia que está afectada por el valor de K_d obtenido para el plomo (Pb) en el material granular del acuífero, el cual es un orden de magnitud mayor que el valor de K_d para el cadmio (Cd) tanto para la arena como para la arcilla.

Los resultados de la modelación en tres dimensiones representan las concentraciones en la pluma contaminante para un determinado tiempo de transporte desde la fuente una vez aplicados los mecanismos de advección, dispersión y retardo a la concentración inicial del metal C_0 . En la tabla 5-28 se presentan las concentraciones de los metales en la pluma contaminante para las condiciones de retardo de ambos materiales en estudio; estos valores se infirieron directamente del mapa de concentraciones que obtenido de la modelación. Comparando con los resultados de las modelaciones en una y tres dimensiones, se evidencia que las concentraciones para la segunda son notablemente inferiores. Este fenómeno, de acuerdo a [55] se debe a que en una dimensión el esparcimiento del contaminante es cuantificado únicamente por el mecanismo de dispersión longitudinal, en tres dimensiones, el distribución del contaminante es cuantificado adicionalmente de manera transversal al flujo, tanto lateral como verticalmente, ocupando un volumen mayor a medida que aumenta la distancia desde la fuente [55], a mayor volumen, mayor grado de dilución, por lo que la diferencia entre las concentraciones obtenidas en ambas modelaciones será mayor con el aumento de la distancia desde la fuente de contaminación.

Las bajas concentraciones mostradas en la tabla 5-28, reflejan el efecto tanto de la dispersión como del retardo, alcanzando concentraciones muy por debajo de los límites de detección, como es el caso del plomo (Pb), tanto en material granular del acuífero como en la arcilla alcanza concentraciones en el rango de 1×10^{-1} a 1×10^{-9} $\mu\text{g/L}$. Esta diferencia es posible evidenciarla comparando los resultados obtenidos en la modelación del cadmio (Cd) en la arcilla, los resultados en una dimensión muestran que la relación $C/Co = 0,5$ ($1.750 \mu\text{g/L}$) a los 800 m se alcanza en 18.2 años, mientras que la concentración obtenida

en tres dimensiones a la misma distancia en 10 años es de 10 $\mu\text{g/L}$, dos órdenes de magnitud inferior. Considerando todo lo anterior, se evidencia que los resultados de la modelación en tres dimensiones proporcionan una condición más real para la evaluación de la evolución de las concentraciones de metales pesados en el estudio de caso. Para verificar las concentraciones de cadmio (Cd), respecto al río Cauca, se considera el valor de 10 $\mu\text{g/L}$ obtenido en la modelación para 10 años a 800 m del pozo 28, lo cual representa que, la anterior sería la concentración de dicho metal en el año 2013 a 2.250 m de esta fuente superficial en el sentido de flujo del acuífero, decreciendo en el tiempo a medida que la pluma avanza hacia el receptor final. Considerando lo anterior, la modelación en tres dimensiones es una importante herramienta para la evaluación del riesgo de este tipo de contaminantes, ya que posibilita pronosticar su evolución en espacio y tiempo a concentraciones que los equipos o los métodos de analíticos no detectan.

El efecto del retardo en tres dimensiones presenta los mismos patrones de la modelación en una dimensión, siendo más marcado el efecto del retardo para el plomo (Pb) en el material granular del acuífero. Para cadmio (Cd) en material arcilloso y granular, y para plomo (Pb) en el material arcilloso, la pluma contaminante se extiende hasta los 1.000 m para 50 años, fenómeno que se observa en las figuras 5-67 y 5-71; sin embargo, para el plomo (Pb) en material granular del acuífero, la pluma contaminante difícilmente se percibe en el plano x,y para los tres tiempos de la modelación, 10, 30 y 50 años, fenómeno que se observa en las figuras 5-69, 5-72, 5-73, 5-74, 5-75, 5-76, 5-77, 5-78 y 5-79, efecto atribuible al valor del K_d , un orden de magnitud mayor, y a la afinidad del plomo (Pb) con el material.

Tabla 5-28. Cuadro resumen de los resultados de la modelación de la ecuación ADR en tres dimensiones por el método de Doménico – Concentraciones de cadmio (Cd) y plomo (Pb) para 10, 30 y 50 años a distancias de 100, 500 y 800 m.

Especie metálica disuelta / Material en estudio.	10 años			30 años			50 años		
	C a los 100 m (µg/lit)	C a los 500 m (µg/lit)	C a los 800 m (µg/lit)	C a los 100 m (µg/lit)	C a los 500 m (µg/lit)	C a los 800 m (µg/lit)	C a los 100 m (µg/lit)	C a los 500 m (µg/lit)	C a los 800 m (µg/lit)
Cd en material arcilloso	10	10	10	25	25	25	25	125	125
Cd en material granular	25	25	25	25	25	125	125	125	125
Pb en material arcilloso	0.2	0.2	0.2	0.1	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
Pb en material granular	1e -9	1e -9	1e -9	2e -5	2e -5	2e -5	1e -4	1e -4	1e -4

La forma de la pluma contaminante obtenida en la modelación en tres dimensiones alcanza una luz inferior a 200 m en el sentido transversal al flujo, esto puede observarse en las figuras 5-64, 5-66, 5-70, 5-72, 5-73, 5-76, 5-77, 5-78 y 5-79, lo anterior, está en concordancia con los bajos valores de las concentraciones de cadmio (Cd) y plomo (Pb) reportadas para algunos pozos perimetrales a la masa de residuos sólidos, los cuales evidencian un mínimo impacto no obstante su cercanía al SDFR Navarro; tal es el caso del pozo 74 de la nueva red de monitoreo, ubicado a menos de 100 m del costado Oeste del SDFR Navarro; además los pozos 76 y 77 ubicados en el extremo Sur-oeste a menos de 100 y 200 m respectivamente, presentan una situación similar. El pozo 75 ubicado en la parte norte del SDFR Navarro registra concentraciones de cadmio (Cd) y (Pb) por debajo de los límites de detección, al igual que los pozos 72 y 73 ubicados en el costado Nor-oeste. De la antigua red de monitoreo, los pozos que se encuentran en la zona de influencia de la pluma contaminante como son, el 14, 24, 26, 12,30 y 27, reportan concentraciones de cadmio (Cd) y plomo (Pb) por debajo de los límites de detección.

El análisis de los perfiles obtenidos en la modelación en el sentido de flujo del acuífero, que se muestran en las figuras 5-65, 5-67 y 5-71, evidencia que para el cadmio (Cd) en material arcilloso, que fue la condición más desfavorable para el retardo, el avance de la pluma contaminante es inferior a 1.200 m para un tiempo de 50 años, alcanzado concentraciones de 125 $\mu\text{g/L}$ para una longitud de 800, esto evidencia que no hay contaminación al río Cauca con especies de cadmio (Cd) ni plomo (Pb). La resolución 2115 de 2007 establece un límite de 3 $\mu\text{g/L}$ para cadmio (Cd) y 10 $\mu\text{g/L}$ de plomo (Pb). Las bajas concentraciones de metales, y en general de los contaminantes reportados, pueden ser en parte debidas a algunas las medidas correctivas tomadas en el marco del del plan de manejo ambiental post-clausura del SDFR Navarro. Una de estas medidas es la extracción de lixiviados a través de una serie de pozos de recolección y bombeo ubicados estratégicamente en los diferentes sectores, evitando que el lixiviado ingrese al acuífero y se convierta en fuente continua de contaminación. Adicionalmente se construyó un sistema de recolección transporte y evacuación de aguas lluvias, el cual disminuye de manera significativa la precipitación que ingresa a la masa de residuos sólidos y se convierte posteriormente en lixiviados.

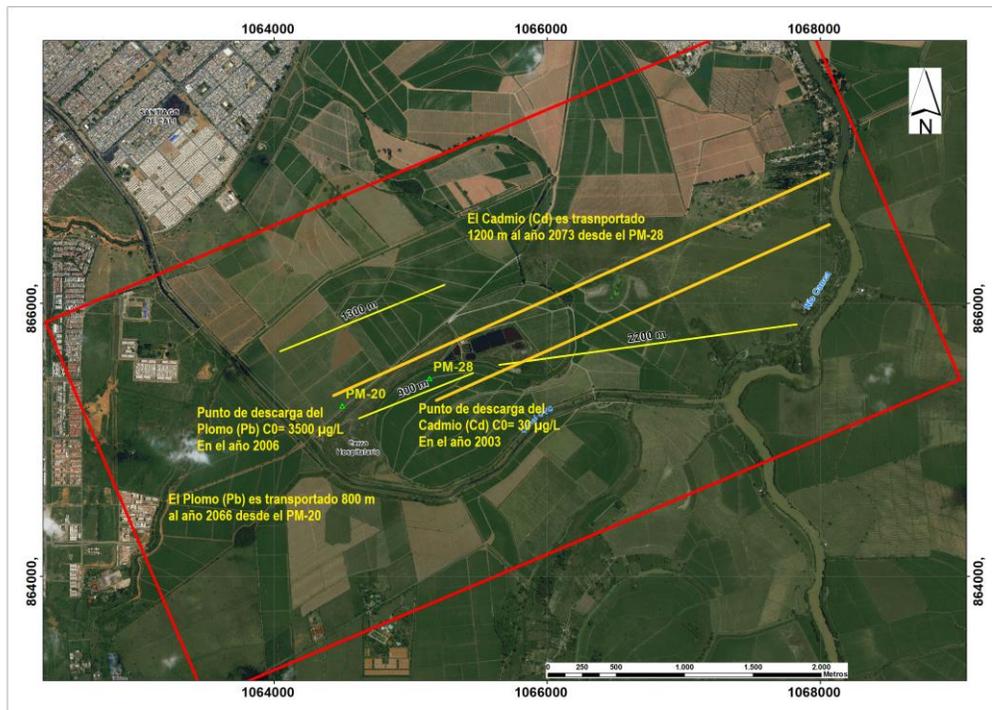


Figura 5-84: Vista en planta ubicación de los pozos 20 y 26 de donde se tomaron los reportes de plomo (Pb) y cadmio (Cd) respecto al río Cauca. Fuente: Elaboración propia.

Considerando que en la modelación se toman los parámetros hidrodinámicos y de flujo del modelo de transporte de [5], se realiza un comparativo entre algunos de los resultados de ambas investigaciones. Las condiciones con las que se realizó la modelación de [5] son las siguientes: los parámetros hidrodinámicos son los mostrados en la tabla 4-1, el contaminante usado para la calibración del modelo de transporte es el cloruro (Cl^-); se selecciona el cerro antiguo como punto de ubicación de la fuente continua, con $C_0 = 524$ mg/L de Cl^- ; se modela para 5 escenarios diferentes, evaluando como único mecanismo de atenuación la disminución de las concentraciones de cloruros (Cl^-) por efectos de la advección y dispersión en las tres direcciones, ya que no se incluyen en la ecuación factores de retardo ni decaimiento (reacciones), debido a que el Cl^- es un contaminante conservativo. El modelo de transporte se corrió usando el módulo MT3D acoplado a Modflow (USGS, 1980). El escenario 1 de la modelación de [5] considera el Cerro Antiguo como la fuente de contaminación, se establece un tiempo de modelación de 100 años y una concentración inicial de cloruros (Cl^-) de 524 mg/L; Los resultados de la modelación de Márquez [5] para el escenario 1 se presentan en forma de pluma contaminante, y se visualiza en las figuras 5-85, 5-87 y 5-89 vistas en planta, y 5-86 y 5-88 vistas en sección longitudinal.

La comparación de los resultados del modelo de [5] se realiza a partir de los resultados obtenidos en la modelación en tres dimensiones para transporte de plomo (Pb) con condiciones de retardo del material granular del acuífero, en las que se visualizan longitudes aproximadas de avance de 350 m para 10 años, 1100 m para 30 años y de 1600 m para 100 años con espesor del acuífero de 40 m, condiciones mostradas en la figura 5-95, las cuales comparadas con 450 m para 10 años, 950 m para 30 años y 1700 para 100 años respectivamente obtenidas en el modelo de [5], se observa que presentan un nivel importante de similitud en el avance de la pluma en sentido de flujo hacia el río Cauca, que es el receptor final potencial. Considerando que la modelación de [5] no está afectada por los factores de retardo ni reacción, podría concluirse que los efectos de la dispersión transversal y longitudinal cumplen un importante papel en la dinámica de cambio, variación y disminución de las concentraciones de los contaminantes.

Una gran diferencia entre la solución analítica por el método de Doménico [55] y la solución numérica en Modflow (USGS, 1980), es en la forma en que se modela la dispersión

transversal, mientras, en el primero la fuente continua es puntual, el origen de la pluma es el punto cero (0) del eje Y, en el segundo es posible definir el área superficial que compone la fuente de contaminación; en las figuras 5-64, 5-66, 5-70, 5-72, 5-73, 5-76, 5-77, 5-78 y 5-79 se observa que el perfil de la pluma en sentido transversal obtenido con la solución analítica no supera los 200 m, mientras que en la solución numérica se genera un ancho de 600 m, esto debido a que, en la última, la fuente se definió como el área superficial sumergida del cerro antiguo. En sentido vertical también se genera diferencia importante, mientras en la solución analítica por el método de Doménico [55] la magnitud y forma de la pluma la determina el espesor del acuífero, en la solución numérica es posible definir la profundidad de la fuente de contaminación y visualizar el avance de la pluma en sentido vertical, en las figuras 5-86 y 5-88 se observa la variación de la pluma en este sentido.

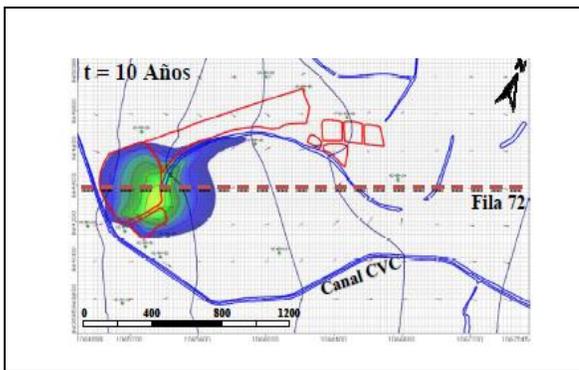


Figura 5-85: Vista en planta pluma contaminante para 10 años modelación Márquez. Fuente: [5].

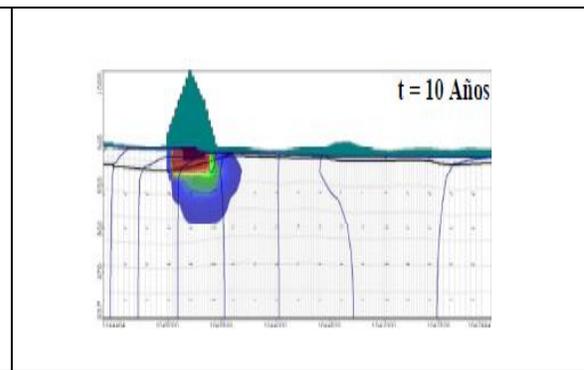


Figura 5-86: Vista en sección pluma contaminante para 10 años modelación Márquez Fuente: [5].

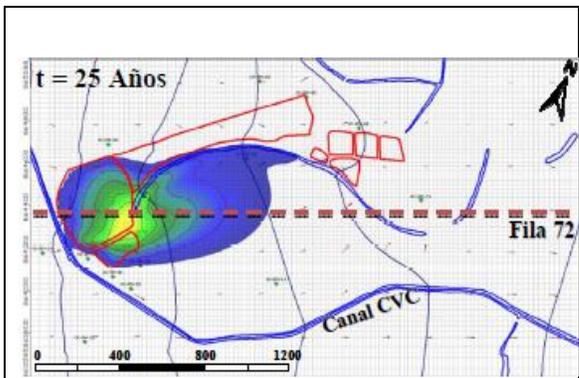


Figura 5-87: Vista en planta pluma contaminante para 25 años modelación Márquez. Fuente: [5].

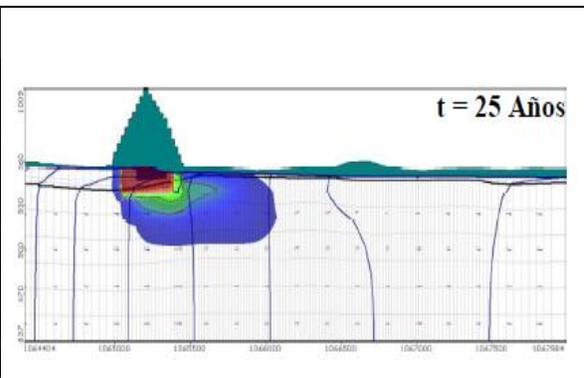
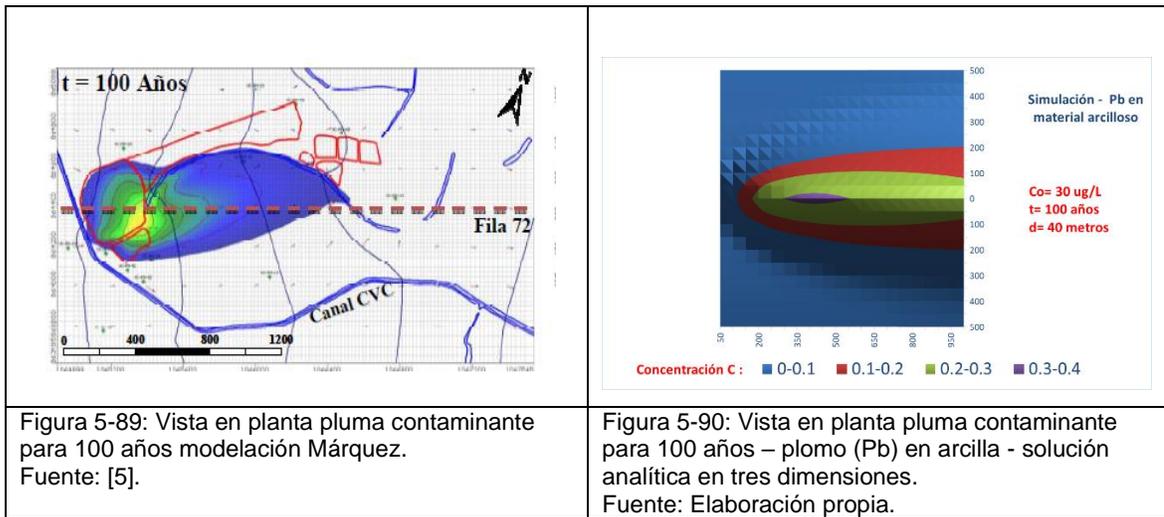


Figura 5-88: Vista en sección pluma contaminante para 25 años modelación Márquez. Fuente: [5].

172 Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.



Una diferencia importante, que se convierte en ventaja comparativa, del modelo numérico sobre la solución analítica, es la posibilidad que ofrece el primero para representar la heterogeneidad del acuífero en sentido vertical y horizontal, y asignar un valor real de los parámetros formacionales a cada celda, lo que permite obtener un mayor nivel de exactitud en los resultados.

Capítulo 6 Conclusiones y recomendaciones

6.1 Conclusiones

El área de estudio cuenta con tres importantes propiedades hidrogeológicas que determinan la movilidad de los metales pesados:

La presencia de un estrato compuesto por material orgánico, arcillas y limos en la capa que suprayace la unidad acuífero A, que de acuerdo con la caracterización física y mineralógica evidencian contenido de fracciones de finos, óxidos e hidróxidos metálicos y sustancias húmicas, generando una importante capacidad de inmovilización de metales pesados en esta.

Las características de arena fina del primer estrato permeable de la unidad acuífero A, generan no solo una baja conductividad hidráulica y velocidad de flujo, sino también retención de finos, coloides orgánicos y minerales provenientes de la capa que lo suprayace, aumentando su capacidad de reacción con los metales pesados.

La presencia de capas permeables e impermeables intercaladas en la unidad acuífero A, genera condiciones favorables para la inmovilización de metales pesados en todos los niveles de la unidad. Esta propiedad potencialmente posibilita la inmovilización de los metales que se generan en la columna de residuos sólidos inmersa en el acuífero 20 m por debajo del nivel del suelo original.

A partir de los resultados de los coeficientes de partición K_d , un orden de magnitud mayor el obtenido para el material granular del acuífero tanto en plomo (Pb) como en cadmio (Cd), se evidencia que éste es enriquecido de manera natural por compuestos minerales y orgánicos, en forma de partículas, coloides y compuestos disueltos, que son

174 Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.

transportados desde la capa que lo suprayace, aportándole capacidad de retención e inmovilización de las diferentes especies en que se presentan los metales pesados en la pluma contaminante.

Las bajas cargas contaminantes y la presencia de oxígeno disuelto en la fase acuosa a pocos metros de la masa de residuos sólidos sugiere un rápido equilibrio de las condiciones fisicoquímicas de la pluma contaminante con las del acuífero en su estado no alterado, permitiendo que los metales de naturaleza catiónica especien en un alto porcentaje como iones libres debido a la rápida recuperación del oxígeno, valores positivos del potencial de oxidoreducción y bajas concentraciones de SDT en la pluma contaminante.

La forma como iones libres en que especian los metales de naturaleza catiónica permite mayor movilidad, biodisponibilidad y toxicidad de estos contaminantes.

La elaboración del modelo conceptual posibilitó:

El análisis integral de los aspectos más relevantes del estudio de caso para una comprensión de los procesos de contaminación y afectación ambiental.

Identificar los aspectos del desarrollo del SDFR Navarro que más vulnerabilidad generan al acuífero a ser contaminado a largo plazo.

Identificar las propiedades y características hidrogeológicas e hidrogeoquímicas que posibilitan la inmovilización de los metales pesados generados en la masa de residuos sólidos.

Comprender de manera integral el funcionamiento del acuífero posibilita el entendimiento de los patrones de movilidad de la pluma contaminante, además, e identificar las zonas

que son impactadas. Además, determinar que al río Cauca como receptor final potencial, no está siendo impactado por los contaminantes en estudio.

La elaboración del modelo conceptual permite identificar que uno de los errores más importantes del SDFR Navarro fue la forma en que se desarrolló el Cerro Antiguo, la cual generó impacto a largo plazo en el sistema acuífero. En general, el deficiente nivel de ingeniería con el que se dio inicio al SDFR Navarro, facilita la propagación del lixiviado en el acuífero.

El análisis de sensibilidad realizado permite concluir que en el modelo de transporte de metales pesados del estudio de caso son tan importantes los parámetros formacionales, los cuales determinan los patrones de flujo, como las características físicas y mineralógicas de la fase sólida del acuífero, que facilitan los procesos de atenuación natural de estos contaminantes.

La modelación matemática permitió conocer la variación espacio temporal de las concentraciones de metales pesados y su potencial impacto en función de los valores proyectados en los diferentes puntos de la zona de estudio.

La modelación matemática es una herramienta potencial para mitigar los vacíos que generan los reportes de concentraciones de metales pesados por debajo de los límites de detección de los equipos, debido a que permite proyectar valores varios ordenes de magnitud por debajo de estos.

La modelación de metales pesados en el sistema acuífero en estudio permitió conocer los factores que afectan la forma y alcance de la pluma contaminante en una y tres dimensiones.

A partir de resultados de la modelación matemática, se entiende la importancia de conocer con precisión las características físicas, mineralógicas y los patrones formacionales del acuífero, para determinar su potencial de atenuación natural de los metales pesados presentes en la pluma contaminante.

Se evidencia con los resultados de la investigación que especies de Cd y Pb no han alcanzado el río Cauca. Conclusión que es posible realizar considerando los valores que arroja la modelación matemática y los valores de los reportes de laboratorio en las diferentes campañas de monitoreo. En el escenario más desfavorable se obtuvo para el año 2062, la concentración de cadmio (Cd) será transportada desde el pozo en que se reportó hasta una distancia de 1.750 m del río Cauca en el sentido de flujo de la pluma contaminante. Los demás escenarios modelados, evidencian que estos dos metales son transportados a menores distancias desde los pozos en que se reportaron las concentraciones, alejándose gradualmente del receptor final.

A partir del análisis de resultados de la modelación en tres dimensiones, es posible visualizar el efecto de los coeficientes de partición K_d en los patrones de migración de los metales en el acuífero. El K_d es incorporado a la ecuación de transporte a través del coeficiente de retardo R , y representa no solo la capacidad de reacción de los materiales para inmovilizar metales, sino también, el orden de afinidad entre los materiales y estos contaminantes; en la modelación en tres dimensiones se evidencia una diferencia significativa en el orden de afinidad del plomo (Pb) en el material granular del acuífero.

6.2 Recomendaciones e investigaciones futuras

Profundizar en la comprensión de los procesos de inmovilización y atenuación natural de metales pesados realizados y/o mediados por microorganismos. Esta recomendación se realiza considerando la riqueza, adaptabilidad y variedad de colonias de microorganismos que contienen los lixiviados.

Investigar los mecanismos de transporte de coloides, finos y compuestos orgánicos en suelos y acuíferos.

Profundizar en la comprensión del comportamiento termodinámico de los procesos fisicoquímicos de inmovilización de metales pesados en suelos y acuíferos.

Implementar en nuestro medio equipos y técnicas analíticas que permitan mejorar la precisión en los análisis de los metales pesados en suelos y medios acuosos.

Desarrollar en el medio técnicas analíticas viables, que permitan determinar con un buen nivel de precisión la especiación física y química de los metales pesados en suelos y medios acuosos.

Referencias

- [1] P. Kjeldsen, M. A. Barlaz, A. P. Rooker, A. Baun, A. Ledin, and T. H. Christensen, "Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A review," *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 32, No. 4, pp. 297–336, 2002, doi: 10.1080/10643380290813462.
- [2] T. H. Christensen *et al.*, "Biogeochemistry of Landfill Leachate Plumes," *Appl. Geochemistry*, vol. 16, no. 7–8, pp. 659–718, 2001, doi: 10.1016/S0883-2927(00)00082-2.
- [3] T. Christensen, R. Cossu, and R. Stegmann, *Landfilling of Waste Leachate*, 1st ed. CRC PRESS 1992. London. 540 pages
- [4] A. Bagchi, "Natural Attenuation Mechanisms of Landfill Leachate and Effects of Various Factors on the Mechanisms.," pp. 453–463, 1986.
- [5] J. J. Marquez Molina, "Análisis del Funcionamiento del Sistema Hídrico Subterráneo en el Área del Antiguo Relleno Sanitario de Navarro (Santiago de Cali, Colombia)," Tesis de Maestría. Universidad Nacional del Litoral, Argentina. 2011.
- [6] J. Alonso. Cardenas León. "Efecto del Basurero de Navarro Sobre las Aguas Subterráneas en Cali, Colombia," pp. 1–16. Tesis de Maestría. Universidad de Costa Rica. 1996.
- [7] D. L. Baun and T. H. Christensen, "Speciation of Heavy Metals in Landfill Leachate: A Review," *Waste Manag. Res.*, vol. 22, no. 1, pp. 3–23, 2004, doi: 10.1177/0734242X04042146.
- [8] S.R QASIM and W. CHANG, "Sanitary Landfill Leachate - Generation, Control and Treatment." CRC PRESS. Boca Raton, FL, US. 1994.
- [9] P. Alvares and W. Illman, *Bioremediation and Natural Attenuation Process Fundamentals and Mathematical Models*. John Wiley and Sons. New Jersey. US. 2006.
- [10] C.W. Fetter, T. Boving, D. Kremer. "Contaminant Hydrogeology." 3rd Edition. 2018. Waveland Press. Illinois. US. 647 pages.
- [11] Reglamantacion Integral Participativa para la Gestion de las Aguas Subterranas en el Departamento del Valle del Cauca. Corporacion Autonoma Regional del Valle del Cauca CVC – Direccion Tecnica Ambiental, Grupo de Recursos Hidricos. 2012.

- [12] A. McMajon, J. Heatcote, M. Carey & A. Erskine. Guide to Good Practice for the Development of Conceptual Model and the Selection and Application of Mathematical Models of Contaminant Transporte Processes in the Subsurface. National Groundwater & Contaminated Land Centre. Environmental Agency UK. 2001.
- [13] C. Bethke, Geochemical and Biogeochemical Reaction Modeling. 2 nd Edition. CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. Cambridge UK. 2007.
- [14] M. Aucott, "The Fate of Heavy Metals in Landfills : A Review by ' Industrial Ecology , Pollution Prevention and the NY-NJ Harbor ,'" *Atmos. Environ.*, vol. 9, no. February, pp. 47–53, 2006.
- [15] King Groundwater Science Inc, "Hydrogeological Assessment Tools for Modeling Transport of Metals in Groundwater". Submitted to Ministry of Environment, Canada 2006.
- [16] G. Limousin, J. P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthès, and M. Krimissa, "Sorption Isotherms: A Review on Physical Bases, Modeling and Measurement," *Appl. Geochemistry*, vol. 22, no. 2, pp. 249–275, 2007, doi: 10.1016/j.apgeochem.2006.09.010.
- [17] N. Korsen, "Understanding Variation in Partition Coefficient, Kd, Values. United States Environmental Protection Agency. Office of Air and Radiation. EPA 402-R-99-004A. August 1999.
- [18] G. Slavinskienė and A. Jurevičius, "Speciation of Heavy Metals in the Homogeneous Sandy Aquifer Affected by Landfill Leachate," *Univers. J. Geosci.*, vol. 4, no. 1, pp. 8–14, 2016, doi: 10.13189/ujg. 2016.
- [19] O. A. ROSALES, "Impacto del Basurero de Navarro Sobre la Calidad de las Aguas Subterráneas del Municipio de Cali." Cali-Colombia.2004.
- [20] Contraloría General de la República de Colombia, "Informe Contraloría Relleno Navarro," . Bogota, Colombia. 2013.
- [21] J. C. Echeverría, M. T. Morera, C. Mazkiarán, and J. J. Garrido, "Competitive Sorption of Heavy Metal by Soils. Isotherms and Fractional Factorial Experiments," *Environ. Pollut.*, vol. 101, no. 2, pp. 275–284, 1998, doi: 10.1016/S0269-7491(98)00038-4.
- [22] C. S. Chen, C. H. Tu, S. J. Chen, and C. C. Chen, "Simulation of Groundwater Contaminant Transport at a Decommissioned Landfill Site - A Case Study, Tainan City, Taiwan," *Int. J. Environ. Res. Public Health*, vol. 13, no. 5, 2016, doi: 10.3390/ijerph13050467.
- [23] G. Laallam, "Transport and Retention of Heavy Metals in Contaminated Soil and Groundwater A case study from Pukeberg Glassworks in Smaland, Sweden," Msc Thesis. Stockholm University, Sweden. 44 pages, 2017.

- [24] K. S. Smith, "Metal Sorption on Mineral Surfaces: An Overview with Examples Relating to Mineral Deposits," U.S. Geological Survey. Denver, CO, U.S. *Rev. Econ. Geol.*, vol. 6A-6B, pp. 161–182, 1999.
- [25] T. Christensen, P. Bjerg, and P. Kjeldsen, "Natural Attenuation: A Feasible Approach to Remediation of Ground Water Pollution at Landfills." Groundwater Research Centre at the Technical University of Denmark. 2000.
- [26] B. Berkowitz, I. Dror, and B. Yaron, *Contaminant Geochemistry Interactions and Transport in the Subsurface Environment*. Springer – Verlag, Berlin - Heidelberg. 2008.
- [27] N. P. Nikolaidis, H. Sheng. "Conceptual Site Modelling for Evaluating Contaminant Mobility and Pump-and-Treat Remediation," *Glob. NEST Journal Global NEST Int. J.*, vol. 2, no. 1, pp. 67–76, 2000, doi: 10.30955/gnj.000114.
- [28] D. Læ. Jensen, A. Ledin, and T. H. Christensen, "Speciation of Heavy Metals in Landfill-Leachate Polluted Groundwater," *Water Res.*, vol. 33, no. 11, pp. 2642–2650, 1999, doi: 10.1016/S0043-1354(98)00486-2.
- [29] F. Payne, J. Quinnan, and S. Potter, *Remediation Hydraulics*. CRC PRESS. Boca Raton, FL, U.S. 439 pages. 2005.
- [30] J. Pitchtel, *Fundamentals of Site Remediation for Metal and Hydrocarbon-Contaminated Soils*, Government Institutes. 2nd Edition. Lanham, Maryland, U.S. 2007.
- [31] A. Bourg, "Mobilization of Heavy Metals as Affected by pH and Redox Conditions," Chapter. 1995, doi: 10.1007/978-3-642-79418-6.
- [32] M. Aral, *Environmental Modeling and Health Risk Analysis (Acts/Risk)*. Georgia Institute of Technology. Atlanta, Georgia, U.S. Springer 2010.
- [33] R. Mandle, "Groundwater Modeling Guidance," Groundwater Modeling Program. Michigan Department of Environmental Quality, 2020, doi: 10.2110/scn.94.32.0208.
- [34] U. Förstner, R. Allan, and W. Salomons, *Heavy Metals Problems and Solutions*, Springer. 409 pages. 1995.
- [35] T. A. Batty, "Examining the Use of the Partition Coefficient in Quantifying Sorption of Heavy Metals in Permo-Triassic Sandstone Aquifers," Doctoral Thesis. Department of Earth Sciences, University of Birmingham. July, 2015.
- [36] T. Uddh Söderberg *et al.*, "Metal Solubility and Transport at a Contaminated Landfill Site – From the Source Zone into the Groundwater," *Sci. Total Environ.*, vol. 668, pp. 1064–1076, 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.013.
- [37] S. Xie, Y. Ma, P. J. Strong, and W. P. Clarke, "Fluctuation of Dissolved Heavy Metal Concentrations in the Leachate from Anaerobic Digestion of Municipal Solid Waste in Commercial Scale Landfill Bioreactors: The Effect of pH and Associated Mechanisms," *J. Hazard. Mater.*, vol. 299, pp. 577–583, 2015, doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.07.065.
- [38] V. Ishchenko, "Prediction of Heavy Metals Concentration in the Leachate: a Case Study of Ukrainian Waste," *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, vol. 20, no. 3, pp. 1892–1900, 2018, doi: 10.1007/s10163-018-0740-7.

- [39] H. Wilson, T. Tumwitique, X. Xie, L. Zhang. "Redox Control on Trace Element Geochemistry and Provenance of Ground Water in Fractured Basement of Blantyre, Malawy". *Journal of African Earth Sciences*. 2014.
- [40] Solid Waste Landfill Desig Course – University of Wiscousin at Madison, College of Engineering. 2013.
- [41] Standard Guide for Developing Conceptual Site Models for Contaminated Sites. ASTM E1689 – 95 2014.
- [42] J. M. Rodriguez, R. Marin. "Fisicoquímica de Aguas." Ediciones Diaz de Santos, 1999. 466 paginas. Madrid.
- [43] S. J. Deverel, S. Goldberg, and R. Fujii, *Chemistry of Trace Elements in Soils and Groundwater*, Chapter. 2011.
- [44] "Speciation, Mobility and Bioanailability of Metals in the Enviroment.," in *Metals in Society and in the Environment*, Chapter. 2001.
- [45] K. M. G. Mostofa *et al.*, *Complexation of Dissolved Organic Matter With Trace Metal Ions in Natural Waters*, no. 9783642322228. 2013.
- [46] J. Nolan, S. Watts, and B. Proctor, "A Case Study in the Use of 3-Dimensional Ground Water Modeling and Solute Transport Engines as a Tool in Site Assessment," *Environ. Pollut.*, vol. 3, no. 2, pp. 55–64, 2014, doi: 10.5539/ep.v3n2p55.
- [47] C. Tonsberg, *Development of Analitical Groundwater Contaminant Transpot Model Msc Thesis. Hydrologic Science and Enggeniering. Colorado School of Mines.2014*
- [48] G. Sposito, *The Surface Chemistry of Solids*, Oxford University Press. 245 pages. 1984.
- [49] C. Zheng, M. C. Hill, and G. Cao, "MT3DMS: Model use, calibration, and validation," no. July 2012, 2013, doi: 10.13031/2013.42263.
- [50] M. Matura, V. Ettler, J. Jezek, M. Mihaljevit, and O. Sebek, "Asociation of Trace Elements with Colloidal Fractions in Leachates from Closed and Active Municipal Solid Waste Landfills." *Journal of Hazardous Materials*. Vol 183. 15 November 2010, pages 541-548.
- [51] M. S. SANCHEZ PINZON, "Contaminación por Metales Pesados en el Botadero de Basura de Moravia en Medellin: Transferencia a Flora y Fauna y Evaluación del Potencial Fitorremediador de Especies Nativas e Introducidas.," Tesis Doctoral. Universidad Javeriana. Bogota, Colombia. 2010.
- [52] E. Carvajal Flórez, "Modelo de Sorción para la Remoción de Cobre y Plomo de Lixiviados de Rellenos Sanitarios," Tesis Doctoral. Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellin. 2019.

- [53] S. G. Lu and Q. F. Xu, "Competitive Adsorption of Cd, Cu, Pb and Zn by Different Soils of Eastern China," *Environ. Geol.*, vol. 57, no. 3, pp. 685–693, 2009, doi: 10.1007/s00254-008-1347-4.
- [54] M. Goltz and J. Huang, "Analytical Modeling of Solute Transport in Groundwater," *Anal. Model. Solute Transp. Groundw.*, John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey. 2017, doi: 10.1002/9781119300281.
- [55] P. A. Domenico and F.W. Schwartz, *Physical and Chemical Hydrogeology*. 2 nd Edition. John Wiley and Sons. 554 pages. 1997.
- [56] V. L. Batu, *Applied Flow and Solute Transport Modeling in Aquifers*. CRC Taylor & Francis Group. Boca Raton, FL, U.S. 698 pages. 2006.
- [57] J. F. Devlin, A. Brookfield, B. Huang, and P. C. Schillig, "Using the Domenico Solution to Teach Contaminant Transport Modeling," *J. Geosci. Educ.*, vol. 60, no. 2, pp. 123–132, 2012, doi: 10.5408/11-230.1.
- [58] U. Patrick, "Analysis of Thermodynamics, Kinetics and Equilibrium Isotherm on Fe³⁺/Fe²⁺ Adsorption onto Palm Kernel Shell Activated Carbon (PKSAC): A Low-cost Adsorbent," *Am. Chem. Sci. J.*, vol. 4, no. 3, pp. 298–325, 2014, doi: 10.9734/acsj/2014/7149.
- [59] M. P. Anderson & W.W. WOESSNER, *Applied Groundwater Modeling – Simulation of Flow and Advective Transport*. Academic Press, INC, San Diego, California, U.S. 381 pages. 1992.
- [60] British Columbia – Ministry of Environment. *Guidelines for Groundwater Modelling to Assess Impacts of Proposed Natural Resource Development Activities*. 2012.
- [61] R. Mitchel, G. Ji-Dong, "Environmental Microbiology,". 2 nd. Hoboken, N.J.: Wiley-Blackwell. 389 pages. 2010.
- [62] R.G. Ford, R.T. Wilkin "Monitored Natural Attenuation of Inorganic Contaminants in Ground Water" vol. 1 Technical Basis for Assessment. United States Environmental Protection Agency EPA. 2007.
- [63] R. Yong, C.N. Mulligan., "Natural Attenuation of Contaminants in Soils", Lewis Publishers. *Boca Raton FL, US*, 336 pages. 2003.
- [64] National Academy of Sciences. 'Natural Attenuation for Groundwater Remediation,' National Research Council, Committee on Intrinsic Remediation, National Academy Press, Washington, D.C. 2000
- [65] F. Gambazzi, J. Payet, "Metals Transfer from Soil to Water, Models and Theory". Snowman. 2008
- [66] W. Fike, "Sorption of Cadmium, Copper, Lead, and Zinc as Influenced by ionic strength, pH. And selected soil Componentes," Dissertation submitted to the Faculty of The Virginia Polytechnic Institute and State University in partial fulfillment of The Requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Crop and Soil Environmental Sciences. *Virginia, US, 2001*

- 184 Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.
-

- [67] E.R. Weiner, "Applications of Environmental Aquatic Chemistry a Practical Guide" 3 ed. CRC Press. 2013
- [68] I.M. Ugwu, O.A. Igbokwe, "Sorption of Heavy Metals on Clay Minerals and Oxides: A Review" *Published in Intech Open*. 2019.
- [69] Young Do, N. and Park, H. I., "A Study on Adsorption of Pb, Cu, Zn and Cd onto Natural Clay" . *International Journal Environmental Reseach.*, 5(2) pages 413 – 424 Spring 2011.
- [70] Aigberua, AO; Tarawou, JT; ABASU, CY. "Effect of Oxidation – Reduction Fluctuation on Metal Mobility of Speciated Metals and Arsenic in Botton Sediments of Middleton River, Bayelsa State, Nigeria. Vol.22 (9) 1511- 1517 September 2018.
- [71] T. Measho, M. Fuerhacker, "Simultaneous Adsorption of Heavy Metals from Roadway Stormwater Runoff Using Different Filter Media in Column Studies" *Published in Water* 2018, 10, 1160; doi:10.3390.
- [72] Mohamed Abdelwaheb, Khaoula Jebali, Hatem Dhaouadi, Sonia Dridi-Dhaouadi, "Adsorption of Nitrate, Phosphate, Nickel and Lead on Soils: Risk of Groundwater Contamination" *Published in Ecotoxicology and Environmental Safety* 179 (2019) 182–18.
- [73] P.C. Gomes. M. Fontes, "Selectivity Sequence and Competitive of Heavy Metals by Brazilian Soils". *Published in Soil Sci Soc. Am. J.* 65:1115-1121. 2001
- [74] Robert G. Ford, Richard T. Wilkin, & Robert W. Puls, "Monitored Natural Attenuation of Inorganic Contaminants in Ground Water Volume 2 Assessment for Non-Radionuclides Including Arsenic, Cadmium, Chromium, Copper, Lead, Nickel, Nitrate, Perchlorate, and Selenium". EPA Environmental Protection Agency. United States. 2007.

A. Anexo: Solución Analítica de la Ecuación de Transporte de Metales en Medios Porosos – Una Dimensión Ogata – Banks y Tres Dimensiones - Doménico

Ecuación de la solución analítica de transporte de metales en una dimensión en medios porosos saturados por el método de Ogata - Banks

$$C(x, t) = \frac{1}{2} C_0 \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - \frac{v}{R} t}{\sqrt{4 \frac{D}{R} t}} \right) + e^{\frac{v x}{D}} \operatorname{erfc} \left(\frac{x + \frac{v}{R} t}{\sqrt{4 \frac{D}{R} t}} \right) \right] \quad (5 - 8)$$

Donde:

x = Distancia gradiente abajo desde la fuente C_0 al punto a ser evaluado.

t = Tiempo de llegada del contaminante a ser evaluado

C_0 = concentración constante del contaminante en la fuente o concentración inicial.

v = velocidad del agua subterránea.

D = dispersión.

R = factor de retardo (calculado en función del K_d).

erfc = función de error complementario.

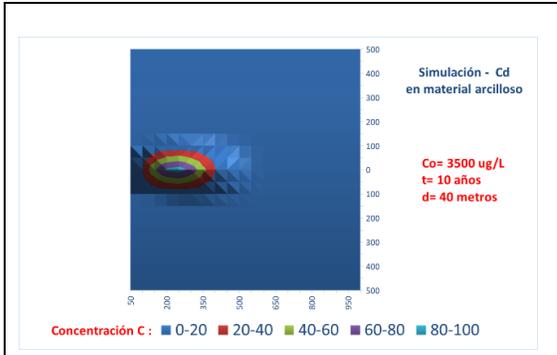
C = concentración a distancia y tiempo específicos.

Ecuación de la solución analítica de transporte de metales pesados en tres dimensiones por el método de Doménico

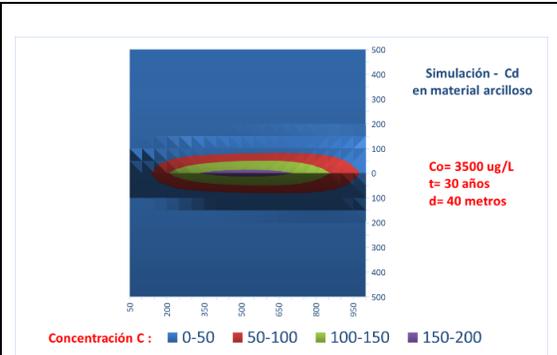
$$\begin{aligned} \frac{C}{C_0} &= \frac{1}{8} \exp \left[\frac{vx}{2D_x} \left[1 - \left(1 - \frac{4\lambda D_x}{v^2} \right)^{0.5} \right] \right] \\ &\times \operatorname{erfc} \left[\frac{x - vt\sqrt{1 + 4\lambda D_x/v^2}}{2\sqrt{\alpha_x vt}} \right] \\ &\times \left\{ \operatorname{erf} \left[\frac{y + \frac{\gamma}{2}}{2\sqrt{\frac{D_y x}{v}}} \right] - \operatorname{erf} \left[\frac{y - \frac{\gamma}{2}}{2\sqrt{\frac{D_y x}{v}}} \right] \right\} \\ &\times \left\{ \operatorname{erf} \left[\frac{z + Z}{2\sqrt{\frac{D_z x}{v}}} \right] - \operatorname{erf} \left[\frac{z - Z}{2\sqrt{\frac{D_z x}{v}}} \right] \right\}, \\ &-\infty < x, y < \infty, 0 \leq z \leq b, t > 0 \end{aligned}$$

188 Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.

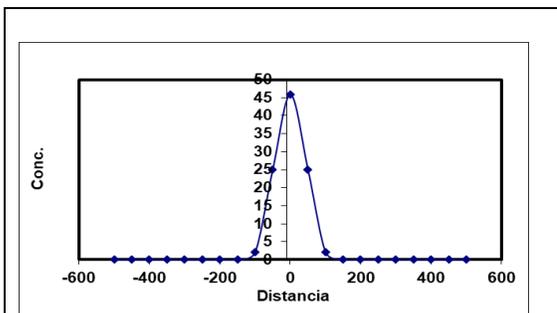
B. Anexo: Graficas modelación en tres dimensiones método de Doménico



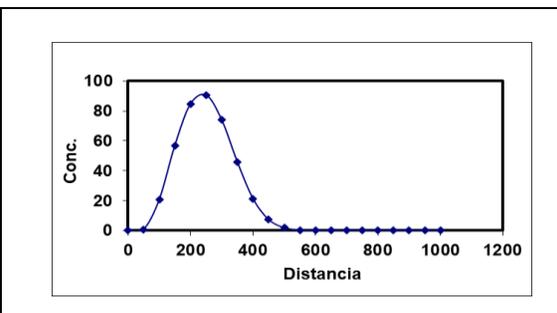
Pluma Cd en material arcilloso a los 10 años.
Nombre de la fuente: Elaboración propia.



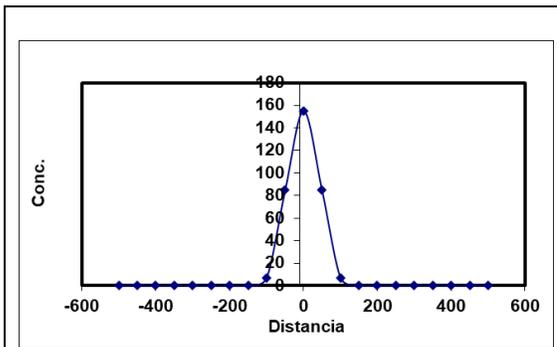
Pluma Cd en material arcilloso a los 30 años.
Nombre de la fuente: Elaboración propia.



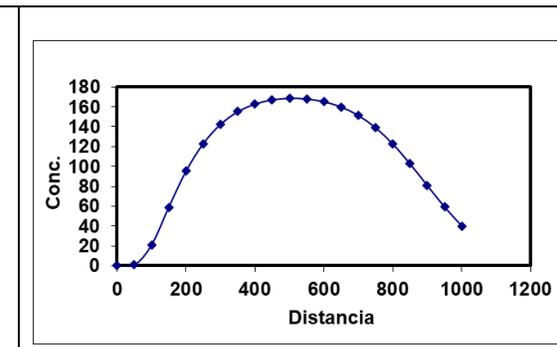
Perfil pluma Cd en material arcilloso eje Y para 10 años.
Nombre de la fuente: Elaboración propia.



Perfil pluma Cd en material arcilloso eje X para 10 años.
Nombre de la fuente: Elaboración propia.

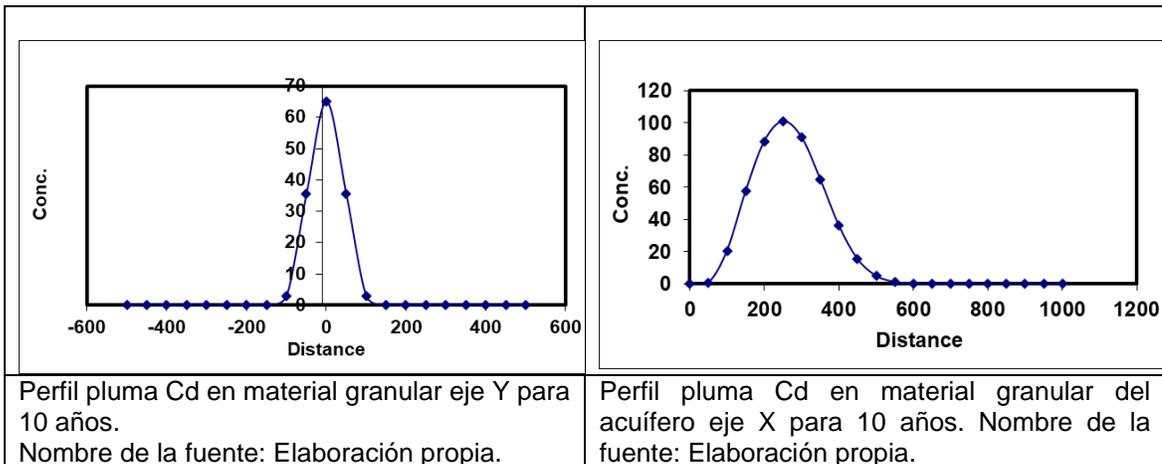
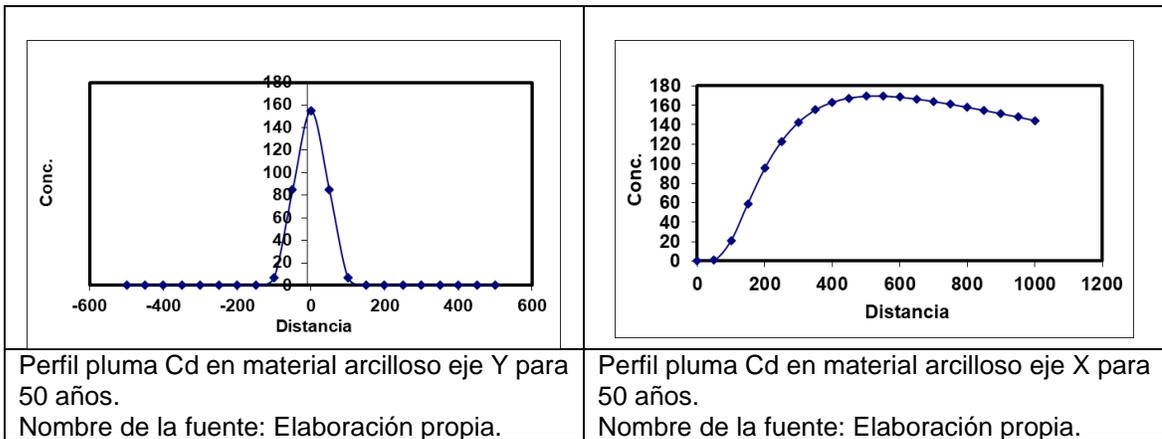
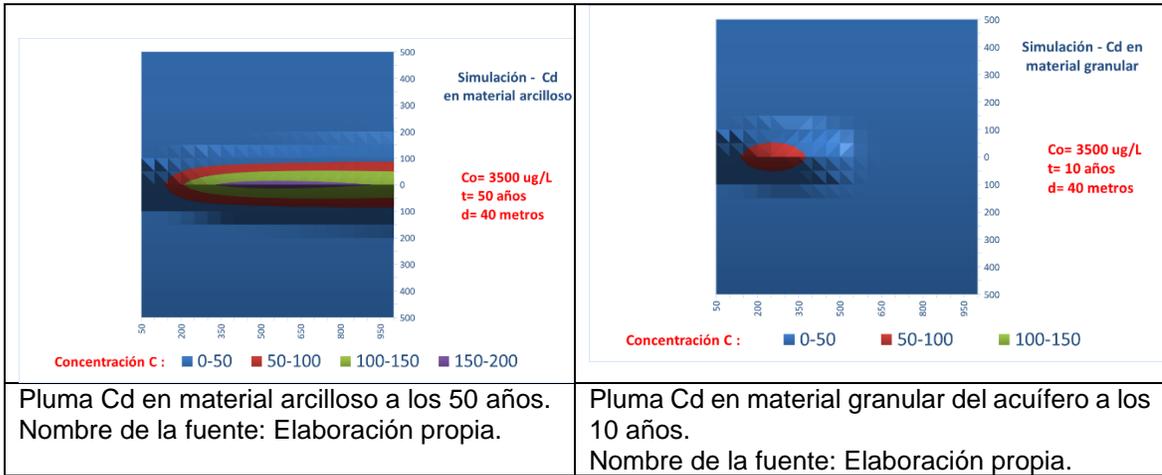


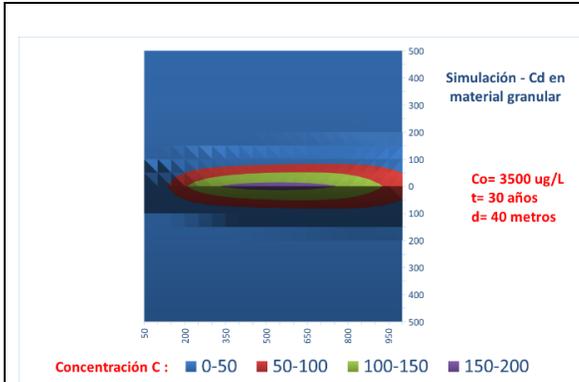
Perfil pluma Cd en material arcilloso eje Y para 30 años.
Nombre de la fuente: Elaboración propia.



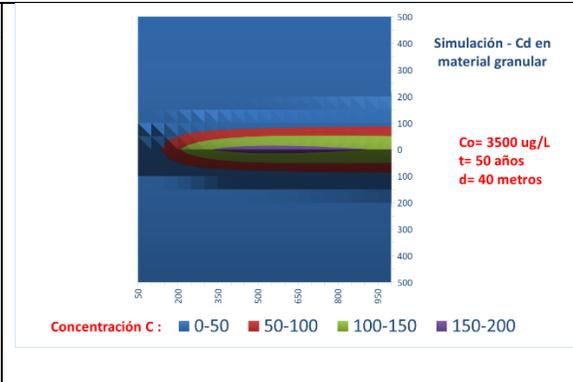
Perfil pluma Cd en material arcilloso eje X para 30 años.
Nombre de la fuente: Elaboración propia.

190 Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.

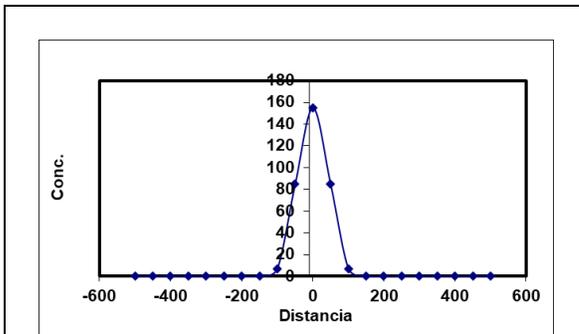




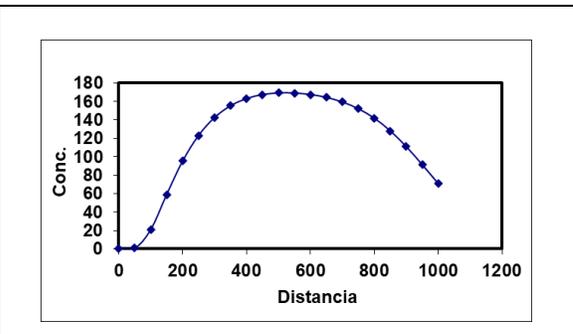
Pluma Cd en material granular del acuífero a los 30 años.
Nombre de la fuente: Elaboración propia.



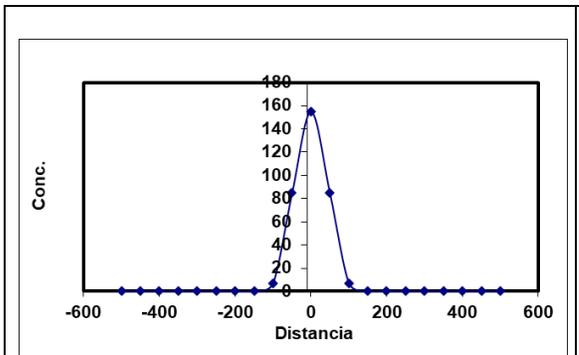
Pluma Cd en material granular del acuífero a los 50 años.
Nombre de la fuente: Elaboración propia.



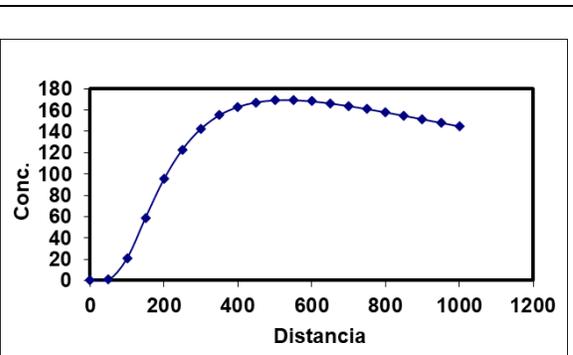
Perfil pluma Cd en material granular eje Y para 30 años.
Nombre de la fuente: Elaboración propia.



Perfil pluma Cd en material granular eje X para 30 años.
Nombre de la fuente: Elaboración propia.

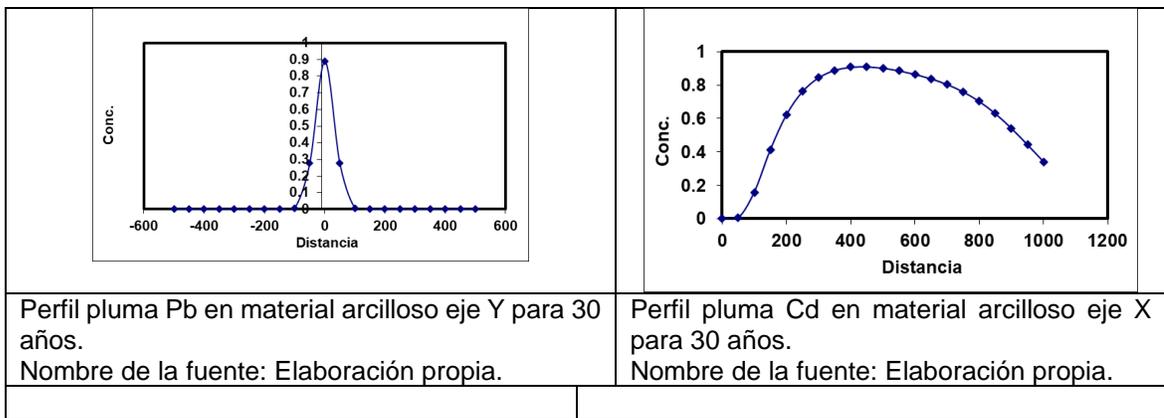
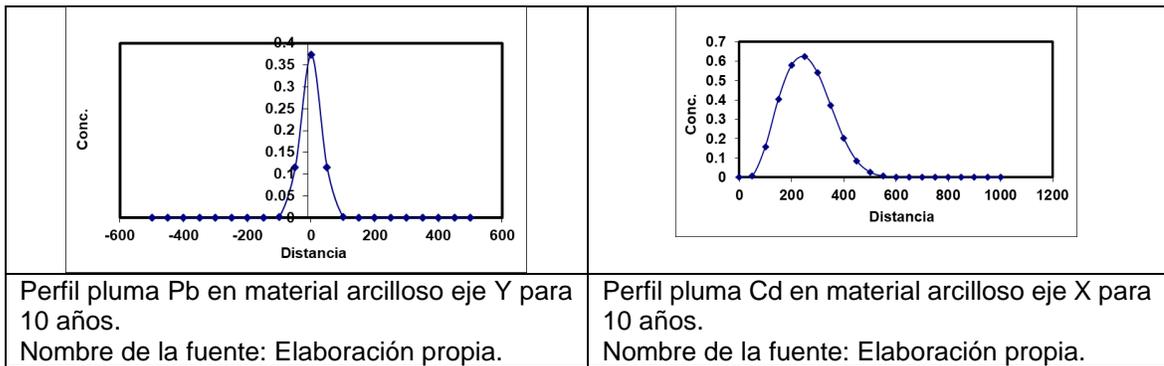
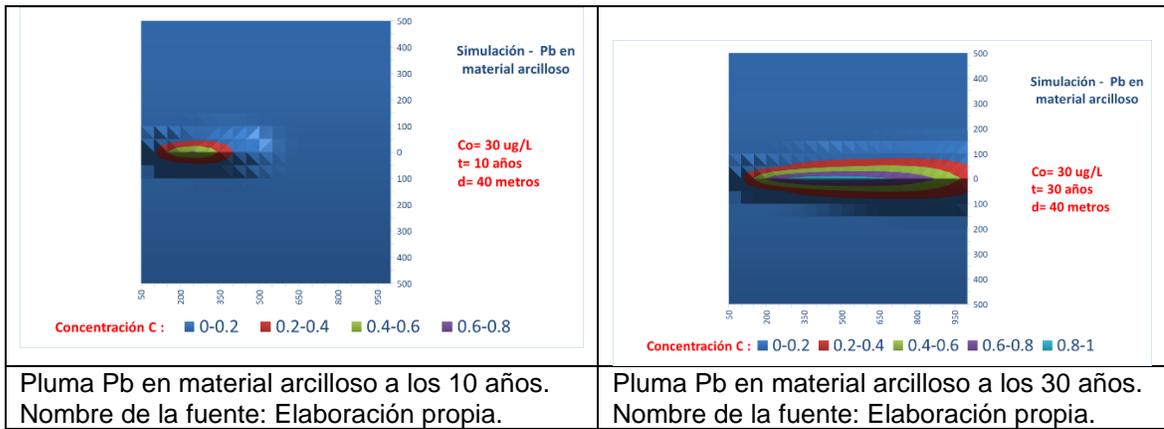


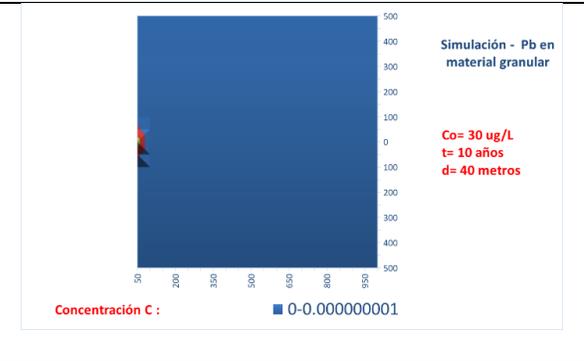
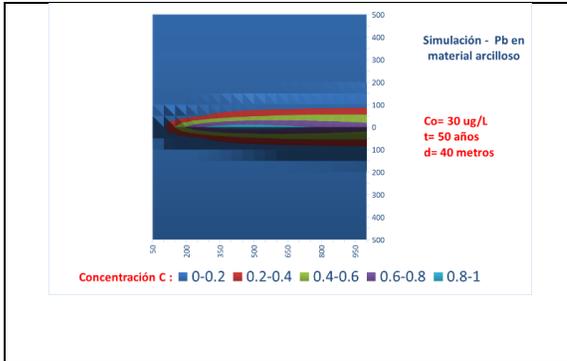
Perfil pluma Cd en material granular eje Y para 50 años.
Nombre de la fuente: Elaboración propia.



Perfil pluma Cd en material granular eje Y para 50 años.
Nombre de la fuente: Elaboración propia.

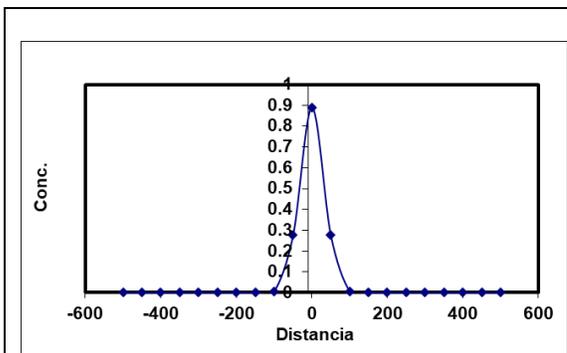
192 Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.



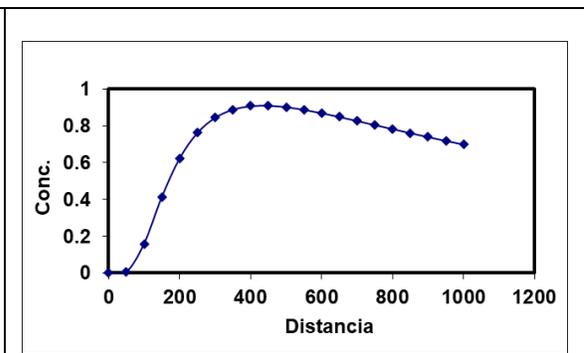


Pluma Pb en material arcilloso a los 30 años.
Nombre de la fuente: Elaboración propia.

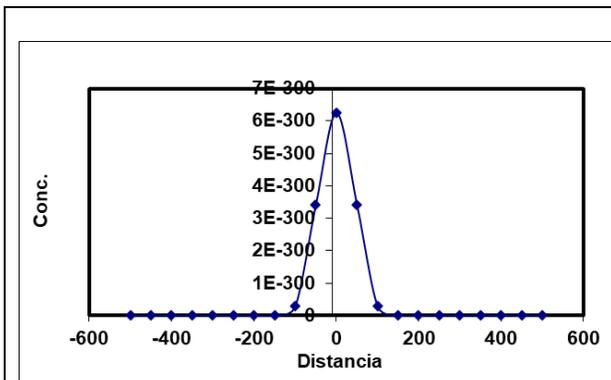
Pluma Pb en material granular a los 10 años.
Nombre de la fuente: Elaboración propia.



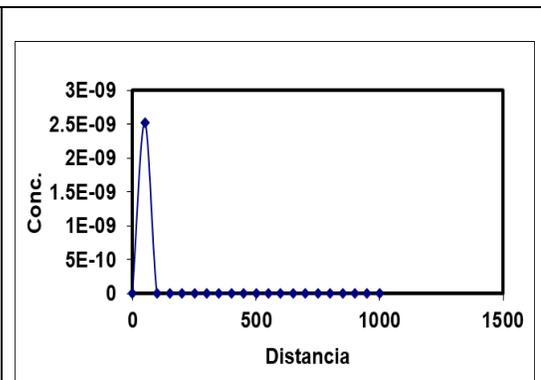
Perfil pluma Pb en material arcilloso eje Y para 50 años.
Nombre de la fuente: Elaboración propia.



Perfil pluma Cd en material arcilloso eje X para 50 años.
Nombre de la fuente: Elaboración propia.

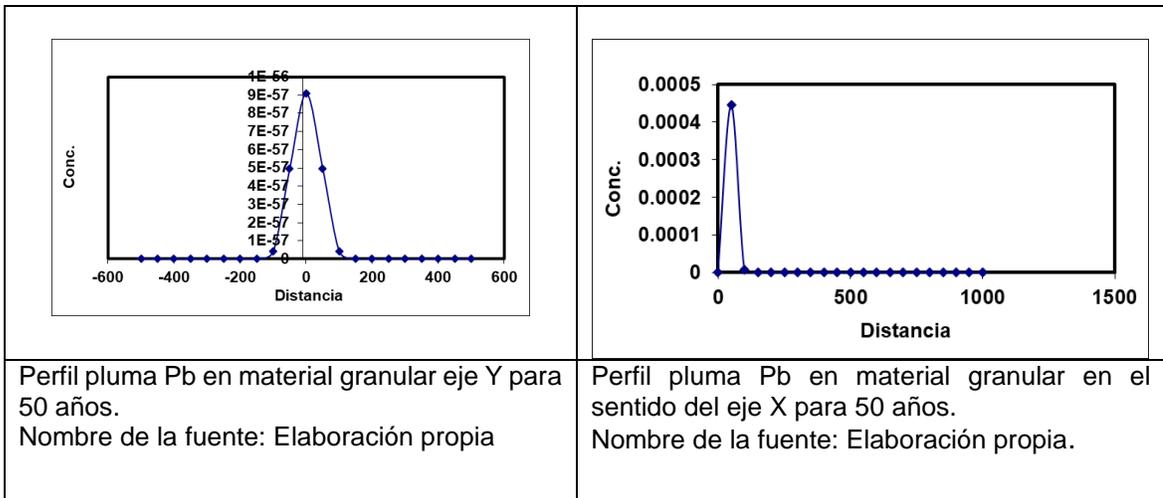
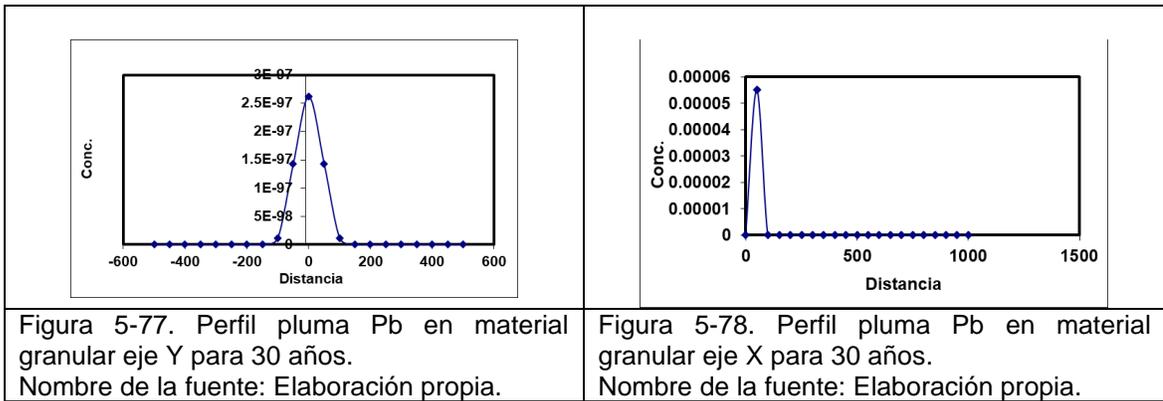
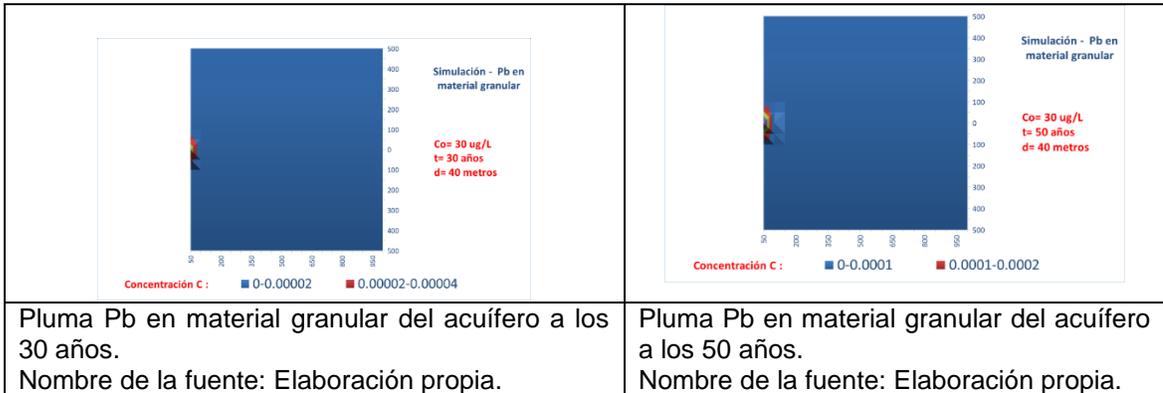


Perfil pluma Pb en material granular eje Y para 10 años.
Nombre de la fuente: Elaboración propia.



Perfil pluma Pb en material granular eje X para 10 años.
Nombre de la fuente: Elaboración propia.

194 Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.



C. Anexo: Registro fotográfico

196 Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.

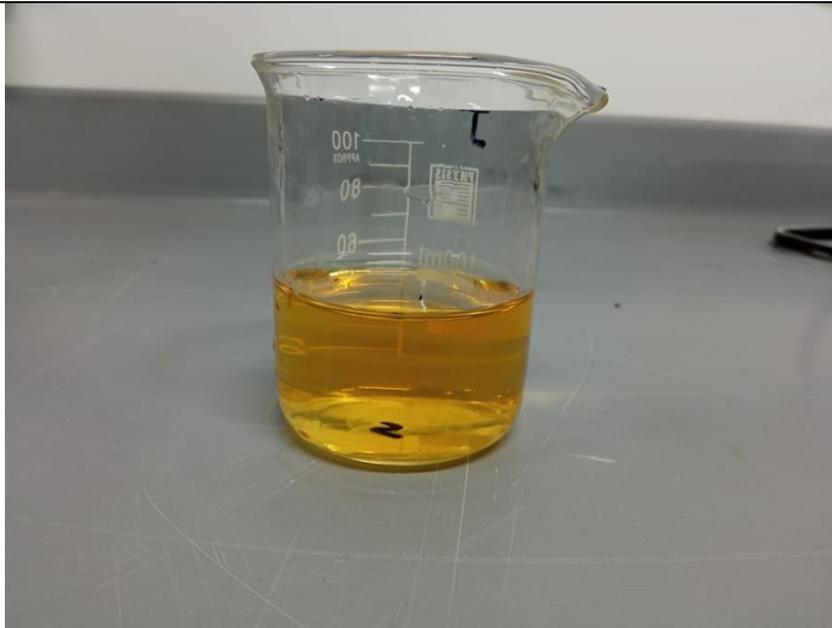


Imagen 1: Solución enriquecida con metales pesados antes del proceso de adsorción

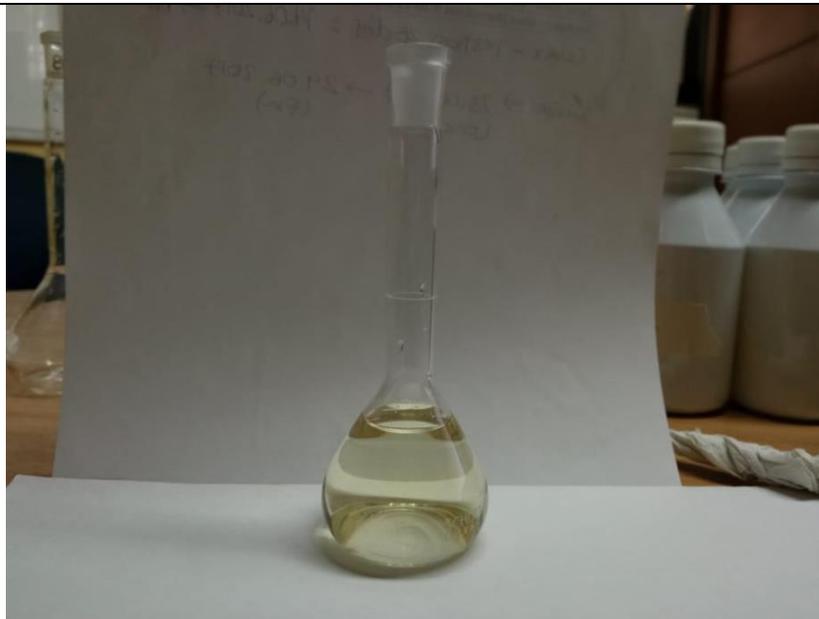


Imagen 2: Solución enriquecida con metales pesados después del proceso de adsorción.



Imagen 3: Vista parcial de muestras obtenidas del material permeable del acuífero

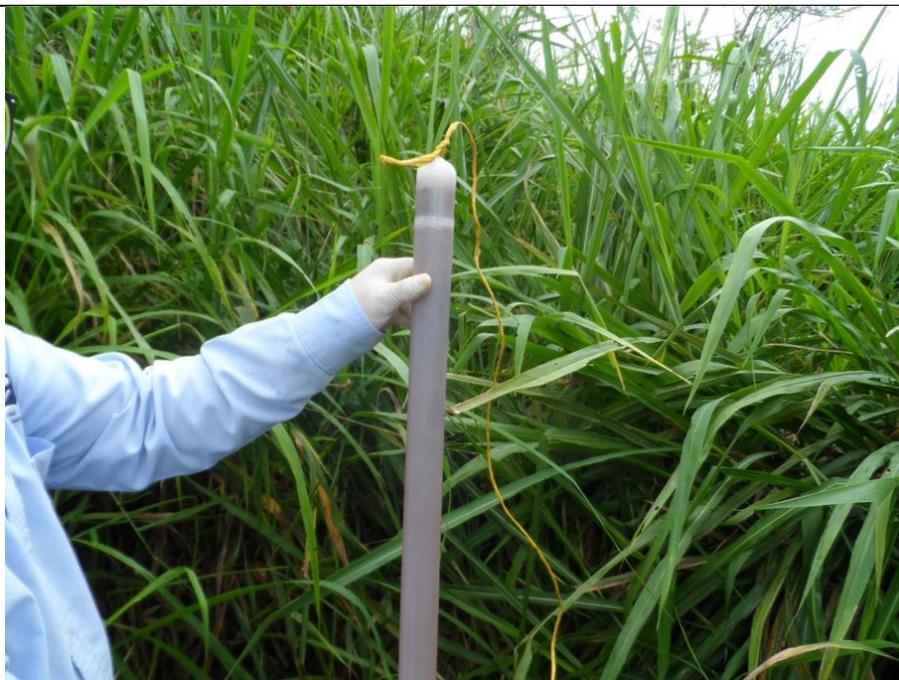


Imagen 4: Vista parcial de muestras tomadas en PM - 44 – antigua red de monitoreo – salida de campo técnicos CVC.

- 198 Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.



Imagen 5: PM – 44 – antigua red de monitoreo – construido por la CVC.



Imagen 6: Vista parcial procesos de medición de la altura piezométrica – pozo al interior del SDFR Navarro.



Imagen 7: Vista parcial procesos de medición de la altura piezométrica – PM-27 externo al SDFR Navarro.

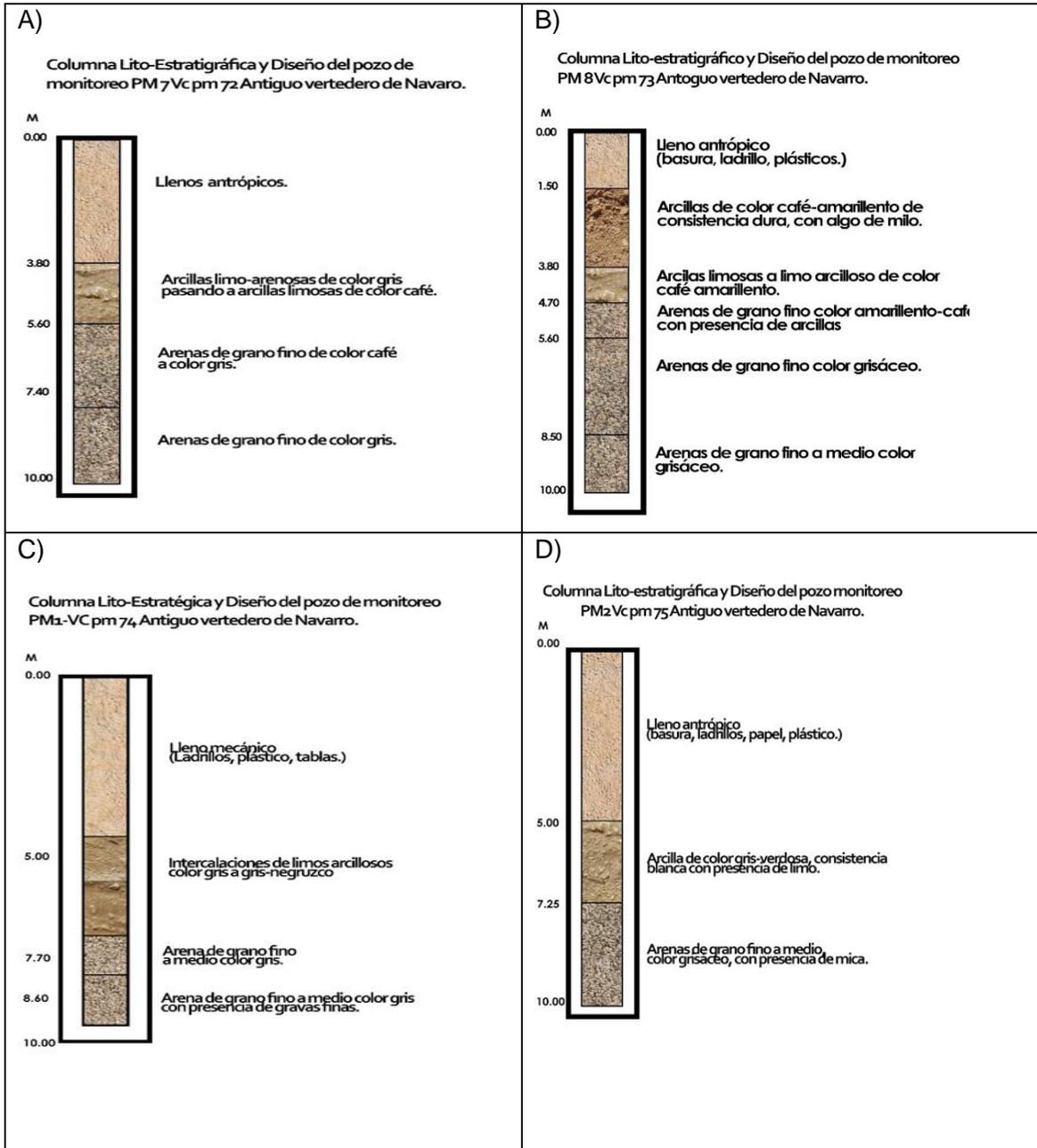


Imagen 8: Vista parcial de la estación de recolección y bombeo de lixiviados del vaso 4.

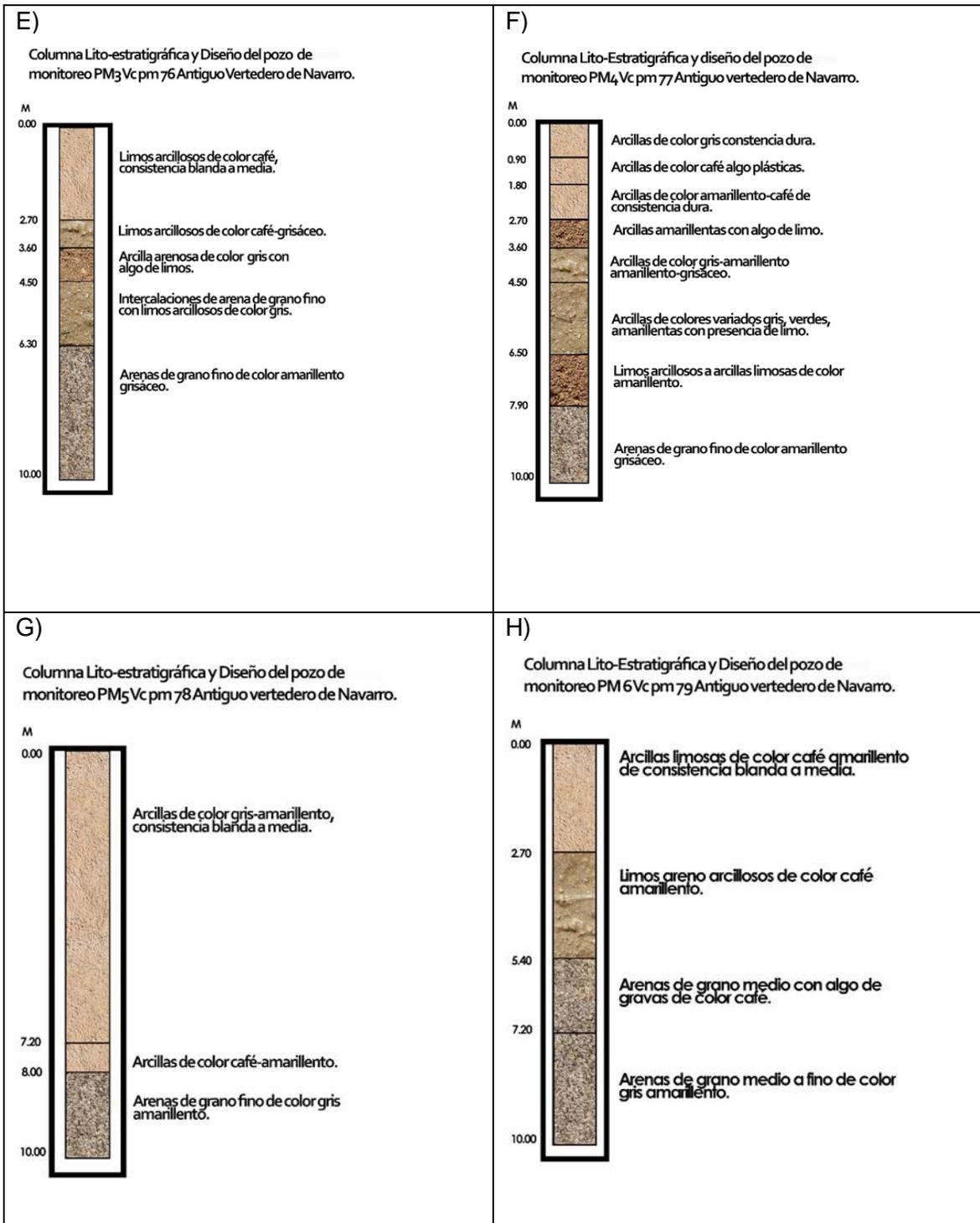
200 Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.

D. Anexo: Estratigrafías nueva red de monitoreo

Estratigrafías de la nueva red de pozos de monitoreo.



202 Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.



Nombre de la fuente: Elaboración propia.

E. Anexo: Análisis de Sensibilidad

- 204 Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.

Análisis de Sensibilidad Modelo de Transporte de Metales

El análisis de sensibilidad permite identificar los parámetros de mayor influencia en los resultados del modelo [12], posibilitando evaluar la susceptibilidad a cambios en los valores de uno o más parámetros [12] y disminuir la incertidumbre del modelo [47]. Para el análisis de sensibilidad se usan la técnica global y la local. En la primera se analizan los cambios del modelo al variar múltiples parámetros, en la segunda se cambia un parámetro por corrida [47]. Para la presente investigación se utiliza la segunda técnica, realizando cambios de -10%, -20%- 30%, +10, +20 y +30 respecto a los valores originalmente usados para la conductividad hidráulica (K), gradiente hidráulico (i), coeficiente de partición (Kd), porosidad (θ) y densidad aparente (Bd); es importante anotar que para cada corrida varia un único parámetro en el modelo, mientras los demás se mantienen constantes [47]. Para el cálculo de la sensibilidad del modelo ante la variaciones de los parámetros se corre la solución analítica en una dimensión de la ecuación (4-7), para una concentración inicial (C_0) de Cadmio (Cd) de 3.5 mg/lit. En cada corrida se obtiene el tiempo en años en que se alcanza $C/C_0=0.50$ para una distancia fija de 1600 m.

A continuación, se presenta el error en porcentaje del tiempo en alcanzar $C/C_0=0.50$ respecto al obtenido en condiciones originales ante la variación de cada uno de los parámetros:

Tabla 1. Análisis de Sensibilidad para la Conductividad Hidráulica

Variación de la Conductividad Hidráulica K (pie/día)	Variación de la Conductividad Hidráulica K (m/día)	Años en Alcanzar $C/C_0= 0.5$ para Distancia Fija de 1600 m	Porcentaje que Varia el Valor Original de la Conductividad Hidráulica	% Error Respecto al Valor Original
34.44	10.50	48	-30	45%
39.36	12.00	42	-20	27%
44.28	13.50	37	-10	12%
49.20	15.00	33	0	0%
54.12	16.50	30	10	9%
59.04	18.00	28	20	15%
63.96	19.50	26	30	21%

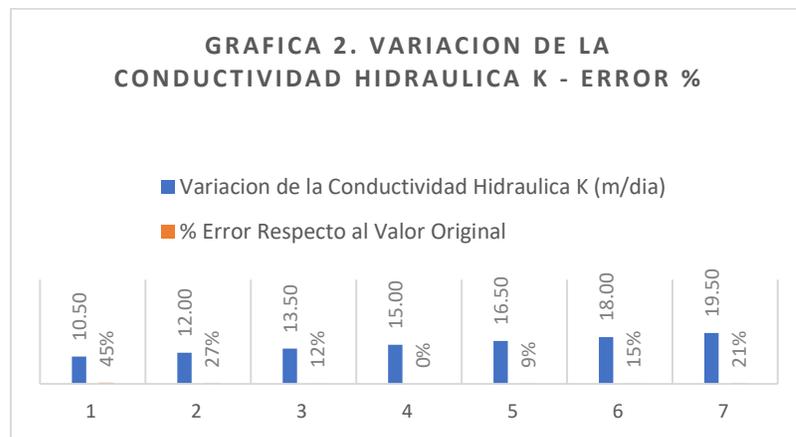
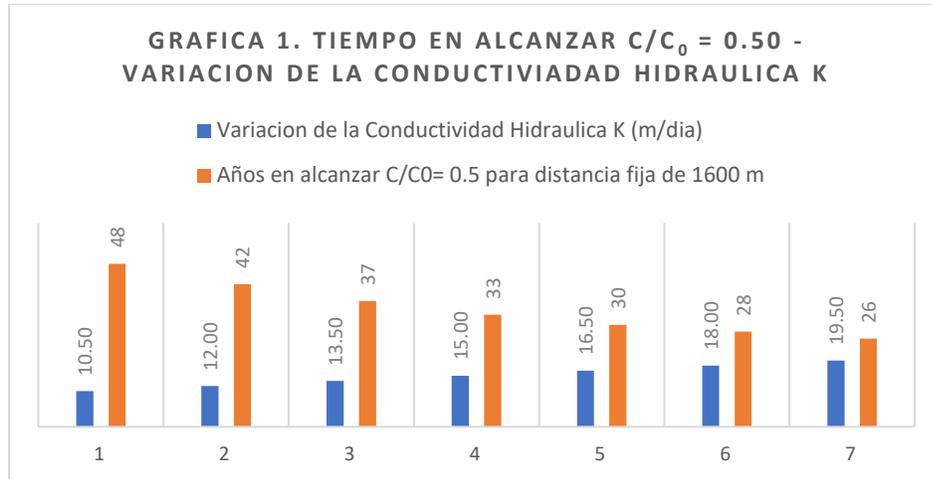


Tabla 2. Análisis de Sensibilidad para la Porosidad

Variación de la Porosidad (decimal)	Años en Alcanzar $C/C_0 = 0.5$ para Distancia Fija de 1600 m	Porcentaje que Varía el Valor Original de la Porosidad	% Error Respecto al Valor Original
0.18	25.4	-30	19.1%
0.20	28	-20	10.8%
0.23	30.3	-10	3.5%
0.25	31.4	0	0.0%
0.28	35.2	10	12.1%
0.30	37.6	20	19.7%
0.33	40	30	27.4%

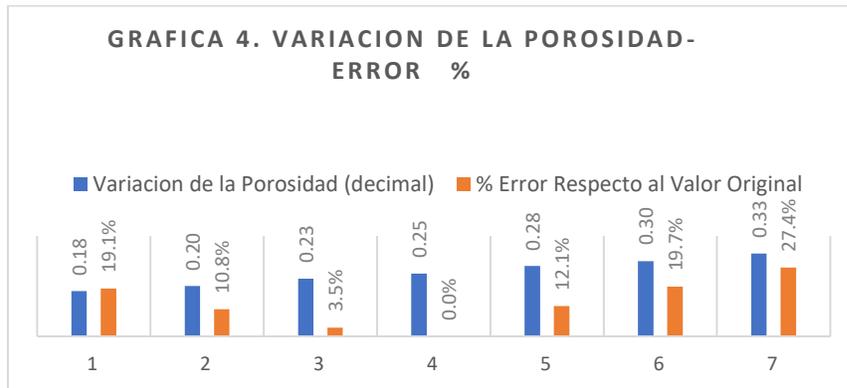
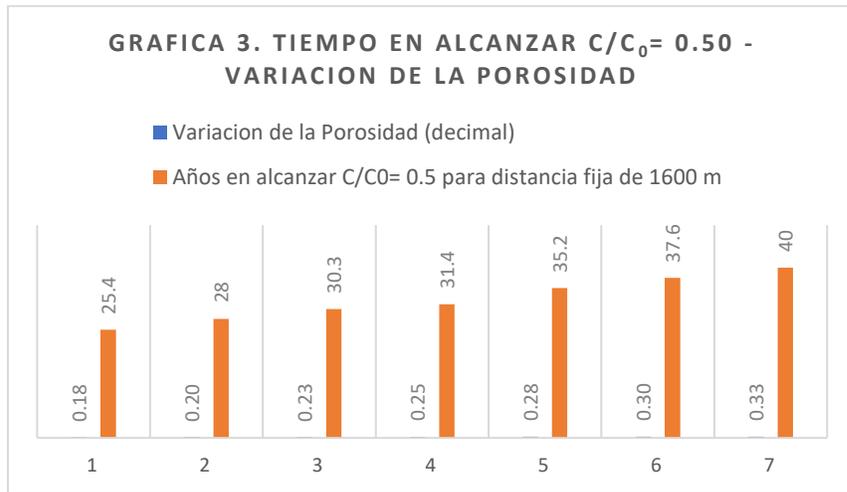


Tabla 3. Análisis de Sensibilidad para la Densidad Aparente

Variación de la Densidad Aparente (gr/cm ³)	Años en Alcanzar $C/C_0 = 0.5$ para Distancia Fija de 1600 m	Porcentaje que Varía el Valor Original de la Densidad Aparente	% Error Respecto al Valor Original
0.84	29.9	-30	4.8%
0.96	30.4	-20	3.2%
1.08	30.9	-10	1.6%
1.20	31.4	0	0.0%
1.32	31.9	10	1.6%
1.44	32.4	20	3.2%
1.56	32.9	30	4.8%

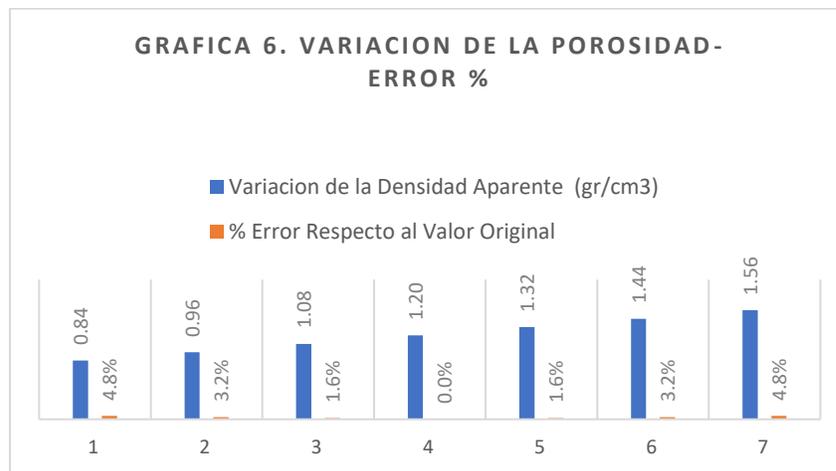
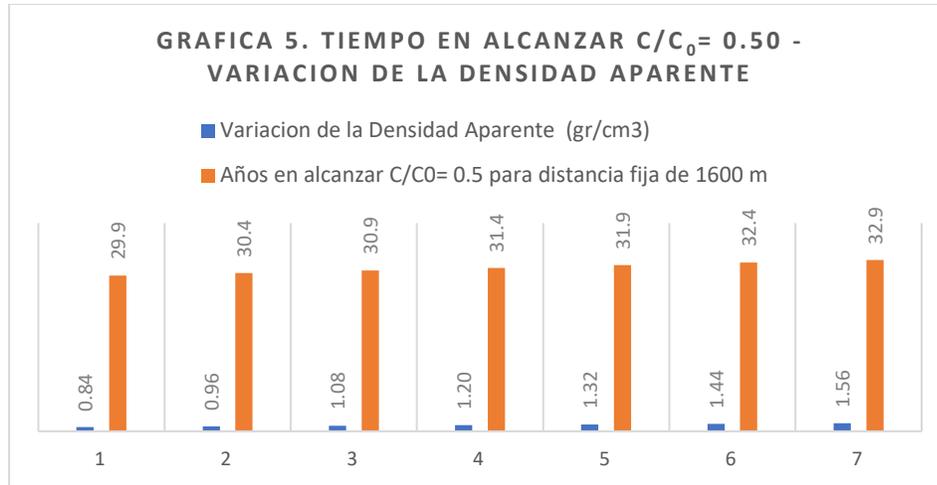


Tabla 4. Análisis de Sensibilidad para el Gradiente Hidráulico

Variación del Gradiente Hidráulico	Años en Alcanzar $C/C_0 = 0.5$ para Distancia Fija de 1600 m	Porcentaje que Varía el Valor Original de la Porosidad	% Error Respecto al Valor Original
0.0019	48.0	-30.0	45%
0.0022	42.0	-20.0	27%
0.0024	37.0	-10.0	12%
0.0027	33.0	0.0	0%
0.0030	30.0	10.0	9%
0.0032	28.0	20.0	15%
0.0035	26.0	30.0	21%

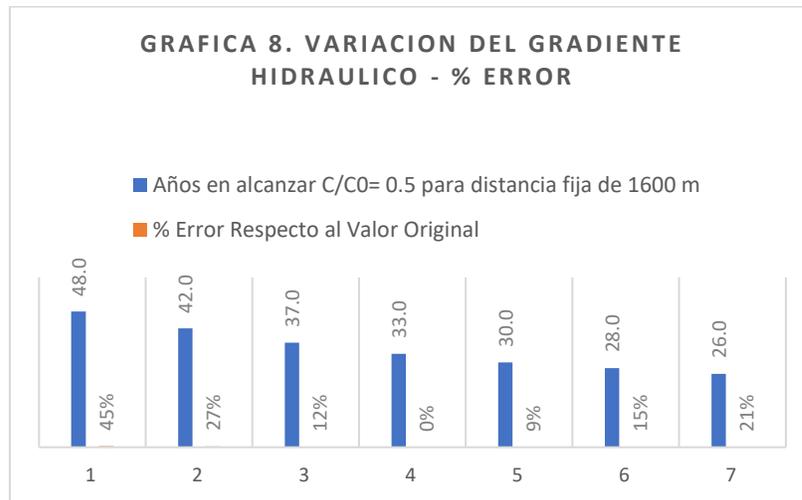
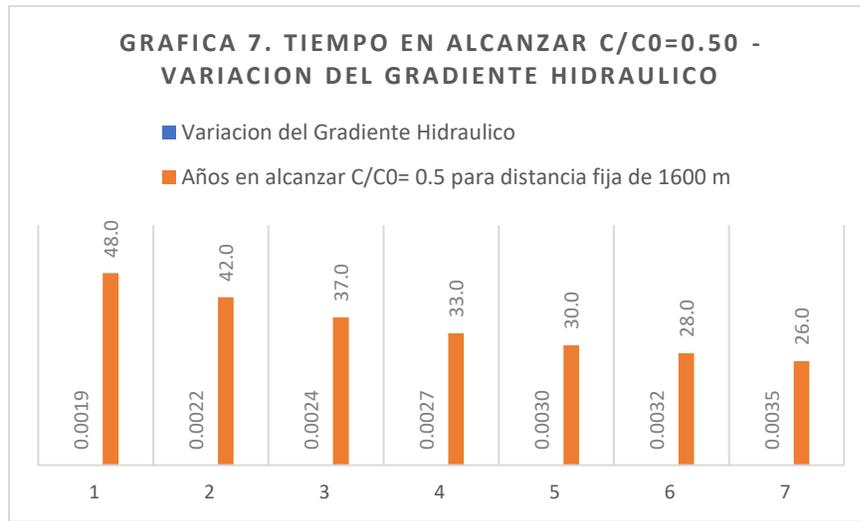


Tabla 5. Análisis de Sensibilidad para el Coeficiente de Partición K_d

Variación del Coeficiente de Partición K_d (mL/gr)	Años en Alcanzar $C/C_0=0.5$ para Distancia Fija de 1600 m	Porcentaje que Varía el Valor Original del Coeficiente de Partición K_d	% Error Respecto al Valor Original
0.037	31	-30	1.3%
0.042	32.2	-20	2.5%
0.048	32.96	-10	5.0%
0.053	31.4	0	0.0%
0.058	34.2	10	8.9%
0.064	34	20	8.3%
0.069	35.6	30	13.4%

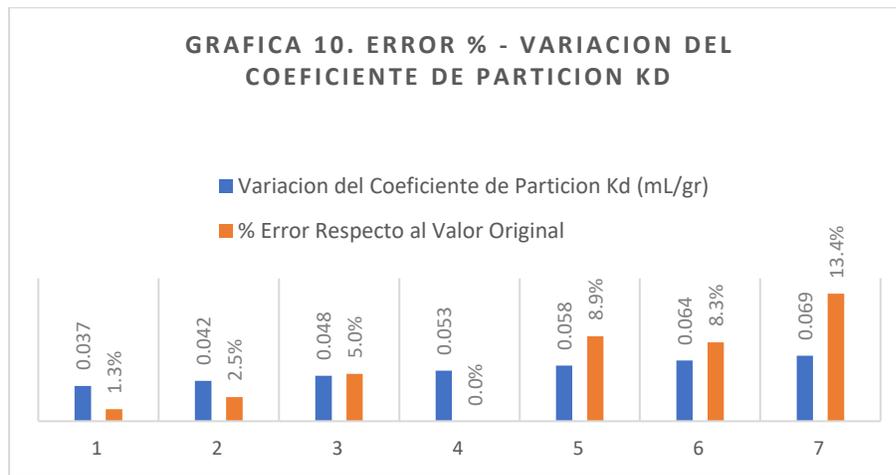
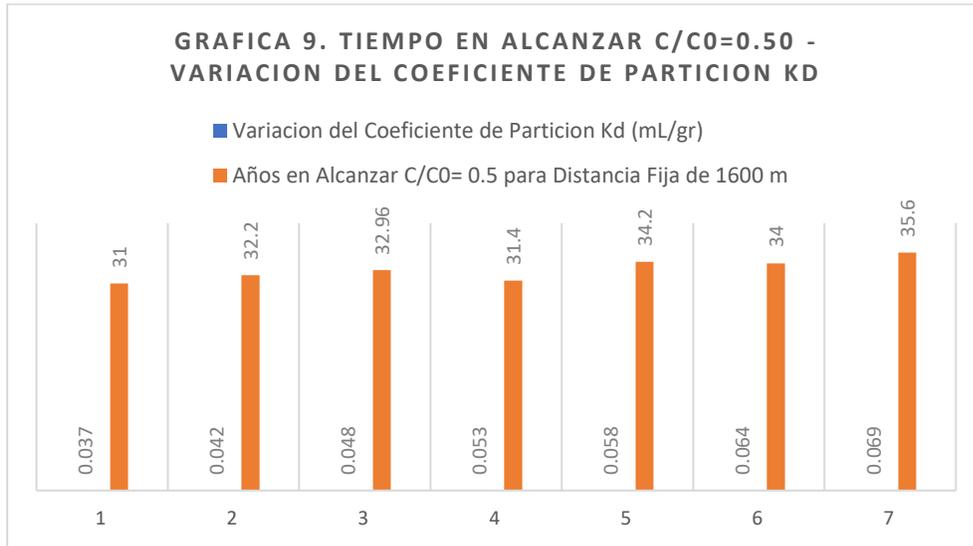
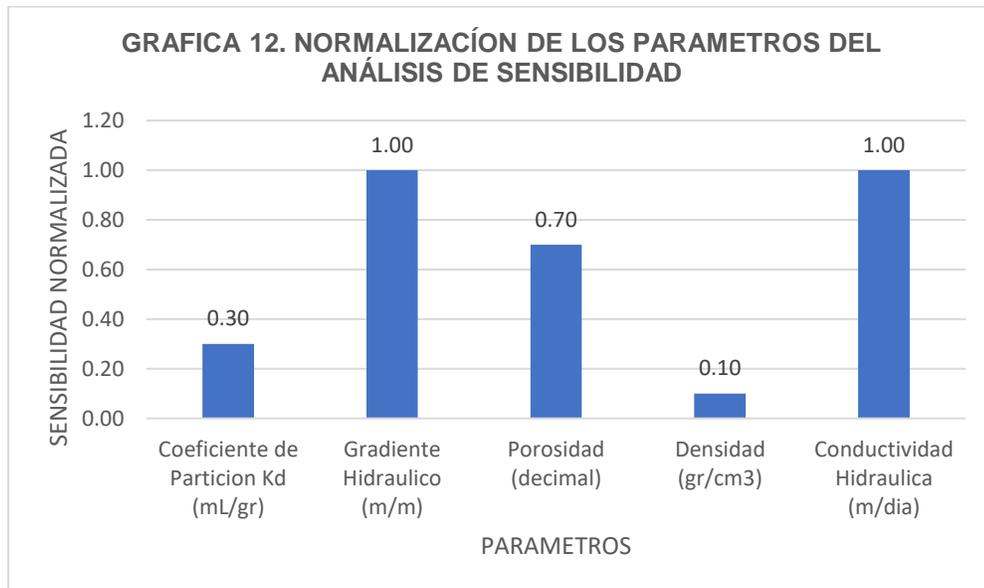
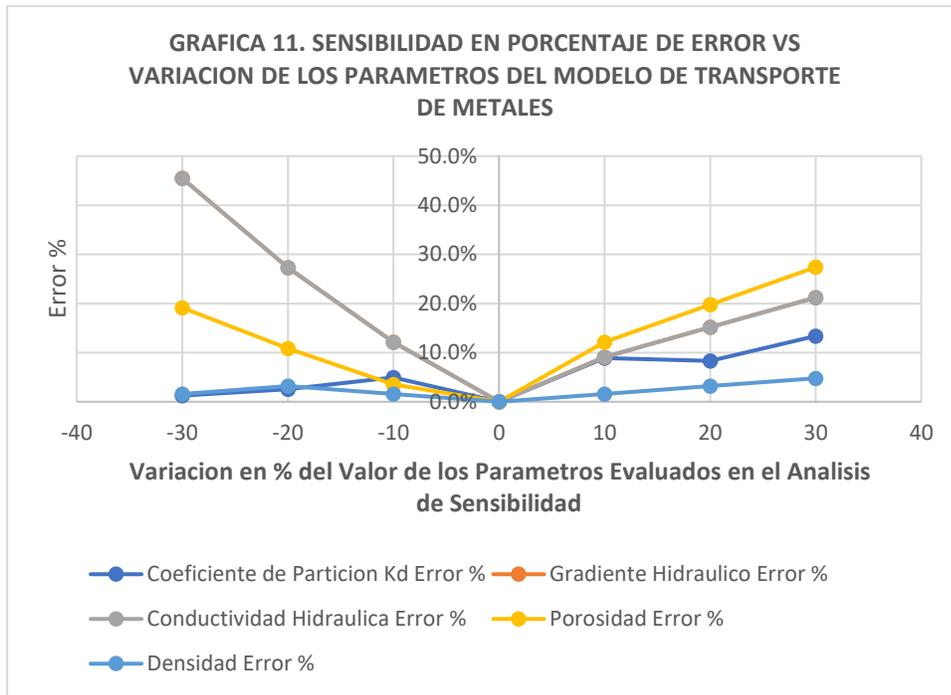


Tabla 6. Cuadro Resumen de los Porcentajes de Error Respecto a la Variación de los Parámetros Modelados en el Análisis de Sensibilidad

% de variación del parámetro	Coefficiente de Partición Kd Error %	Gradiente Hidráulico Error %	Porosidad Error %	Densidad Error %	Conductividad Hidráulica Error %
30	13.4%	21%	27%	4.78%	21%
20	8.3%	15%	20%	3.18%	15%
10	8.9%	9%	12%	1.59%	9%
0	0.0%	0%	0%	0.00%	0%
-10	5.0%	12%	4%	1.59%	12%
-20	2.5%	27%	11%	3.18%	27%
-30	1.3%	45%	19%	1.59%	45%

210 Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.



En las tablas 1,2,3,4 y 5 se presentan de manera individual los resultados del análisis de sensibilidad realizados para la conductividad hidráulica (K), porosidad (θ), densidad aparente (Bd), gradiente hidráulico (i) y coeficiente de partición (Kd) respectivamente. En las figuras 1 a 10 se presentan las gráficas de los tiempos en alcanzar $C/C_0 = 0.5$ en función

del cambio de los parámetros del modelo con su respectiva gráfica de error respecto al valor original. En la tabla 6 se presenta el cuadro resumen de los porcentajes de error obtenidos para cada cambio en los parámetros respecto a los valores originalmente asumidos, en la figura 11 se presenta la gráfica de los datos de la tabla 6 en la que se posibilita visualizar la sensibilidad relativa (en porcentaje de error) de cada parámetro respecto a los demás; en la figura 12 se presentan los datos normalizados de la tabla 6.

De la figura 11 se obtiene que el modelo es significativamente sensible a los cambios de conductividad hidráulica (K) y gradiente hidráulico (i), alcanzando ambos un error del 45% entre el valor original y el valor correspondiente al -30%, y del 21% para el valor correspondiente a + 30% respectivamente; este fenómeno es de especial cuidado debido no solo a sensibilidad que ambos parámetros generan al modelo, sino que también, en campo, ambos parámetros presentan cambios significativos en el área de estudio, de acuerdo con [5], a partir de pruebas de bombeo realizadas por la CVC, se encontró que la conductividad hidráulica (K) presenta variaciones entre 5 – 55 m/día, siendo menores en el costado Oeste del SDFR Navarro, aumentado a medida que el acuífero se acerca al río Cauca en el costado Este. El gradiente hidráulico, presenta valores de 4×10^{-3} m/m en el sector Oeste del SDFR Navarro, y de 7×10^{-4} m/m en cercanías del río Cauca, una diferencia de un orden de magnitud. Los dos anteriores parámetros presentan un importante efecto en el modelo dado que, al aumentar sus magnitudes, aumenta la velocidad de flujo y por ende la velocidad de transporte de contaminantes. En un nivel medio alto de sensibilidad se encuentra la porosidad, alcanzado un porcentaje de error del 27% para una variación de +30% del valor original, y del 19% para -30%, este parámetro es de significativa relevancia en el modelo de transporte debido a que determina la velocidad de flujo y la capacidad de retención de material disuelto y particulado, en función del tamaño de las partículas; a mayor porosidad mayores velocidades de flujo y menor capacidad de retención; a menor porosidad, menores velocidades de flujo y mayor capacidad de retención de contaminantes. Con menor sensibilidad aparece el coeficiente de partición (Kd) con un valor máximo de error de 13.4 % y un valor mínimo de 1.3%; para que se manifieste un valor significativo en la sensibilidad de este parámetro, se tendrían que plantear variaciones de un orden de magnitud. La densidad aparente (Bd) presenta un valor máximo de 4.8% y un valor mínimo de 1.6 % para variaciones de +30% y -30% respectivamente, convirtiéndose en el parámetro que menor sensibilidad genera en el modelo.

Tabla 8. Cuadro resumen de los valores obtenidos en la variación de los parámetros usados para el análisis de sensibilidad

Parámetro			Reducción D3 -		Reducción D2-		Reducción D1 -		CONDICIONES ORIGINALES DE LA MODELACION		Incremento D1 +		Incremento D2 +		Incremento D3 +	
	Parámetro	Unidades	-30%	Tiempo en Alcanzar C/Co=0.5	-20%	Tiempo en Alcanzar C/Co=0.5	-10%	Tiempo en Alcanzar C/Co=0.5	Valor Inicial	Tiempo en Alcanzar C/Co=0.5	10%	Tiempo en Alcanzar C/Co=0.5	20%	Tiempo en Alcanzar C/Co=0.5	30%	Tiempo en Alcanzar C/Co=0.5
Conductividad Hidráulica	K	(pie/día)	34.44	48	39.36	42	44.28	37	49.2	31.4	54.12	30	59.04	28	63.96	26
Porosidad	n	decimal	0.175	25.4	0.20	28	0.225	30.3	0.25	31.4	0.275	35.2	0.3	37.6	0.325	40
Densidad Aparente	p	(gr/cm3)	0.84	29.9	0.96	30.4	1.08	30.9	1.2	31.4	1.32	31.9	1.44	32.4	1.56	32.9
Gradiente Hidráulico	d	(pie/pie)	0.00189	48	0.00216	42	0.00243	37	0.0027	31.4	0.00297	30	0.00324	28	0.00351	26
Coficiente de Partición Kd del Plomo (Pb) en Arcilla	Kd	mL/g	0.037	31	0.042	32.20	0.048	32.960	0.053	31.4	0.058	34.2	0.064	34	0.069	35.6

214 Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.

F. Anexo: Cuadro resumen parámetros cinéticas e isothermas

Autor	Artículo	Adsorbente	Metales	Concentración inicial de metales	Tiempo de contacto	pH	T °C	Velocidad de agitación	Cantidad de adsorbente	Cantidad de adsorbato	Tipo de solución	Año
Sánchez-Martin M J, Sánchez-Camazano J	Adsorption and Mobility of Cadmium in Natural, Uncultivated Soils	Suelos no cultivados	Cd	50, 100, 200, 500, 1000, y 5000 µg/L	24h	-	20°C	-	0.5 g	20 mL	Sal	1993
Echeverría J C, Morera M T, Mazkiarán C, Garrido J J	Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments	Suelo	Cd, Cu, Ni, Pb y Zn	Entre 0.05 y 0.30 mM	3-36h	-	25°C	3 Hz	0.1g	25mL	Sales	1998
Gray C W, McLaren A H, Roberts H C, Condon L M	Solubility, sorption and desorption of native and added cadmium in relation to properties of soils in New Zeland	Suelos de Nueva Zelanda	Cd	Entre 0.01 y 0.05 mg/L	24h	-	20°C	-	0.5 g	20 mL	Sal	1999
Ferreira Fontes M P, Teixeira de Matos A, Marciano da Costa L, Lima Neves J C	Competitive Adsorption of Zinc, Cadmium, Copper, and Lead in Three Highly Weathered Brazilian Soils	Suelo de Brasil	Zn, Cd, Cu, y Pb	700 mg L ⁻¹ de Zn, 20 mg L ⁻¹ de Cd, 200 mg L ⁻¹ de Cu, y 300 mg L ⁻¹ de Pb	1 h y 8 h	-	-	-	2.5 g	20 mL	Sal	2000
Gomes P, Fontes M P F, Da Silva A G, Mendonça E D, Nett A R	Selectivity Sequence and Competitive Adsorption of Heavy Metals by Brazilian Soils	Suelos de Brasil	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn	0, 5, 15, 25, 35, y 50 mg L ⁻¹	1 h	-	25°C	-	1 g	20 mL	Sal	2001
Serrano S, Garrido F, Campbell C G, García M T	Competitive sorption of cadmium and lead in acid soils of Central Spain	Suelo de España	Cd y Pb	Para Pb 0.02-1.85mM y para Cd 0.04-1.78 nM	1, 5, 15, 30, 60, 180, 300, 900	-	25°C	-	10g	15 mL	Sal	2004

216 Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.

Autor	Artículo	Adsorbente	Metales	Concentración inicial de metales	Tiempo de contacto	pH	T °C	Velocidad de agitación	Cantidad de adsorbente	Cantidad de adsorbato	Tipo de solución	Año
					y 1440 min							
Karak T, Kumar Das D, Kumar Singh U, Debtanu M	Influence of pH on Soil Charge Characteristics and Cadmium Sorption in Some Noncontaminated Soils of Indian Subtropics	Suelos subtropicos	Cd	25, 50, y 100 μM	24 h	4-11.5	25°C	-	1.5 g	29 mL	Sal	2005
Vega F A, Covelo E F, Andrade M L	Competitive sorption and desorption of heavy metals in mine soils: Influence of mine soil characteristics	Suelosde mina	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, y Zn	Entre 5 y 400 mg L^{-1}	24h	4.5	25°C	3829 rpm	12g	200mL	Sales	2006
Lu S G, Xu Q F	Competitive adsorption of Cd, Cu, Pb and Zn by different soils of Eastern China	Suelos del Este de China	Cd, Cu, Pb y Zn	0.05, 0.1, 0.2, 0.4 y 0.6 mmol L^{-1}	4-6h	-	25°C	-	1 g	20mL	Sal	2008
Vidal M, Santos M J, Abrão T, Rodríguez J, Rigol A	Modeling competitive metal sorption in a mineral soil	Suelo arcilloso	Cd, Zn, Cu, and Pb	0.1, 0.2, 0.6, 1, 2, y 10 meq L^{-1}	5h para Cu, Pb y Cd // 24 h para Zn	5.5	25°C	30 rpm	1.5 g	30 mL	Sales	2009
Esfandbod M, Forghani A, Adhami E,	Cadmium adsorption behavior of some	Suelos de Irán	Cd	Entre 5 y 500 mg L^{-1}	24h	-	25°C	-	2 g	40mL	Sal	2010

Autor	Artículo	Adsorbente	Metales	Concentración inicial de metales	Tiempo de contacto	pH	T °C	Velocidad de agitación	Cantidad de adsorbente	Cantidad de adsorbato	Tipo de solución	Año
Rezaei Rashti M	soils from northern of Iran											
Safarri Sinegani A A, Mirahamdi Araki H	The effects of soil properties and temperature on the adsorption isotherms of lead on some temperate and semiarid surface soils of Iran	Suelo de Irán	Pb	2, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 70, 125, and 150 mg L ⁻¹	24h	-	15, 27, y 37°C	-	1 g	30 mL	Sal	2010
Cerqueira B, Covelo E F, Andrade M L, Vega F A	Retention and Mobility of Copper and Lead in Soils as Influenced by Soil Horizon Properties	Suelo	Cu y Pb	0.01, 0.03, 0.05, 0.08, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1, 2 y 3 mmol L ⁻¹	24 h		25°C	-	6 g	100 mL	Sal	2011
Pokrovskya O S, Probst A, Leviel E, Liao B	Interactions between cadmium and lead with acidic soils: Experimental evidence of similar adsorption patterns for a wide range of metal concentrations and the implications of metal migration	Suelos ácidos	Cd y Pb	10 ⁻⁹ a 10 ⁻⁴ M	2-4 semanas	-	2.8	-	1 g	125 mL	Sal	2012

218 Influencia de las Propiedades Hidrogeológicas y Químicas del Acuífero que Subyace El Relleno Sanitario Navarro de la Ciudad de Santiago de Cali, en la Movilidad de Metales Pesados.

Autor	Artículo	Adsorbente	Metales	Concentración inicial de metales	Tiempo de contacto	pH	T °C	Velocidad de agitación	Cantidad de adsorbente	Cantidad de adsorbato	Tipo de solución	Año
Cuevass R A, Hidalgo A R, Cortés C, Cortés R	Thermodynamic, Kinetic, and Equilibrium Parameters for the Removal of Lead and Cadmium from Aqueous Solutions with Calcium Alginate Beads	Perlas de alginato de calcio	Cd y Pb	Entre 0.001N y 0.5N	5-180min	3-9	25, 35, y 50°C	-	0.5g	5mL	Sales	2014
Karak T, Kumar R, Das D K, Borua R K, Sonar I	Thermodynamics of Cadmium Sorption on Different Soils of West Bengal, India	Suelo de la India	Cd	5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60, 75, and 100 mg Cd L ⁻¹	25 h	-	25, 35, y 45°C	-	2 g	20mL	Sal	2014
Al-Senani G M, Al-Fawzan F	Adsorption study of heavy metal ions from aqueous solution by nanoparticle of wild herbs	Hierbas silvestres	Co, Cd y Li	Entre 10 y 500 mg/L.	16 h	3-12	Desde 25 hasta 60°C	120 rpm	Entre 0.1 y 2 g	100mL	Sales	2018
Abdelwaheb M, Jebali K, Dhaouadi H, Dridi-Dhaouadi S	Adsorption of nitrate, phosphate, nickel and lead on soils: Risk of groundwater contamination	Suelos arenosos y arcillosos	NO ₃ , PO ₄ , Ni y Pb	0 a 1000 mg/L (9.66 meq/L), 0–100 mg/L (3.38 meq/L), 0–200 mg/L (2.10 meq/L) and 0–500 mg/L (24.18 meq/L) para plomo, niquel, nitrato y fosfato, respectivamente	24h	7-7.8	19°C	200 rpm	2 g	20mL	Sal	2019

Autor	Artículo	Adsorbente	Metales	Concentración inicial de metales	Tiempo de contacto	pH	T °C	Velocidad de agitación	Cantidad de adsorbente	Cantidad de adsorbato	Tipo de solución	Año
Campillo C, Conde M, Arias M, Fernández D, Alonso F	Specific Adsorption of Heavy Metals in Soils: Individual and Competitive Experiments	Suelos orgánicos y arcillosos	Cu, Zn, Ni, Pb y Cr	0, 6.25, 12.5, 25, 50, 75, 100 y 200 mg L ⁻¹	24h	-	-	-	1g	10mL	Sales	2020