



01177
16
29

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

**FACULTAD DE INGENIERIA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**TRANSPORTE DIFUSIVO DE LOS METALES PESADOS
CADMIO Y PLOMO EN ARCILLAS DEL
VALLE DE MEXICO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERIA (AMBIENTAL)

P R E S E N T A

I.Q. JAVIER PARAMO VARGAS



ASESOR: M. en I. ROSARIO ITURBE ARGÜELLES

MEXICO, D.F.

1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

* A la Coordinación de Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería de la UNAM, en donde se realizó este trabajo.

* A las personas bajo cuya dirección y apoyo se realizó la tesis:

M. en I. Rosario Iturbe Argüelles

M. en I. José Luis Martínez Palacios

* A las personas que colaboraron en la realización de la tesis:

M. en C. Laura Cabrera Castillo

I. M. Carlos R. Flores Torres

* Al M. en I. Enrique Santoyo V., Director General de TGC, Geotecnia S.A. de C.V., por las muestras e información del suelo proporcionadas; así como el apoyo brindado por el personal a su cargo para montar la arcilla en los anillos para las pruebas de difusión.

* A mis maestros, por sus enseñanzas y a los sinodales, por sus observaciones al trabajo.

A todos ellos agradezco su esfuerzo, gracias a lo cual esta tesis ha sido posible.

DEDICATORIA

* A Dios por permitirme alcanzar una meta más en mi vida.

* A mis padres:

Martín Páramo Delgado

Martha Vargas Limas

A mis hermanos, sobrinos, tíos, tías y abuelitos; y de modo especial a Reyna.

* A mis amigos de la licenciatura y de la maestría.

INDICE

	<u>pag.</u>
LISTADO DE TABLAS	i
LISTADO DE FIGURAS	iii
NOMENCLATURA	v
RESUMEN	vii
CAPITULO I	
INTRODUCCION	1
I.1 ANTECEDENTES	1
I.1.1 IMPORTANCIA DEL AGUA SUBTERRANEA EN MEXICO	1
I.1.2 CONTAMINACION DEL AGUA	2
I.1.3 GENERACION DE RESIDUOS DE LA CIUDAD DE MEXICO	3
I.1.4 PROBLEMATICA DE BORDO PONIENTE	5
I.2 OBJETIVOS	6
I.3 METODOLOGIA	7
CAPITULO II	
METALES PESADOS	8
II.1 DEFINICION	8
II.2 CARACTERISTICAS	8
II.3 IMPORTANCIA AMBIENTAL	9
II.4 NORMATIVIDAD	10
II.5 FUENTES CONTAMINANTES	11
II.6 EFECTOS EN LA SALUD	13
II.6.1 CADMIO	14
II.6.2 PLOMO	15
CAPITULO III	
TRANSPORTE DE CONTAMINANTES	17
III.1 GENERALIDADES	17
III.2 PROCESOS ABIOTICOS	17
III.2.1 INTERCAMBIO IONICO	18
III.2.2 OXIDACION/REDUCCION	19
III.2.3 PRECIPITACION/DISOLUCION	20
III.2.4 HIDROLISIS	21
III.2.5 SORCION/DESORCION	23
III.2.6 ADSORCION DE METALES PESADOS EN SUELOS ARCILLOSOS Y FACTORES PRINCIPALES QUE LA AFECTAN	26
III.2.6.1 CONTENIDO ORGANICO DEL SUELO	29
III.2.6.2 PRESENCIA DE OTRAS ESPECIES CATIONICAS Y ANIONICAS	29
III.2.6.3 EL pH	32

	<u>pag.</u>
III.3 MECANISMOS DE TRANSPORTE EN SUELOS ARCILLOSOS	33
III.3.1 ADVECCION	34
III.3.2 DIFUSION	35
III.3.3 DISPERSION	36
III.3.4 TRANSPORTE UNIDIMENSIONAL	37
III.4 TRANSPORTE DE METALES PESADOS EN SUELOS ARCILLOSOS	39
 CAPITULO IV	
CELDA DE DIFUSION	42
IV.1 CARACTERISTICAS DE LA CELDA UTILIZADA	42
IV.1.1 DIMENSIONES	42
IV.1.2 SISTEMA DE AGITACION	43
IV.1.3 ANILLO METALICO	43
IV.1.4 MECANISMO DE MOVIMIENTO DEL EMBOLO	43
IV.2 REACTIVOS EMPLEADOS	45
IV.3 DESCRIPCION DEL SUELO USADO	45
 CAPITULO V	
PRUEBAS DE ADSORCION Y PRECIPITACION REALIZADAS	48
V.1 ADSORCION	48
V.1.1 PREPARACION DEL SUELO	48
V.1.2 ISOTERMAS DE ADSORCION	48
V.1.2.1 CADMIO	49
V.1.2.2 PLOMO	49
V.1.3 EXPERIMENTOS CON SUELO HUMEDO	49
V.2 PRECIPITACION	50
 CAPITULO VI	
CONDICIONES EXPERIMENTALES	52
VI.1 DISEÑO DE LAS PRUEBAS	52
VI.2 PRUEBAS PREVIAS	53
VI.3 LABRADO DE MUESTRAS DE SUELO	54
VI.4 MONTAJE DE LAS CELDAS	56
VI.5 CONDICIONES DE OPERACION DE LAS CELDAS	57
VI.6 ANALISIS DE LOS MATERIALES UTILIZADOS	57
VI.7 MUESTREO DE LAS CELDAS	59
VI.8 CONSERVACION Y ANALISIS DE MUESTRAS	60
 CAPITULO VII	
RESULTADOS	62
VII.1 ISOTERMAS DE ADSORCION OBTENIDAS	62
VII.2 PRUEBAS DE ADSORCION CON SUELO HUMEDO	67
VII.3 PRUEBAS DE PRECIPITACION	72
VII.4 PRUEBAS DE DIFUSION	77

	<u>pag.</u>
CAPITULO VIII	
DETERMINACION DE LOS COEFICIENTES	84
VIII.1 PROGRAMA POLLUTEv6	84
VIII.2 DETERMINACION DE LOS COEFICIENTES DE DIFUSION Y DISTRIBUCION	86
VIII.3 SIMULACION DE LA DISTRIBUCION DEL CADMIO	91
CAPITULO IX	
DISCUSION, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	95
IX.1 DISCUSION FINAL DE RESULTADOS	95
IX.2 CONCLUSIONES	100
IX.3 RECOMENDACIONES	102
REFERENCIAS	103
BIBLIOGRAFIA CONSULTADA	108
ANEXO	

LISTADO DE TABLAS

<u>Núm.</u>	<u>Título</u>	<u>Pág.</u>
1.1	Composición porcentual de residuos en la Ciudad de México	4
2.1	Límites máximos permisibles en agua potable para Cd y Pb	11
2.2	Fuentes domésticas de metales pesados	12
2.3	Industrias generadoras de metales pesados	12
3.1	Características de minerales arcillosos	19
3.2	Selectividad de adsorción de metales pesados en diferentes suelos	33
3.3	Coefficientes de difusión iónica en agua a 25 °C	40
4.1	Características químicas del suelo	47
6.1	Combinaciones de las pruebas experimentales	52
6.2	Tipo de suelo para cada celda de difusión	56
6.3	Condiciones de las celdas de difusión	58
7.1	Datos de las isotermas de cadmio	63
7.2	Resultados de la correlación no-lineal de Freundlich para los datos de las pruebas de isotermas de cadmio	63
7.3	Datos de la isoterma de plomo: relación de 2 g suelo/20 ml solución	65
7.4	Resultados de experimentos con suelo húmedo para cadmio	69
7.5	Resultados de experimentos con suelo húmedo para plomo	70
7.6	Resultados de pruebas de precipitación para cadmio	74
7.7	Resultados de pruebas de precipitación para plomo	75
7.8	Resultados de pruebas de difusión para cadmio	78
7.9	Resultados de pruebas de difusión para plomo	81
7.10	Datos finales de las pruebas de difusión	82
7.11	Concentraciones de sodio al inicio y fin de las pruebas de difusión para las celdas con cadmio	83
8.1	Datos para alimentar el programa POLLUTEV6 en el caso de las celdas de difusión de cadmio	87
8.2	Coefficientes de difusión y distribución estimados para las celdas de cadmio	88

<u>Núm.</u>	<u>Título</u>	<u>Pág.</u>
8.3	Concentraciones características reportadas de cadmio y plomo en lixiviados de rellenos sanitarios	92
9.1	Concentraciones iniciales en celdas de cadmio	97

LISTADO DE FIGURAS

<u>Núm.</u>	<u>Título</u>	<u>Pág.</u>
1.1	Etapas del transporte de contaminantes en Agua Subterránea	3
2.1	Efectos del incremento de la concentración de metales en la biomasa para: a) un elemento no esencial como cadmio, y b) un elemento esencial como cobre	13
3.1	Solubilidad de hidróxidos y sulfuros de algunos metales	22
3.2	Representación general de una isoterma lineal	27
3.3	Representación general de una isoterma de Freundlich	27
3.4	Representación general de una isoterma de Langmuir	27
3.5	Esquema de transformaciones iónicas en el sistema suelo-agua donde: CPX = formación de complejos, PCX = precipitación, DIS = disolución, ROX = reacciones de óxido-reducción, ADS = adsorción y DES = desorción	28
3.6	Adsorción de cadmio por la kaolinita de una solución pura y de un lixiviado	30
3.7	Adsorción de cadmio por la kaolinita de soluciones con concentraciones: 0.0282 M ClO_4^- y 0.0282 M Cl^-	31
4.1	Dimensiones y características principales de la celda de difusión construída	44
4.2	Ubicación del lugar de muestreo de suelo	46
6.1	Representación del mecanismo de labrado de las muestras de suelo	55
7.1	Isotermas no lineales de cadmio para las relaciones: a) 1 g suelo/20 ml solución, b) 2 g suelo/20 ml solución y c) 4 g suelo/20 ml solución	64
7.2	Isoterma lineal de plomo para una relación de 2 g suelo/20 ml solución	66
7.3	Adsorción con suelo húmedo y tiempo creciente: (a) cadmio y (b) plomo	71
7.4	Curvas experimentales de precipitación a diferentes condiciones de pH y salinidad para: a) cadmio y b) plomo	76

<u>Núm.</u>	<u>Título</u>	<u>Pág.</u>
8.1	Esquema general de la celda de difusión	85
8.2	Curva experimental y ajustada para la celda No. 2	89
8.3	Curva experimental y ajustada para la celda No. 3	89
8.4	Curva experimental y ajustada para la celda No. 4	90
8.5	Curva experimental y ajustada para la celda No. 5	90
8.6	Avance predecido del cadmio para dos concentraciones iniciales constantes, usando los parámetros determinados experimentalmente para la celda No. 2	93
8.7	Avance predecido del cadmio para dos concentraciones iniciales constantes, usando los parámetros determinados experimentalmente para la celda No. 3	93
8.8	Avance predecido del cadmio para dos concentraciones iniciales constantes, usando los parámetros determinados experimentalmente para la celda No. 4	94
8.9	Avance predecido del cadmio para dos concentraciones iniciales constantes, usando los parámetros determinados experimentalmente para la celda No. 5	94

NOMENCLATURA

A	Area de la sección transversal de la fuente contaminante, perpendicular al flujo de agua, [L ²].
S _m	Masa de soluto necesaria para saturar una unidad de masa de suelo, [M/M].
C	Concentración de soluto en la fase líquida, [M/L ³].
C _e	Concentración de equilibrio de la fase líquida, [M/L ³].
C _o	Concentración inicial de la solución almacenada contaminante, [M/L ³].
C(t)	Concentración de la solución almacenada contaminante a un tiempo t, [M/L ³].
C''(t)	Concentración de la solución colectora al tiempo t, [M/L ³].
C'(Z,t)	Concentración del suelo a la profundidad Z y tiempo t, [M/L ³].
CIC	Capacidad de intercambio catiónico, [meq/100 g].
D	Coefficiente de dispersión hidrodinámica, [L ² /t].
D _e	Coefficiente de difusión efectiva, [L ² /t].
D _{md}	Coefficiente de dispersión mecánica, [L ² /t].
D _r	Coefficiente reactivo de difusión, [L ² /t].
(e ⁻)	Actividad de los electrones libres.
f	Flux del contaminante, [M/L ² t].
H _b	Espesor del acuífero, parte inferior de la celda de difusión, [L].
H _r	Altura de referencia de la parte superior de la celda de difusión, [L].
K _d	Coefficiente de distribución, [L ³ /M].
K _{des}	Constante de velocidad de desorción de primer orden, [1/t].
K _{fr}	Coefficiente de distribución de Freundlich, [(L ³ /M) ⁿ].
b	Constante de Langmuir, [L ³ /M].
K _{ps}	Producto de solubilidad.
K _s	Constante de velocidad de adsorción de primer orden, [1/t].

m_a	Masa de contaminante transportada por un mecanismo advectivo, [M].
m_d	Masa de contaminante transportada por difusión, [M].
N	Coefficiente exponencial de Freundlich.
pE	Potencial redox.
q	Masa de soluto adsorbido por unidad de masa de suelo, [M/M].
t	Tiempo, [t].
V	Volumen, [L ³].
v	Velocidad del agua subterránea (velocidad de filtración), [L/t].
v_a	Velocidad de Darcy = ηv , [L/t].
v_z	Velocidad de avance del agua a la profundidad Z, [L/t].
Z	Profundidad, [L].
α	Dispersividad, [L].
η	Porosidad [adimensional].
λ	Velocidad de decaimiento de las especies, [1/t].
ρ_a	Densidad aparente del suelo a la profundidad Z, [M/L ³].
ρ_s	Densidad real del suelo seco, [M/L ³].
$\delta C/\delta t$	Variación respecto al tiempo de la concentración de soluto en solución, [M/L ³ t].
$\delta C/\delta Z$	Gradiente de concentración, [M/L ⁴].
$\delta q/\delta t$	Variación respecto al tiempo de la masa de soluto adsorbida por unidad de masa de suelo, [M/Mt].

RESUMEN

Este trabajo surge motivado por los resultados de un estudio realizado en la zona de Bordo Poniente en el ex-lago de Texcoco, en que se detectaron metales pesados a diferentes profundidades. Ante los bajos gradientes hidráulicos existentes en el lugar, se decidió evaluar la importancia del mecanismo difusivo en el transporte de los metales pesados cadmio y plomo, y su relación con la salinidad (característica importante del subsuelo del lugar). El trabajo consistió en el análisis en laboratorio de la difusión de dos contaminantes de gran interés por su alta toxicidad, los metales pesados cadmio y plomo, usando muestras de arcilla inalteradas características del subsuelo del Valle de México (seleccionadas en base a su experiencia por el proveedor del suelo). Como parte del estudio se diseñó y construyó un aparato experimental para medir la difusión a través de una muestra de suelo arcilloso de 3 cm de espesor. Se construyeron 6 celdas experimentales para cada metal, con tres secciones básicas, una superior para la solución con el metal pesado, una intermedia para la muestra de suelo y una inferior para la solución colectora con cierta concentración salina (NaCl). En cada caso, en cinco de las celdas se colocó suelo y la otra sirvió de control. El diseño se hizo de modo que en el sistema sólo fuera posible el movimiento difusivo del metal desde la sección superior hacia la inferior a través del suelo, y el monitoreo del proceso se realizó determinando periódicamente la concentración de la parte inferior de cada celda. Estas pruebas de difusión se complementaron con otras de adsorción y precipitación, necesarias para entender mejor el proceso completo.

En las pruebas de difusión se trabajaron dos concentraciones para cada metal: 491.8 y 989.2 mg/l Cd^{2+} en el caso de cadmio, y en el caso de plomo 987.5 y 1 984 mg/l Pb^{2+} ; y tres salinidades distintas: 0 , 1 022 y 1 996 mg/l NaCl para cada elemento. La duración de las pruebas fue de 271.75 y 259.8 días para las celdas de cadmio y plomo respectivamente.

En el experimento se encontró que el plomo no se difundió a las condiciones manejadas, pues precipitó casi en su totalidad debido a la gran capacidad amortiguadora del suelo usado; mientras que el cadmio si experimentó este fenómeno de transporte. En el caso de este último elemento, se determinaron los coeficientes de adsorción y difusión de cada una de las celdas en que hubo movimiento del metal, usando el modelo matemático implementado en el programa POLLUTEV6. Para esto se analizaron los valores iniciales y finales de concentración en la sección superior, y las lecturas en la sección inferior de cada una de las celdas; y por un proceso de prueba y error se determinaron sus coeficientes K_d y D_e . Este par de valores se caracterizó por haber permitido lograr el mejor ajuste visual entre las curvas experimentales y las predecidas por el programa para cada celda. Así, se encontraron los coeficientes:

No. celda	K_d (cm ³ /g)	D_e (cm ² /d)	D_e (cm ² /d)
2	60	0.32	0.0167
3	1150	1.6	0.0046
4	174	0.8	0.0149
5	380	1.1	0.0095

Esto para tener coeficientes que representaran la importancia del transporte difusivo del cadmio y la influencia de las distintas variables que lo afectan. Se vió, de un análisis de resultados experimentales y de simulaciones de distribución del cadmio, que su transporte difusivo es muy lento (experimentalmente apenas a los 15.75 días se comenzaron a detectar niveles ligeramente mayores de 0.005 mg/l, norma para agua potable). Se encontró que era afectado por la concentración inicial del metal, adsorción, características del suelo y salinidad (como NaCl). Así, en forma general se estableció que la adsorción del cadmio aumentaba al incrementarse el gradiente de ión cloruro del medio; y la difusión a través del tipo de suelo empleado disminuye al aumentar la adsorción, es decir, al aumentar el gradiente de ión cloruro y sodio.

CAPITULO I

INTRODUCCION

I.1 ANTECEDENTES

I.1.1 IMPORTANCIA DEL AGUA SUBTERRANEA EN MEXICO

Los mantos freáticos constituyen en nuestro país una fuente importante de suministro de agua. Se estima que las necesidades totales son de 174 mil millones de m³/año y se calcula que la aportación de los acuíferos es de 28 mil millones de m³/año, lo que representa más del 16%. Cuando se considera sólo el consumo urbano de este líquido ese porcentaje aumenta hasta un 68.2% (1).

La capacidad de recarga de los acuíferos se ha estimado en 40 mil millones de m³/año, representando la extracción un 70% de este volumen. Existe entonces un balance positivo, que en el caso de México es sólo aparente, pues tanto la población como la actividad económica se distribuyen en razón inversa a la disponibilidad de agua. Estadísticamente se conoce que menos de una tercera parte del escurrimiento superficial ocurre en el 75% del territorio donde se concentran los mayores núcleos de población, las industrias y tierras de riego (1). Esta situación provoca un déficit regional considerable con la consecuente sobreexplotación de los mantos freáticos.

Una zona con problemas hidrológicos es el Valle de México, cuyo abastecimiento de agua actual se estima en 35 m³/s. De esta cantidad, prácticamente el 70% proviene de fuentes del subsuelo, aportando los pozos de la cuenca del Valle de México 3/4 partes de este volumen. Otras aportaciones importantes provienen del aprovechamiento de las aguas subterráneas de la cuenca del río Lerma, de manantiales y las aguas superficiales del río Cutzamala (2).

La recarga del acuífero en el D.F. se calcula en alrededor de 620 millones de m³/año. La extracción mediante pozos, es del orden de 1 085 millones de m³/año (3), lo cual implica una sobreexplotación anual de aproximadamente 465 millones de m³. Esto provoca el descenso de los niveles piezométricos y el consecuente hundimiento de la zona lacustre de la ciudad, debido a las características de su formación arcillosa extraordinariamente compresible de origen volcánico y con propiedades mecánicas muy variadas de un punto a otro (3). Esta última característica hace suponer que el déficit real es mayor que el estimado por el balance, pues la capacidad de conducción de los acuíferos es insuficiente para llevar el agua desde las zonas de recarga natural hasta los centros de explotación. Este problema de disponibilidad se agrava por la contaminación de acuíferos.

I.1.2 CONTAMINACION DEL AGUA

La contaminación del agua se define como la alteración de su calidad natural por la acción humana o causas naturales, que la hace total o parcialmente inadecuada para una aplicación particular. En el caso de las de origen subterráneo las causas se clasifican como (3):

- a) Naturales: influencia de lluvias, suelo y características del terreno geológico.
- b) Actividades humanas, que provocan la introducción de sustancias y/o microorganismos inadecuados.
- c) Una combinación de las dos anteriores.

Un esquema general de la afectación de la calidad de los mantos freáticos se muestra en la fig. 1.1 (4). En ella puede verse como el transporte y comportamiento de un contaminante de una fuente a un sitio potencial de exposición humana, se puede dividir en:

- 1) Descarga de la sustancia en el suelo.
- 2) Movimiento y transformación a través de la zona no saturada.
- 3) Movimiento y transformación a través de la zona saturada.

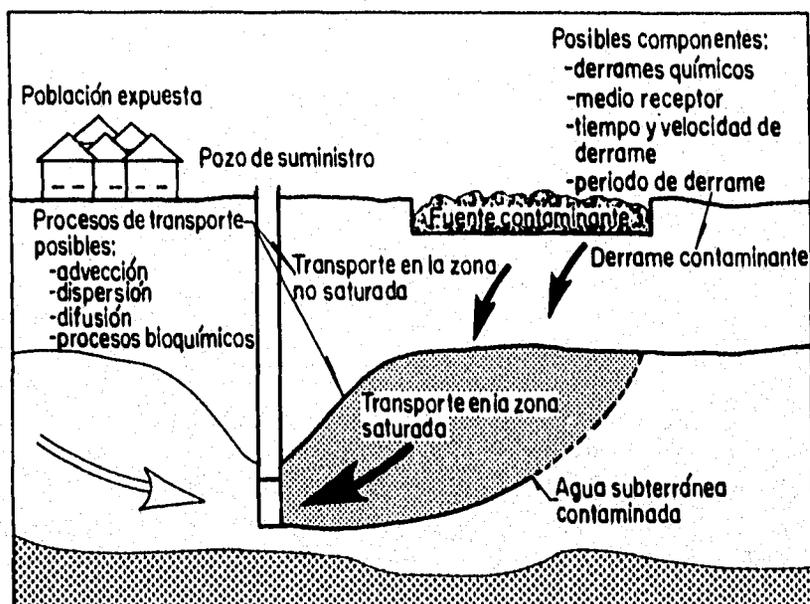


Figura 1.1 Etapas del transporte de contaminantes en Agua Subterránea (4).

Actualmente, al hablar de perturbación de la calidad del agua del subsuelo, se entiende que ésta es provocada por una combinación de causas naturales y antropogénicas. Tal es el caso de los rellenos sanitarios que hoy en día constituyen una fuente potencial contaminante muy importante por la magnitud de su uso pasado, su extenso uso actual y su esperado uso a futuro. El hombre participa generando y depositando desechos de características diversas en el suelo y la naturaleza lo hace con la lluvia, características propias del suelo y mantos freáticos locales, etc.

I.1.3 GENERACION DE RESIDUOS DE LA CIUDAD DE MEXICO

Esta es una ciudad que, por sus características, genera una impresionante cantidad de residuos (industriales, municipales, hospitalarios, etc.) estimada en cerca de 11 mil toneladas/día (2). La Tabla 1.1 muestra su composición porcentual.

Tabla 1.1 Composición porcentual de residuos en la Ciudad de México (2).

Tipo de residuo	Por ciento en peso
Cartón y papel	23.42
Metales	3.55
Vidrio	7.44
Textiles	1.22
Plásticos	10.91
Orgánicos	41.23
Otros (hule, pañal desechable, etc.)	12.23

Fuente: Dirección General de Servicios Urbanos, Departamento del Distrito Federal, 1994.

El porcentaje orgánico de esta producción total se calcula en 41.23%. Los desechos de origen domiciliario son la parte principal pues constituyen el 48.13% del volumen total, en tanto que los comercios, servicios, especiales y áreas públicas participan con el 51.87% restante (2).

En la ciudad de México la disposición final, en la actualidad, se sustenta fundamentalmente en la técnica de relleno sanitario, para lo cual hay dos sitios de confinamiento; uno ubicado al poniente y el otro al oriente de la ciudad, donde se dispone cerca del 90% del total generado. El más importante es el de Bordo Poniente, ubicado en la zona federal del ex-lago de Texcoco que recibe el 50% de los residuos que se producen en la Zona Metropolitana. En tanto que el de Santa Catarina, en el oriente de la Delegación Ixtapalapa, recibe el 40% restante (2). La operación del primero; sitio de interés de este trabajo, se ha desarrollado por etapas: la primera se extiende en un área aproximada de 50 ha, la segunda en cerca de 60 ha, la tercera en 120 ha, y la cuarta se contempló en alrededor de 400 ha (5).

I.1.4 PROBLEMATICA DE BORDO PONIENTE

En el diseño de la última etapa del relleno de Bordo Poniente, se requirió hacer varios estudios (geológicos, geotécnicos, de calidad del agua del subsuelo, de impacto ambiental, etc.) entre ellos uno del Instituto de Ingeniería de la UNAM (5), que evaluó el riesgo de contaminación del acuífero. Como parte del mismo se realizaron muestreos y caracterizaciones de lixiviados, suelo, aguas freáticas y aguas superficiales circundantes. Las evaluaciones de parámetros se hicieron desde la superficie hasta 40 metros de profundidad. Se trabajó hasta esta profundidad, para tener datos suficientes, ya que los sedimentos lacustres del lugar constan de un espesor de arcilla de 60 a 70 m, con capas intermedias de 5 a 10 m de material limo-arenoso, denominadas *capas duras*. Además presentan altas concentraciones de sales, principalmente cloruro de sodio y bicarbonato de sodio (5).

Los resultados de ese estudio (5), mostraron que las mayores concentraciones de compuestos orgánicos y metales se encuentran a una profundidad de 15 metros, correspondiente al estrato arenoso de mayor resistencia. Este comportamiento se debe a la mayor permeabilidad de esta capa, donde se concentran los contaminantes que hasta ahí han migrado, a través del estrato arcilloso pues tienen un fácil movimiento lateral y un limitado desplazamiento vertical ya que la parte inferior, similar a la superior, es también arcillosa y de baja permeabilidad. Esto implica un peligro potencial para la población, debido a que el sistema del ex-lago de Texcoco comprende mantos permeables independientes: dos superficiales ricos en salmuera y uno profundo, que contiene agua de buena calidad y que se supone es una extensión del acuífero principal del Valle de México, fuente de abastecimiento muy importante como ya se ha señalado.

En la zona los procesos de transporte podrían atribuirse a la condición fracturada de sus arcillas, pero los bajos gradientes hidráulicos medidos (≈ 0.00077) (5), llevan a pensar que el proceso advectivo puede no ser el de mayor importancia. La difusión surge entonces como el mecanismo de migración posiblemente de mayor peso. Esta es la motivación de este estudio; consistente en el análisis en laboratorio de la difusión de dos contaminantes de gran interés por su alta toxicidad, los metales pesados cadmio y plomo. En estos experimentos se buscó valorar el efecto de algunas variables, principalmente: la concentración del metal de interés y salinidad (consistente sólo en cloruro de sodio -NaCl-). Para ello se creó un proyecto del Instituto de Ingeniería de la UNAM (6), de cuya realización surge este trabajo.

I.2 OBJETIVOS

El objetivo general del presente trabajo es:

Estudiar el transporte difusivo de los metales pesados, plomo y cadmio, a través de suelos arcillosos característicos del Valle de México, bajo diferentes concentraciones de salinidad (como NaCl). Esto mediante pruebas de laboratorio con celdas de difusión.

Los objetivos específicos son:

- 1) Determinar los factores que afectan el proceso difusivo de los metales cadmio y plomo.
- 2) Evaluar la influencia de la salinidad (como cloruro de sodio) en el transporte difusivo.
- 3) Obtener el coeficiente de difusión y distribución de cada celda experimental.

I.3 METODOLOGIA

La metodología que se siguió en este trabajo fue la siguiente:

- 1.- Recopilación de información acerca de la problemática existente de contaminación del agua subterránea con metales pesados en la ciudad de México y características importantes de estos elementos.
- 2.- Investigación sobre el transporte de contaminantes en el subsuelo: principales mecanismos de transporte involucrados y factores que lo afectan.
- 3.- Investigación bibliográfica de pruebas similares de difusión de otros contaminantes en suelo.
- 4.- Diseño y construcción de las celdas experimentales.
- 5.- Desarrollo del experimento de difusión, comenzando con el montaje de las celdas, continuando con el monitoreo del mismo mediante la toma y análisis periódico de muestras de la parte inferior de cada celda.
- 6.- Realización de una serie de pruebas y análisis en forma paralela al desarrollo del experimento difusivo como: pruebas de adsorción del suelo estudiado, pruebas de precipitación de las soluciones usadas, y análisis de los materiales de construcción y reactivos empleados en el experimento.
- 7.- Terminación del experimento de difusión, desmontándose las columnas y haciendo análisis finales de las concentraciones de varias especies químicas de interés (metal Cd^{2+} y Pb^{2+} en cada caso y iones Na^+) en las secciones inferior y superior de cada celda.
- 8.- Determinación de los coeficientes de adsorción y difusión para cada una de las celdas en que hubo transporte del metal, mediante el uso del programa POLLUTEV6.
- 9.- Análisis de resultados, y elaboración de conclusiones y recomendaciones.

CAPITULO II

METALES PESADOS

II.1 DEFINICION

Hay dos formas importantes de definir a los metales pesados. La primera los describe como aquéllos que tienen una gravedad específica de aproximadamente 5 g/cm^3 o más; abarcando los metales de transición y algunos del grupo IIA. La segunda, más general, se asocia con la toxicidad y abarca incluso elementos más ligeros como el aluminio y berilio; y metaloides como arsénico, selenio y antimonio (7). Esta última es la de mayor uso.

II.2 CARACTERISTICAS

Este grupo de elementos no tiene un conjunto de propiedades definidas que los caracterice, presentan más bien tendencias de comportamiento importantes; y abarcan subgrupos químicamente parecidos (8). Entre dichas tendencias se tienen (8):

- A pH ácido (≤ 4.5), se hallan normalmente en forma soluble; y a pH básico (> 4.5), precipitan.
- Se favorece el enlace covalente a partir de su forma M^{2+} , con diferentes ligandos, originando gran variedad de compuestos, entre los cuales se cuentan especies acomplejadas neutras o cargadas eléctricamente.
- La mayoría experimenta una gran afinidad por el azufre, enlazándose con este elemento en los sitios activos de las enzimas e inhibiendo su función.
- Suelen enlazarse químicamente con los grupos funcionales, carboxílico ($-\text{COOH}$) y amino ($-\text{NH}_2$) de las proteínas.
- Su distribución en el suelo es afectada por el pH, el potencial redox, la textura y composición del mineral (contenido de arcillas y óxidos de Fe y Mn), capacidad de

intercambio catiónico del suelo, cantidad y tipo de compuestos orgánicos presentes en el medio, humedad, temperatura, y actividad microbiana existente.

En cuanto a subgrupos con propiedades similares, se tiene principalmente a los metales de transición, caracterizados por (9):

- Presentar dureza, resistencia, altos puntos de fusión y ebullición; y poder conducir el calor y la electricidad.
- Formar aleaciones con uno o varios elementos metálicos.
- Ser suficientemente electropositivos para disolverse en ácidos minerales.
- Tener, con pocas excepciones, valencias variables que les permiten formar una gran cantidad de compuestos.

II.3 IMPORTANCIA AMBIENTAL

En México tradicionalmente los desechos municipales e industriales se han dispuesto en lugares conocidos como "basureros" o "tiraderos" sin ningún control. Ahí, el agua de lluvia o proveniente de corrientes superficiales, al entrar en contacto con los materiales presentes, se combina con los líquidos expulsados por éstos (debido a procesos de consolidación de materiales), y puede extraer también sustancias solubles; formando ésta corriente líquida lo que se conoce como lixiviado. Este es el medio de desplazamiento por el que los contaminantes pueden afectar áreas de suelo circundantes y acuíferos próximos.

Actualmente la gran preocupación social existente por la calidad del aire y agua ha derivado en un gran interés por la disposición correcta de residuos en suelo que busca minimizar y controlar el efecto de los contaminantes contenidos, particularmente de aquéllos que pueden afectar al hombre al contaminar productos agrícolas, o el agua subterránea, como los metales pesados. Estos provienen de diferentes productos industriales, y otros que se aplican al suelo en actividades agrícolas, como son pesticidas y fertilizantes. Los

más importantes por su efecto contaminante a los acuíferos y riesgo de ser asimilados por las plantas son: Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn.

La presencia de estos metales en agua potable debe ser regulada debido a su efecto nocivo a la salud. Algunos como Cu, Fe, Mn y Zn, presentes en pequeñas cantidades afectan estéticamente la calidad del agua, dándole color y/u olor desagradables. Su riesgo a la salud se relaciona con sus límites máximos permisibles.

La existencia de un gran número y diversidad de fuentes contaminantes de estos elementos hace necesario poder predecir cuantitativamente su movimiento a través del suelo, abarcando los diferentes factores químicos, físicos y biológicos que los determinan. Esto, con el fin de poder tomar medidas adecuadas de control.

II.4 NORMATIVIDAD

Al hablar de agua es común referirse al término *calidad del agua*, que se determina por una serie de características físicas, químicas y bacteriológicas.

Cada una de las aplicaciones del agua requiere un grado distinto de calidad, caracterizado por ciertos valores límites relativos a las propiedades ya mencionadas.

En México, dentro del marco de acciones y medidas que buscan prevenir y controlar la contaminación del agua, se han establecido diversos mecanismos jurídicos que conforman el marco legal. Actualmente se encuentran en vigor, la Ley de Aguas Nacionales, la Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente, los reglamentos respectivos y las Normas Oficiales Mexicanas. Son estas últimas quienes contienen valores concretos, y representan la concentración máxima permisible de una sustancia más allá de la cual, su calidad disminuye y puede provocar un rechazo por parte

del consumidor. Cantidades mayores de sustancias a tolerar pueden poner en peligro la salud. Un ejemplo de normas se muestra en la tabla (2.1) para los metales pesados utilizados en este trabajo.

Tabla 2.1 Límites máximos permisibles en agua potable para Cd y Pb (10).

Parámetro	Concentración (mg/l)
Cadmio	0.005
Plomo	0.025

Fuente: Norma Oficial Mexicana, NOM-127-SSA1-1996.

II.5 FUENTES CONTAMINANTES

Para los metales pesados hay dos grandes grupos de fuentes contaminantes: las derivadas de actividades humanas y las de origen natural. Dentro de las primeras, llamadas antropogénicas, se considera principalmente a los residuos municipales e industriales. Las segundas comprenden básicamente el desprendimiento de iones a partir de los suelos y rocas por causas geológicas, o por la actividad geomicrobiana y la deposición de partículas provenientes de la atmósfera.

Como desechos municipales se consideran los provenientes de zonas habitacionales, servicios públicos, áreas públicas e industrias de servicio urbanas (p.e. restaurantes y lavados de autos). Los metales pesados se hallan presentes en gran cantidad de productos (ver tabla 2.2). Sus concentraciones varían en intervalos de 0 a 100 ppm (11).

Los residuos industriales se derivan de actividades de transformación diversas (ver tabla 2.3). Son muy importantes por la amplia gama de usos directos e indirectos de estos elementos en sus procesos. Las cantidades en que están presentes dependen del tipo de industria; por ejemplo, los de origen minero y lodos de desecho

TABLA 2.2 FUENTES DOMESTICAS DE METALES PESADOS (7)

TIPO DE PRODUCTOS / METAL	Al	Sb	As	Be	Bi	Cd	Cr	Co	Cu	Fe	Pb	Mn	Hg	Mo	Ni	Se	Ag	Sn	Ti	Zn
Automotrices	X		X	X			X	X		X	X			X					X	X
Breas	X			X			X	X		X	X								X	X
De limpieza	X					X			X	X									X	X
Cosméticos	X			X	X	X		X	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X
Desinfectantes													X							
Extintores	X					X			X											X
Combustibles				X					X		X									
Pesticidas	X		X			X	X		X	X	X	X	X	X						X
Tintas	X								X										X	X
Lubricantes				X			X				X			X						X
Medicinas	X	X	X		X			X	X	X										X
Aceites				X					X		X									X
Pomadas	X				X			X	X				X							X
Pinturas	X		X	X			X	X		X	X	X	X						X	X
Fotografías	X						X			X	X		X				X	X		
Pigmentos	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X		X	X	X
Ceras	X			X					X								X		X	X
Preservativos									X	X										X
Supositorios					X															X
Tratamiento de agua	X								X	X		X								X

TABLA 2.3 INDUSTRIAS GENERADORAS DE METALES PESADOS (7)

TIPO DE INDUSTRIA / METAL	Al	Sb	As	Bi	Cd	Cr	Co	Cu	Fe	Pb	Mn	Hg	Mo	Ni	Se	Ag	Te	Ti	Sn
INDUSTRIAS DE METALES																			
Plantas generadoras de energía (en base a vapor)						X													
Fundidoras (ferrosas)		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X		X
Fundidoras (no ferrosas)	X	X	X	X	X	X		X		X	X	X			X	X			
De plateado	X				X	X		X				X		X		X		X	
INDUSTRIAS QUIMICAS																			
Del cemento y vidrio			X			X									X				X
De orgánicos y petroquímicas	X		X		X	X			X	X		X							X
De químicos inorgánicos	X		X		X	X			X	X		X							X
De fertilizantes	X		X		X	X		X	X	X				X					
De refinación de aceites	X		X		X	X		X	X	X				X					
OTRAS																			
Del papel						X		X		X		X		X					
De productos de piel						X													
Textil		X				X													
Electrónica		X						X				X			X		X		X

de plantas de tratamiento tienen valores entre 100 y 1000 ppm para metales pesados (11).

II.6 EFECTOS EN LA SALUD

La toxicidad de un metal o un compuesto metálico se define como su capacidad para causar un daño a la salud, incluyendo su potencial cancerígeno, mutagénico y posibles efectos teratogénicos (7). Es muy importante la concentración pues hay elementos como selenio y arsénico, que son benéficos en dosis pequeñas, pero se tornan peligrosos cuando sus cantidades exceden los requerimientos fisiológicos (ver fig. 2.1).

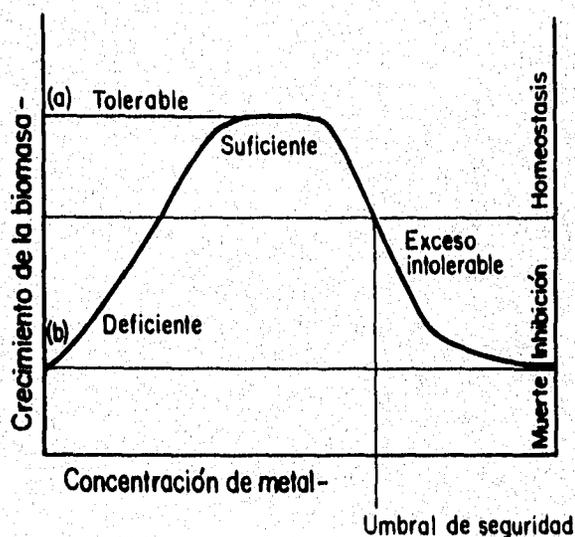


Figura 2.1 Efecto del incremento de la concentración de metales en la biomasa para: (a) un elemento no esencial como cadmio, y (b) un elemento esencial como cobre (7).

En el cuerpo humano los metales casi siempre están en forma oxidada o combinados químicamente con excepción del mercurio, cuyo vapor de mercurio elemental fácilmente entra al cuerpo por la vía pulmonar. Sus formas inorgánicas suelen estar fuertemente unidas a proteínas y tejidos biológicos, lo que aumenta la bioacumulación e inhibe la excreción. Los principales grupos donadores son los grupos amino y carboxilo. Su absorción depende mucho de su forma química y sus propiedades. La vía pulmonar es la de mayor facilidad y permite una distribución rápida a través del sistema circulatorio. Otra importante es la gastrointestinal (12).

II.6.1 CADMIO

Su principal ruta de entrada al organismo es la gastrointestinal; y su asimilación en el cuerpo, una vez ingerido, es baja, entre un 4.7 y un 7%. Ya integrado al organismo tiende a acumularse en hígado y riñones principalmente. Su concentración en la corteza renal aumenta con la edad hasta los 50 años, cuando los niveles empiezan a bajar. Su vida media en el riñón se ha estimado entre 10 y 40 años; y en el hígado, entre 5 y 10 años (7).

La presencia en cantidades excesivas de este metal en el riñón causa un mal funcionamiento del mismo. Esta disfunción reduce la producción de la vitamina D, que interviene en la adsorción de calcio, provocando la osteomalacia (descalcificación de los huesos) caracterizada por el fracturamiento de los huesos. Estos síntomas fueron las principales características de la enfermedad llamada "itai-itai" que presentaron las víctimas de un envenenamiento por cadmio en Japón (12).

La inhalación de polvos o vapores de este metal pesado puede provocar en casos agudos, neumonía por cadmio, caracterizada por edema y necrosis del epitelio pulmonar. También puede ocasionar un enfisema severo. En cuanto a su excreción o eliminación del cuerpo, ésta es principalmente por la orina, con una pequeña contribución

de las heces fecales, saliva y pelo (12).

II.6.2 PLOMO

Su absorción es principalmente por vía respiratoria. A través de ésta se inhalan partículas respirables muy pequeñas de óxidos, carbonatos, haluros, fosfatos y sulfatos de plomo. También entra al organismo, aunque en menor grado, por la vía gastrointestinal. Su asimilación en el cuerpo varía con la edad, y depende de sus formas químicas presentes, alimentación y dureza del agua. Así, se sabe que el Pb^{2+} tiene un comportamiento químico análogo al calcio, por lo que se transporta y distribuye en el organismo en forma similar a éste. Además, una dieta rica en calcio, reduce la absorción de plomo, y viceversa (12).

El plomo viaja rápidamente hacia los huesos y se almacena ahí, bioacumulándose a lo largo de la vida; a tal grado que la cantidad acumulada representa cerca del 90% del total presente en el cuerpo humano. Otros tejidos, como hígado y riñón, tienden a presentar altos niveles de este metal también. Este metal tiene una vida biológica media en el hombre que varía de 19 a 27 días para el plomo en la sangre y de 10 a 20 años para el plomo en huesos. Su principal efecto bioquímico es la inhibición de la síntesis de la hemoglobina, lo que sumado al acortamiento de la vida de los eritrocitos, provoca anemia. Otros síntomas de una intoxicación aguda son: constipación, cólicos, pérdida de apetito y debilidad (7).

Afecta al sistema nervioso central presentándose síntomas como agitación, desgano, irritabilidad y pérdida de memoria. El individuo puede experimentar ataxia, dolor de cabeza y temblor muscular. En casos extremos pueden suceder convulsiones, seguidas de un estado de coma y la muerte posterior. También se afecta el sistema nervioso periférico (7).

El plomo ocasiona daño reversible al riñón afectando el proceso de absorción de la glucosa, fosfatos y aminoácidos, antes de la secreción de la orina. Una exposición mayor, resulta en una nefritis crónica. Este metal es tóxico para los embriones, tiene efectos teratogénicos en humanos y puede causar abortos espontáneos (12).

En cuanto al plomo que se logra eliminar, el organismo lo hace principalmente por la orina (aproximadamente el 76%), también vía intestinal -heces- (16%), y el resto (8%) a través del sudor, caída del pelo y uñas (7).

CAPITULO III

TRANSPORTE DE CONTAMINANTES

III.1 GENERALIDADES

Actualmente la mayor parte de los residuos sólidos municipales e industriales se disponen en rellenos sanitarios, los que constituyen una fuente potencial contaminante importante de metales pesados (13). Las tecnologías recientes como la incineración sólo reducen el volumen de desechos a disponer de modo que, al menos en un futuro próximo, estos lugares continuarán siendo necesarios. Ante este panorama es muy importante poder predecir su impacto contaminante. Para lograrlo es necesario entender los mecanismos de transporte de sustancias a través del suelo, principalmente la advección, difusión y dispersión; y los diferentes procesos que lo afectan. Estos se clasifican como hidrodinámicos, bióticos (biológicos) y abióticos. Los primeros incluyen fenómenos resultantes del movimiento físico de fluidos en el subsuelo; y los dos últimos tipos difieren en su origen. Los dos primeros grupos no revisten importancia en este trabajo pues, tanto en la parte experimental como en el ámbito de posible aplicación de los resultados, se considera que no hay corrientes advectivas ni un efecto importante de organismos vivos. En cambio, los abióticos si son de gran importancia.

III.2 PROCESOS ABIOTICOS

Son aquellos de origen no biológico que resultan de las interacciones entre el suelo y los contaminantes, debido a las propiedades de las sustancias y a las del subsuelo. Los principales son: intercambio iónico, oxidación/reducción, precipitación/disolución, hidrólisis y sorción, que a continuación se comentan.

III.2.1 INTERCAMBIO IONICO

El intercambio iónico es parte del proceso de adsorción, debido a la afinidad de la superficie del sólido por la sustancia de interés. Se caracteriza porque el material adsorbente tiene una carga eléctrica en su superficie, que es relativamente grande en comparación con las áreas superficiales de las partículas coloidales que lo forman. En consecuencia, se da una acumulación de iones de carga opuesta en la interfase sólido/líquido, para neutralizar el desbalance eléctrico. Estos, a su vez, pueden ser intercambiados mientras continúe el desequilibrio de cargas. Este proceso es propio de partículas coloidales y el tipo de suelo que más lo experimenta es la arcilla, pues la mayoría de los minerales que contiene son de tipo coloidal (14).

La naturaleza eléctrica superficial es función del pH; a valores bajos prevalece una carga neta positiva y a altos negativa (14).

La capacidad de intercambio catiónico (CIC), se define como el exceso de contraiones en la zona adyacente a la superficie o región cargada, el cual puede ser intercambiado por otros cationes. En suelos, se expresa como número de miliequivalentes de catión que se pueden intercambiar en una muestra de 100 g de masa seca. La Tabla 3.1 muestra los valores de CIC y otras características para algunos minerales arcillosos.

En el intercambio iónico hay jerarquías en cuanto a preferencia de iones por los sitios de adsorción. Se sabe que los iones de mayor valencia desplazan a los de menor. Así, un ejemplo de selectividad es: $\text{Na}^+ < \text{Li}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Ba}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Th}^{4+}$ (14). Una ecuación general de este mecanismo, para el intercambio de un catión monovalente (A^+) por un catión multivalente (B^{n+}) en una resina (R^-), es la siguiente:



Tabla 3.1 Características de minerales arcillosos (14).

Mineral	Tamaño (μm)	CIC meq/100g	Gravedad específica (g/cm^3)	Area superficial (m^2/g)
Kaolinita	0.05 - 4.0	3 - 15	2.6 - 2.68	10 - 20
Illita	0.003 - 10.0	10 - 40	2.6 - 3.0	65 - 100
Montmori- llonita	0.001 - 10.0	80 - 150	2.35 - 2.7	50 - 120 * 700 - 840
Vermiculita	0.003 - 10.0	100 - 150	---	40 - 80 * 870

* En los casos donde se dan dos intervalos de valores, el menor corresponde a un área superficial específica primaria y el mayor a una secundaria.

Esta expresión (3.1) es útil para poder establecer relaciones cuantitativas. La importancia de este proceso en el transporte de contaminantes, radica en que al desplazarse el agua, manteniendo sustancias en forma iónica, a través del suelo, las concentraciones de los cationes se ajustarán a las condiciones de equilibrio prevalecientes a una profundidad determinada.

III.2.2 OXIDACION/REDUCCION

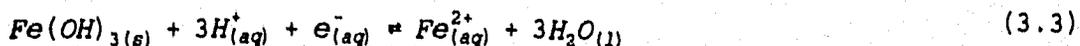
La oxidación/reducción es un proceso de transferencia de electrones entre constituyentes disueltos, sólidos o gaseosos. Esto genera cambios en los estados de oxidación de las especies involucradas, unas se oxidan al perder electrones, y otras se reducen al ganarlos (14). Este fenómeno depende del potencial redox, pE, que es el logaritmo negativo de la actividad de los electrones libres:

$$pE = - \log (e^-) \quad (3.2)$$

donde: pE = potencial redox
(e^-) = actividad de los electrones libres

El pE se comporta de forma similar al pH; valores altos, indican baja actividad electrónica, favoreciéndose la existencia de

especies pobres en electrones (oxidadas). Valores bajos se caracterizan por formas reducidas. Sus reacciones son como:



Se ve en la ecuación 3.3, que el hierro pasa de un estado de oxidación +3 a uno +2, y al mismo tiempo de una forma sólida a una soluble. Esto último es importante para el transporte de contaminantes, pues para que éstos se desplacen deben tener posibilidad de movimiento, es decir, estar solubles o unidos a partículas móviles.

III.2.3 PRECIPITACION/DISOLUCION

Es un proceso de equilibrio dinámico que responde a una constante de equilibrio llamada producto de solubilidad, K_{ps} . Esta es función de las concentraciones de las especies presentes en el sistema y se considera invariable para ciertas condiciones de temperatura y presión. Para una sustancia cualquiera el K_{ps} esta dado por:



$$K_{ps} = \frac{[A^{n+}]^m [B^{m-}]^n}{A_m^{n+} B_n^{m-}} = \frac{[A^{n+}]^m [B^{m-}]^n}{1} = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n \quad (3.5)$$

donde: K_{ps} = producto de solubilidad

La ecuación 3.4 muestra el cambio de fase sólida a acuosa. Esto es importante para el movimiento de un contaminante que sea ionizable. La precipitación, reacción inversa mostrada en la ecuación 3.4, puede atenuar el desplazamiento al darse el paso a una fase sólida inmóvil. Su papel en el transporte de metales pesados es clara al analizar la figura 3.1. Se ve que los hidróxidos metálicos presentan su solubilidad mínima en un rango de pH de 8 a 12; en tanto que, para los sulfuros, ésta disminuye con el incremento de pH en forma continua (14).

III.2.4 HIDROLISIS

La hidrólisis es la reacción de un compuesto con el agua, y puede resultar de gran importancia en el comportamiento de un contaminante. En cuanto a contaminantes orgánicos, éstos pueden ser no biodegradables y su hidrólisis originar productos que puedan ser susceptibles de biodegradarse, normalmente alcoholes y alquenos. Hay algunos grupos funcionales susceptibles de experimentar la como: amidas, carbamatos, epóxidos, ésteres aromáticos y alifáticos, haluros alquílicos y arílicos, y nitrilos (14). A continuación se dan dos ejemplos de hidrólisis para compuestos clorados:



En el caso de los metales, éstos normalmente existen en el agua como iones hidratados, p.ej. el ión Al^{3+} existe como $[Al(H_2O)_6]^{3+}$. Cuando una sal de un metal se ioniza en agua, se dan reacciones de formación de complejos entre los iones metálicos hidratados y iones hidroxilo, y la liberación de iones hidrógeno, lo que aumenta la acidez de la solución. Estos complejos pueden tener uno o varios iones metálicos (complejos mono o polinucleados). La reacción general, para complejos mononucleados, es:



Estas reacciones, aumentan considerablemente la solubilidad de sales ligeramente solubles y deben ser consideradas en los cálculos de solubilidad.

La hidrólisis en el suelo es afectada por factores como el pH, temperatura, tipo de metales presentes, tipo de suelo, potencial de sorción y contenido de agua (11); y su importancia para el transporte de contaminantes radica en que según las características

del medio, puede generar especies solubles o insolubles, lo que afecta directamente la movilidad de estas sustancias. En los suelos, la proporción arena/limo/arcilla, se sabe, afecta la velocidad del fenómeno; en general, es más rápido a mayor proporción de arcilla (11).

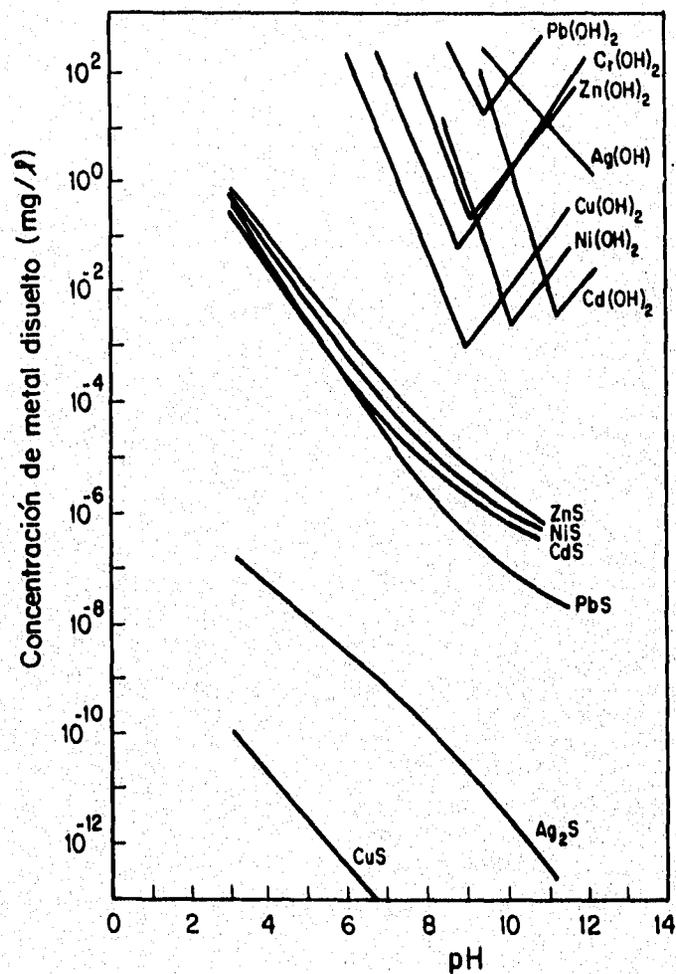


Figura 3.1 Solubilidad de hidróxidos y sulfuros de algunos metales (14).

III.2.5 SORCION/DESORCION

Sorción es una expresión general, que engloba dos términos que designan fenómenos muy similares y que a menudo se utilizan indistintamente. Estos son adsorción y absorción. El primero designa la acumulación de una sustancia en una interfase, la superficie del adsorbente sólido; y el segundo, la penetración del material removido hacia el interior de la fase sólida. La desorción es lo contrario, la liberación de compuestos retenidos. Estos son los procesos de mayor influencia en el transporte de contaminantes a través del suelo (14).

La adsorción en el suelo resulta de una afinidad entre partículas del mismo y el compuesto en solución, lo que provoca su acumulación en la superficie de las mismas. Según el mecanismo de atracción se habla de adsorción por intercambio, física y quimisorción. La primera es el fenómeno ya citado de intercambio iónico. La de origen físico, resulta de fuerzas de enlace de Van der Waals y otras similares. Finalmente, la quimisorción tiene su origen en una reacción química entre la superficie sólida y el compuesto soluble (14). Normalmente una valoración de la sorción es general, englobando estos tres tipos. Este proceso se puede representar de modo general como la reacción:



donde: C = concentración de soluto en la fase líquida, (M/L³)

q = masa de soluto adsorbido por unidad de masa de suelo,
(M/M)

y su cinética, considerándola de primer orden, se expresa por (14):

$$\frac{\delta q}{\delta t} = K_s \frac{\eta}{\rho_s (1-\eta)} C - K_{des} q \quad (3.10)$$

donde: $\delta q/\delta t$ = variación respecto al tiempo de la masa de soluto adsorbida por unidad de masa de suelo, (M/Mt)

- K_s = constante de velocidad de adsorción de primer orden,
 (1/t)
 K_{des} = constante de velocidad de desorción de primer orden,
 (1/t)
 ρ_s = densidad real del suelo, (M/L³)
 η = porosidad, (adimensional)

En condiciones de equilibrio la expresión 3.10, queda como (14):

$$q = \left[\frac{K_s}{K_{des}} \frac{\eta}{\rho_s(1-\eta)} \right] C_e - K_d C_e \quad (3.11)$$

donde: C_e = concentración de equilibrio de la fase líquida, (M/L³)
 K_d = coeficiente de distribución, (L³/M)

Esta ecuación, 3.11, representa el caso de adsorción lineal y la gráfica de q vs C_e define una recta, llamada isoterma lineal (ver figura 3.2). Estas isotermas de adsorción se utilizan principalmente para compuestos orgánicos halogenados, y en general para compuestos orgánicos en bajos intervalos de concentración.

Cuando la relación entre q y C_e no es lineal, es necesario expresar su equilibrio como una expresión no lineal; modelo de Freundlich o Langmuir. La ecuación de Freundlich es:

$$q = K_{fr} C_e^N \quad (3.12)$$

donde: K_{fr} = coeficiente de distribución de Freundlich, [(L³/M)^N]
 N == coeficiente exponencial de Freundlich

Este modelo se usa en estudios de transporte de metales y compuestos iónicos (15 y 16). Un ejemplo de isoterma no lineal de este tipo lo muestra la figura 3.3.

El modelo de Langmuir se caracteriza porque:

- 1) las moléculas son adsorbidas en sitios definidos,
- 2) en cada sitio de sorción sólo se acomoda una molécula, es

- decir sólo se forman monocapas,
- 3) no hay interacción entre sitios adyacentes, y
 - 4) todos los sitios de sorción tienen la misma afinidad.

La expresión de equilibrio de Langmuir es:

$$q = (S_m b C_e) / (1 + b C_e) \quad (3.13)$$

donde: b = constante de Langmuir, (L^3/M)

S_m = masa de soluto necesaria para saturar una unidad de masa de suelo, (M/M)

Un ejemplo de isoterma de este tipo se ve en la figura 3.4. Este modelo es de crecimiento limitado, es decir tiene un valor máximo, característica que no posee el modelo de Freundlich. Su uso principal es en el caso de electrólitos, como nutrientes y metales, en suelos; y también para contaminantes orgánicos neutros usados en grandes intervalos de concentración (14). El programa POLLUTEv6 ofrece la posibilidad de modelar la sorción lineal, no lineal de Freundlich, y no lineal de Langmuir, en la simulación de su transporte (17).

ISOTERMAS DE ADSORCION

Son pruebas en lote, en las que se usan muestras discretas en condiciones que maximizan el contacto entre las fases líquida y sólida. El proceso consiste en (14):

- a) Colocar muestras de suelo seco pequeñas (1 o 2 g), en diferentes botellas. Agregar volúmenes iguales de soluciones con concentraciones diferentes del compuesto de interés.
- b) Agitar a temperatura constante y velocidades de (30-100 rpm), durante un período de 24 a 48 hs (en las pruebas realizadas se trabajó a 24 hs) para alcanzar el equilibrio.
- c) Centrifugar y analizar las concentraciones del sobrenadante para el compuesto de interés.

- d) Por diferencia con respecto al valor original calcular la concentración adsorbida en el suelo.
- e) Los resultados se correlacionan con los diferentes modelos, para obtener una isoterma lineal o no lineal y el correspondiente coeficiente de distribución.

III.2.6 ADSORCION DE METALES PESADOS EN SUELOS ARCILLOSOS Y FACTORES PRINCIPALES QUE LA AFECTAN

El suelo es un complejo dinámico formado por tres fases: sólida, líquida y gaseosa (18). Puede estar saturado presentándose las dos primeras fases, o no saturado y presentarse las tres. La fase sólida se divide por su tamaño y origen en tres fracciones; la gruesa ($>2\mu\text{m}$), la coloidal ($<2\mu\text{m}$) y la orgánica. La primera comprende fundamentalmente grava, arena y limo, y es la responsable principal del mecanismo de filtración. La segunda es la que da al suelo su color, textura y capacidad de intercambio iónico. Finalmente, la parte orgánica está formada por gran variedad de compuestos; desde unos muy pequeños y solubles en agua hasta grandes polímeros insolubles que forman el humus. Las sustancias simples son principalmente ácidos, como el acético, cítrico, butírico y fórmico resultantes de la descomposición de materia orgánica por microorganismos; su efecto más importante es provocar una disminución del pH del medio, que normalmente se traduce en una mayor solubilidad de los metales presentes (19). La fracción húmica aporta la capacidad de formar complejos con metales y fuertes enlaces iónicos con especies hidrolizadas de los mismos.

Un suelo arcilloso se caracteriza porque predomina la parte coloidal, es decir está formado principalmente por partículas de tamaño menor o igual a 0.002 mm; y éstas están formadas fundamentalmente por estructuras cristalinas. Los principales elementos constituyentes son átomos de silicio, aluminio, hierro ferroso y férrico, magnesio y oxígeno, además de los grupos hidroxilo (18).

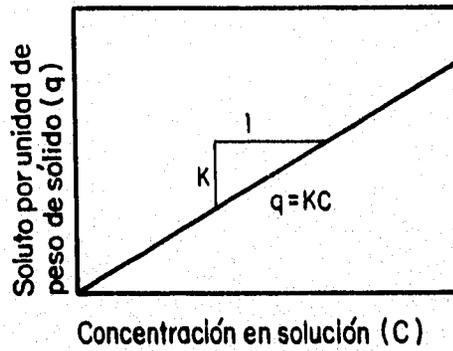


Figura 3.2 Representación general de una isoterma lineal.

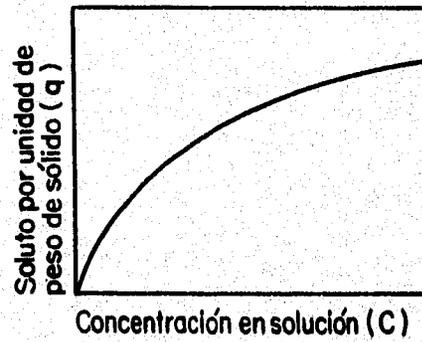


Figura 3.3 Representación general de una isoterma de Freundlich.

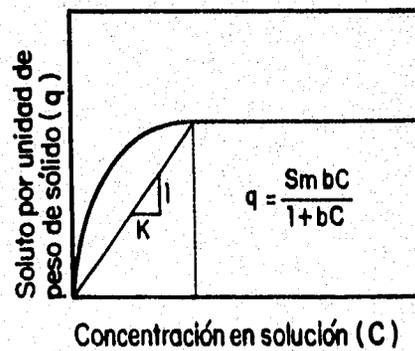


Figura 3.4 Representación general de una isoterma de Langmuir.

Hay muchos trabajos acerca de la retención de metales pesados en suelos, y en especial, en los de tipo arcilloso (13, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31 y 32). En estas pruebas normalmente la determinación que se hace engloba todos los mecanismos de retención de estos elementos. Los principales se muestran en la figura 3.5, que representa el comportamiento general de los metales en el sistema suelo-agua. Este depende de la forma química de la sustancia y condiciones del medio. Se aprecia que la adsorción y la precipitación son las formas de remoción de materiales que se hallan en solución.

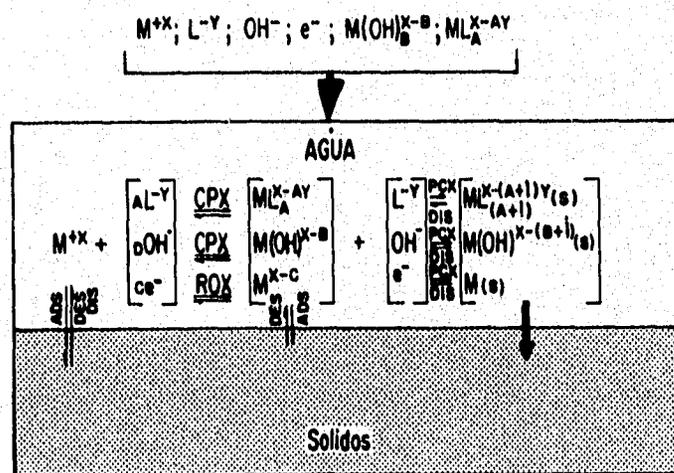


Figura 3.5 Esquema de transformaciones iónicas en el sistema suelo-agua donde: CPX = formación de complejos, PCX = precipitación, DIS = disolución, ROX = reacciones de óxido-reducción, ADS = adsorción y DES = desorción (19).

III.2.6.1 CONTENIDO ORGANICO DEL SUELO

En algunos trabajos (24 y 33) se ha encontrado que, en condiciones ácidas, el contenido orgánico del suelo favorece la adsorción de metales pesados, reduciendo su capacidad de movimiento a través del mismo. Este comportamiento se atribuye a un aumento de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) del suelo y a la formación de complejos estables (sólidos) entre metales pesados y ligandos orgánicos.

En condiciones alcalinas se encontró que se da un efecto contrario de reducción de la adsorción (22). Esto, porque el contenido orgánico del suelo, sobre todo ácidos grasos, húmico y fúlvico, forman complejos solubles con los metales pesados (en ausencia de otros iones precipitantes como carbonatos y sulfatos). Este comportamiento es de gran importancia porque un alto contenido de materia orgánica puede significar, en condiciones alcalinas, un factor favorable para el transporte de estos elementos peligrosos en el suelo, aumentando su riesgo contaminante para el agua subterránea.

III.2.6.2 PRESENCIA DE OTRAS ESPECIES CATIONICAS Y ANIONICAS

En un lixiviado proveniente de un relleno sanitario destinado a residuos municipales, los metales pesados se hallan normalmente en cantidades muy pequeñas como trazas. Mientras que otras especies catiónicas que compiten en la adsorción; y algunas aniónicas que pueden formar complejos con ellos, se encuentran en mayor proporción. En general su efecto combinado es una reducción de la retención de estos metales (34). La figura 3.6 muestra este comportamiento para el cadmio. En esta figura se ve cómo la adsorción de cadmio de una solución pura varía linealmente con su cantidad inicial, mientras que en el caso del lixiviado disminuye considerablemente. Esto se atribuye a la presencia de otros cationes que compiten por los sitios de intercambio.

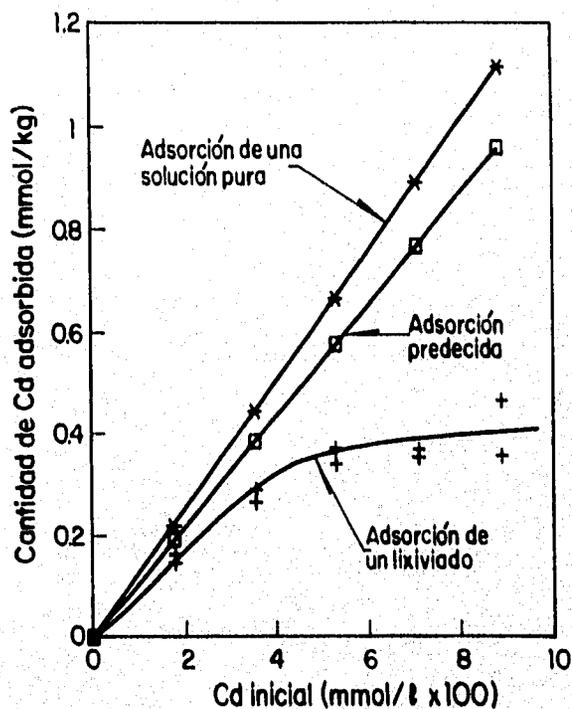


Figura 3.6 Adsorción de cadmio por la kaolinita de una solución pura y de un lixiviado (34).

En cuanto a especies aniónicas destaca en importancia el cloruro, pues la presencia de altas concentraciones de este ión es característica de suelos salinos y salino-sódicos, con valores que fluctúan en un intervalo de 42 600 a 103 000 ppm (1 200 a 2 900 meq/l) (35). Experimentalmente se ha establecido que la importancia de la presencia de estos iones en la adsorción de metales pesados, radica en su capacidad para formar complejos solubles con estos elementos (34). El anexo contiene información sobre los complejos de estos metales, con cloro y otros aniones. Este comportamiento se muestra en la figura 3.7 (34), donde se analiza la influencia de iones cloruro en la adsorción de cadmio por una arcilla, la kaolinita.

La variación de la adsorción observada en la figura 3.7, se explica, porque los complejos con ClO_4^- (percloratos) son más débiles. Mientras, que de los formados con cloruros, sólo las especies Cd^{2+} y CdCl^+ son susceptibles de adsorberse por la kaolinita; en tanto las especies CdCl_2^0 , CdCl_3^- , y CdCl_4^{2-} , no se adsorben. Hay pues una mayor disponibilidad de iones Cd^{2+} para competir por los sitios de adsorción en presencia de cloratos que de cloruros.

La formación de complejos solubles reduce la adsorción y facilita el transporte de los metales pesados en el subsuelo. Esto ha sido demostrado experimentalmente, por ejemplo en un estudio se encontró que la movilidad del Ni, Cu y Cd, a través de celdas de lixiviación, fue de 1.1 a 4 veces mayor en presencia de Cl^- , que con ClO_4^- (34).

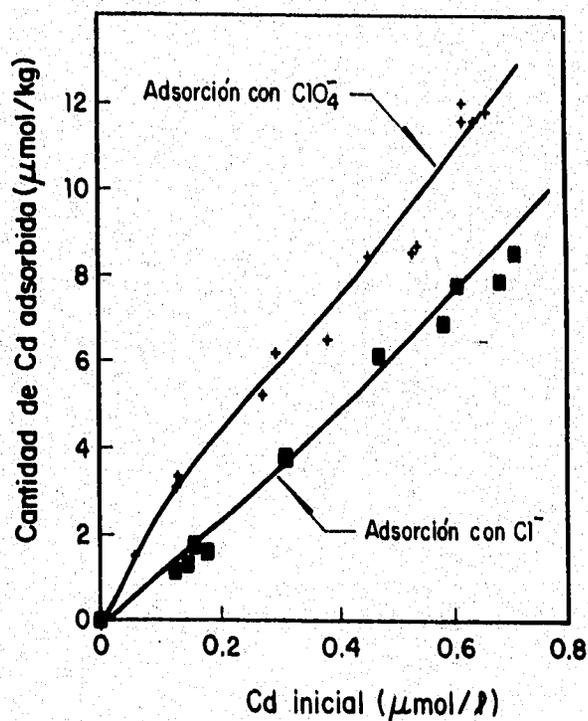


Figura 3.7 Adsorción de cadmio por la kaolinita de soluciones con concentraciones: 0.0282 M ClO_4^- y 0.0282 M Cl^- (34).

III.2.6.3 EL pH

El pH del agua del subsuelo es un factor muy importante ya que determina (ver anexo) la distribución de especies iónicas y moleculares de los metales pesados, lo que afecta la magnitud de la adsorción. El valor de este parámetro químico depende directamente del tipo de suelo, pues hay algunos que son ácidos o básicos por naturaleza. También afectan las lluvias (ácidas o normales), que tienden a disminuirlo hasta valores de $\text{pH} \leq 4.5$.

Varias investigaciones relacionadas con el tema (p.e. 11 y 36), establecen que la adsorción de metales pesados en arcillas aumenta a valores altos de pH y se reduce a valores bajos. También es posible hacer una diferenciación de los procesos involucrados, como: (a) a pH ácido domina la adsorción; y la selectividad y extensión de la retención de los metales depende del valor de este parámetro químico y tipo de suelo; (b) a pH igual o cercano al neutro domina la precipitación como hidróxidos y la retención depende del tipo de elementos; y (c) a pH básico domina la coprecipitación y los metales precipitan como carbonatos u otras sales si los ligandos apropiados están presentes.

Otra característica importante de las arcillas es su capacidad amortiguadora (resistencia a cambios de pH). Algunos tipos, como la illita, montmorillonita y arcilla natural, se caracterizan por tener un alto valor de la misma, no así la kaolinita (36). Esto les permite retener grandes cantidades de metales pesados, principalmente Pb y Cu. A continuación se presenta una tabla de selectividad de adsorción de metales pesados en diferentes suelos (11).

Tabla 3.2 Selectividad de adsorción de metales pesados en diferentes suelos (11).

Tipo de suelo	Selectividad
Arcilla Kaolinita pH(3.5-6)	Pb>Ca>Cu>Mg>Zn>Cd
Arcilla Kaolinita pH(5.5-7.5)	Cd>Zn>Ni
Arcilla Illita pH(3.5-6)	Pb>Cu>Zn>Ca>Cd>Mg
Arcilla Montmorillonita pH(3.5-6)	Ca>Pb>Cu>Mg>Cd>Zn
Arcilla Montmorillonita pH(5.5-7.5)	Cd=Zn>Ni
Oxidos de Aluminio (amorfos)	Cu>Pb>Zn>Cd
Oxidos de Mn	Cu>Zn
Oxidos de Fe (amorfos)	Pb>Cu>Zn>Cd
Acido fúlvico pH (5.0)	Cu>Pb>Zn
Acido húmico pH (4-6)	Cu>Pb>Cd>Zn
Suelos minerales sin contenido orgánico, pH (5.0)	Pb>Cu>Zn>Cd
Suelos minerales con contenido orgánico de 20 a 40 g/Kg	Pb>Cu>Cd>Zn
Suelo japonés, dominado por material de origen volcánico	Pb>Cu>Zn>Cd>Ni

III.3 MECANISMOS DE TRANSPORTE EN SUELOS ARCILLOSOS

El transporte de contaminantes disueltos a través del suelo involucra diferentes mecanismos, cuya importancia depende del tipo de suelo, grado de saturación e interacción suelo-contaminante. Así, en una arcilla dominan la difusión y advección, mientras que en un suelo arenoso dominan la advección y dispersión. En presencia de fracturas, dominan la advección y dispersión a lo largo de las mismas y la difusión desde estas a la matriz del suelo.

III.3.1 ADVECCION

La advección es un mecanismo de transporte que implica el flujo del agua a través del suelo, por lo que los contaminantes en solución se mueven a la misma velocidad con que fluye el líquido. La cantidad de sustancia desplazada en esta forma, medida en un plano perpendicular a la dirección del movimiento del agua por unidad de tiempo, se conoce como *flujo*, f (velocidad de flujo), y se define (17):

$$f = \eta v C - v_d C \quad (3.14)$$

donde: f = flujo del contaminante, (M/L²t)

η = porosidad, (adimensional)

v = velocidad del agua subterránea, (L/t)

C = concentración de soluto en la fase líquida, (M/L³)

v_d = velocidad de Darcy, (L/t)

Integrando la ecuación 3.14, para un tiempo dado, puede calcularse la cantidad de contaminante transportado por este medio de una fuente contaminante hacia el suelo (17):

$$m_s = A \int_0^t \eta v C dt \quad (3.15)$$

donde: m_s = masa de contaminante transportada por un mecanismo advectivo, (M)

A = Area de la sección transversal de la fuente contaminante, perpendicular al flujo de agua, (L²)

En el caso particular de metales pesados, la advección se considera como el principal mecanismo para que éstos puedan desplazarse distancias considerables en el suelo (31).

III.3.2 DIFUSION

La difusión es un mecanismo de transferencia de masa molecular en fluidos estancados o con flujo laminar; que se manifiesta aún en flujo turbulento, pero su efecto es despreciable. Este fenómeno responde a un gradiente de concentración como fuerza generadora, lo que resulta en un movimiento molecular que origina un flujo de cada especie en la dirección de gradiente negativo de su concentración.

Hay otros gradientes, como temperatura y presión, que pueden provocar la difusión, sin embargo al trabajar con suelo se considera únicamente el gradiente de concentración. Generalmente suele considerarse este fenómeno sólo en forma unidimensional. El flujo difusivo es proporcional al gradiente de concentración, y se da por la primera Ley de Fick, cuya forma unidimensional es (17):

$$f = -\eta D_e \left(\frac{\delta C}{\delta Z} \right) \quad (3.16)$$

donde: $\delta C / \delta Z$ = gradiente de concentración

D_e = coeficiente de difusión efectiva, (L^2/t)

El signo negativo se debe a que el movimiento va de un área de mayor concentración a otra de menor. Integrando la ecuación 3.16, se puede conocer la masa total de contaminante transportado por este mecanismo en un tiempo dado (17):

$$m_d = A \int_0^t \left(-\eta D_e \frac{\delta C}{\delta Z} \right) dt \quad (3.17)$$

donde: m_d = masa de contaminante transportada por difusión, (M)

En el caso de metales pesados la difusión es importante, especialmente en recorridos o distancias pequeñas (31), a tiempos cortos. Este proceso es importante para el caso de las plantas. En cuanto a periodos largos, la difusión de metales pesados constituye un riesgo potencial de contaminación.

III.3.3 DISPERSION

Se define como la tendencia del soluto a extenderse a los lados de la trayectoria de flujo por advección, originada por la mezcla que ocurre como consecuencia de variaciones locales en la velocidad media del flujo (17). Sus causas a nivel microscópico son:

- a) canales porosos individuales, pues las moléculas viajan en diferentes puntos a través del canal.
- b) diferencia de tamaños de poros a lo largo de las líneas de flujo.
- c) tortuosidad del material granular.

Este proceso suele modelarse matemáticamente igual que la difusión, y ambos procesos se engloban en un coeficiente de dispersión hidrodinámica, D , que se define como (17):

$$D = D_e + D_{md} \quad (3.18)$$

donde: D = coeficiente de dispersión hidrodinámica, (L^2/t)

D_e = coeficiente de difusión efectiva, (L^2/t)

D_{md} = coeficiente de dispersión mecánica, (L^2/t)

El transporte de un soluto por advección, difusión y dispersión, está dado por (17):

$$f = \eta v C - \eta D \frac{\delta C}{\delta Z} \quad (3.19)$$

El coeficiente de dispersión mecánica se puede expresar en función de la velocidad (37), como:

$$D_{md} = \alpha v \quad (3.20)$$

donde: α = dispersividad, (L)

En el caso de metales pesados, este proceso tiene importancia sólo en suelos muy fracturados con abundancia de canalillos (31).

III.3.4 TRANSPORTE UNIDIMENSIONAL

La obtención de la ecuación general de transporte unidimensional en suelo, se logra considerando un balance de masa en torno a un volumen de control $\Delta x \Delta y \Delta z$. Esta expresión en su forma más general está dada como (17):

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D \frac{\delta^2 C}{\delta Z^2} - v_z \frac{\delta C}{\delta Z} - \frac{\rho_s}{\eta} \frac{\delta q}{\delta t} - \frac{\lambda C}{\eta} \quad (3.21)$$

donde: C = concentración de soluto en la fase líquida, (M/L³)
 D = coeficiente de dispersión hidrodinámica, (L²/t)
 v_z = velocidad de avance del agua a la profundidad Z, (L/t)
 η = porosidad, (adimensional)
 ρ_s = densidad aparente del suelo a la profundidad Z, (M/L³)
 λ = Velocidad de decaimiento de las especies, (1/t)

El término de adsorción de la ecuación 3.21, (δq/δt) puede expresarse de diferentes formas. Así, si se tiene una adsorción lineal su expresión es (14):

$$q = K_d C \quad (3.22)$$

cuya derivada respecto al tiempo es (14):

$$\frac{\delta q}{\delta t} = K_d \frac{\delta C}{\delta t} \quad (3.23)$$

donde: q = masa de soluto adsorbido por unidad de masa de suelo, (M/M)
 K_d = coeficiente de distribución, (L³/M)
 C = concentración de soluto en la fase líquida, (M/L³)

Sustituyendo la ecuación 3.23, en la 3.21 se tiene:

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D \frac{\delta^2 C}{\delta Z^2} - v_z \frac{\delta C}{\delta Z} - \frac{\rho_s K_d}{\eta} \frac{\delta C}{\delta t} - \frac{\lambda C}{\eta} \quad (3.24)$$

Cuando se tiene adsorción no lineal, y es aplicable el modelo de Freundlich, las expresiones a usar son (14):

$$q = K_{fr} C^N \quad (3.25)$$

$$\frac{\delta q}{\delta t} = N K_{fr} C^{N-1} \frac{\delta C}{\delta t} \quad (3.26)$$

y sustituyendo en la ecuación 3.21, se tiene:

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D \frac{\delta^2 C}{\delta Z^2} - v_z \frac{\delta C}{\delta Z} - \frac{\rho_s}{\eta} N K_{fr} C^{N-1} \frac{\delta C}{\delta t} - \frac{\lambda C}{\eta} \quad (3.27)$$

donde: K_{fr} = coeficiente de distribución de Freundlich, $[(L^3/M)^N]$
 N = coeficiente exponencial de Freundlich

Esta última expresión es más complicada en su solución, por contener en su penúltimo término la expresión C^{N-1} que la hace no lineal.

Estas ecuaciones se resuelven por diferencias finitas, elemento finito, transformadas de Laplace, etc. Es importante tener presente que se pueden hacer muchas simplificaciones a estas ecuaciones generalés con base en las condiciones límite o de frontera de cada caso particular, facilitándose la solución de las mismas. La solución de estas ecuaciones también depende del tipo de datos disponibles. De hecho, estas expresiones generales llevan ya algunas consideraciones como: a) las interacciones geoquímicas se engloban dentro del término de adsorción y, b) se considera que D y K_d son constantes a lo largo del recorrido.

Más adelante, se verá que en el caso de difusión como mecanismo dominante, es básico determinar el coeficiente de difusión y distribución correspondientes.

Cuando se tienen fracturas, la migración de contaminantes se da primero en una dirección a lo largo de la fractura (sea vertical u horizontal), migrando luego el contaminante desde la fractura hacia el suelo en las tres dimensiones.

III.4 TRANSPORTE DE METALES PESADOS EN SUELOS ARCILLOSOS

En varios trabajos se ha encontrado que la difusión molecular es el mecanismo principal de movimiento a través de suelos arcillosos (38 y 39), ya que la velocidad del agua es muy pequeña; y los coeficientes de difusión y distribución son los parámetros clave para explicar y predecir este desplazamiento. Sus valores dependen de la naturaleza física y química del soluto y del medio poroso. Esta consideración y la naturaleza conservativa de las sustancias se expresan como:

$$v = 0; \text{ difusión dominante} \quad (3.28)$$

$$\lambda = 0; \text{ sustancia conservativa} \quad (3.29)$$

donde: v = velocidad del agua subterránea, (L/t)

λ = velocidad de decaimiento de las especies, (1/t)

Tomando como base tales consideraciones, la ecuación 3.21 se reduce a la ecuación 3.30:

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D_e \frac{\delta^2 C}{\delta Z^2} - \frac{\rho_s}{\eta} \frac{\delta q}{\delta t} \quad (3.30)$$

donde: D_e = coeficiente de difusión efectiva, (L^2/t)

El coeficiente de difusión D_e es función de la temperatura, presión y composición del medio. No se encontraron referencias de valores de D_e para los metales cadmio y plomo empleados en este trabajo. En la tabla 3.3, se dan algunos valores de coeficientes de difusión iónica, tomados de la referencia (40).

Tabla 3.3 Coeficientes de difusión iónica en agua a 25 °C (40).

Catión i	$D_i \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	Anión i	$D_i \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$
H ⁺	9.31	OH ⁻	5.28
Li ⁺	1.03	F ⁻	1.47
Na ⁺	1.33	Cl ⁻	2.03
K ⁺	1.96	Br ⁻	2.08
Rb ⁺	2.07	I ⁻	2.05
Cs ⁺	2.06	NO ₃ ⁻	1.90
Ag ⁺	1.65	CH ₃ COO ⁻	1.09
NH ₄ ⁺	1.96	CH ₃ CH ₂ COO ⁻	0.95
N(C ₂ H ₅) ₄ ⁺	0.52	B(C ₆ H ₅) ₄ ⁻	0.53
Ca ²⁺	0.79	SO ₄ ⁻²	1.06
Mg ²⁺	0.71	CO ₃ ⁻²	0.92
La ³⁺	0.62	Fe(CN) ₆ ⁻³	0.98

* Valores estimados a diluciones infinitas.

El análisis de los datos de tabla 3.3 proporciona información importante; como el que el tamaño de los iones influye en su movimiento, pues iones como H⁺ y OH⁻ tienen altos coeficientes de difusión (rápido movimiento difusivo), en comparación con los grandes iones orgánicos como CH₃CH₂COO⁻ que tienen valores de D_e menores (esto es, se mueven más lentamente). Así, la misma naturaleza de los iones influye en la magnitud de sus coeficientes de difusión.

La ecuación 3.30 gobierna el transporte difusivo de solutos conservativos en suelos arcillosos, como los metales pesados. El término $(\delta q/\delta t)$ contiene el coeficiente de distribución K_d que se sustituirá según se trate de adsorción lineal o no lineal. Esta K_d engloba las interacciones geoquímicas entre el soluto y la fase sólida de las cuales la más importante es la sorción (39). Esto no

implica que adsorción sea siempre el mecanismo dominante, pues hay casos como el del plomo en que la precipitación es el principal para ciertos intervalos de pH. El englobar los procesos dentro de la adsorción es para facilitar la solución matemática de la ecuación de transporte.

La ecuación 3.21, es la expresión más general del modelo matemático usado en este trabajo para estudiar el transporte unidimensional de un contaminante en suelo. El programa POLLUTEv6 (17), implementa una solución de este modelo auxiliándose de otras ecuaciones (algunas de las cuales han sido citadas en este capítulo), consideraciones y condiciones de frontera.

CAPITULO IV

CELDA DE DIFUSION

IV.1 CARACTERISTICAS DE LA CELDA UTILIZADA

La celda consta de tres partes principales: una superior que contiene la solución problema con el contaminante, una intermedia donde se encuentra el suelo y una inferior que contiene una solución colectora libre del contaminante (figura 4.1). El desplazamiento del soluto es desde la solución problema hasta la solución colectora, a través del suelo. Este esquema es adecuado para casos en que hay riesgo de reacciones químicas como la precipitación, y su diseño se fundamentó en las características de otros dispositivos usados en otros estudios similares (6, 41). Otra de sus características ventajosas es que ofrece la posibilidad de emplear, en la parte inferior, soluciones colectoras con diferentes características químicas como la salinidad (6).

Se buscó usar materiales que fueran poco reactivos con las soluciones de trabajo. La selección se llevó a cabo tanto por sus características químicas, como por el aspecto económico, su disponibilidad en el mercado, sus propiedades mecánicas y si tenía o no contacto con las soluciones y suelo empleados. Así, las partes cilíndricas superior e inferior, las tapas y el émbolo, se construyeron de acrílico; mientras que el anillo metálico y el sistema de agitación se fabricaron de acero inoxidable (6).

IV.1.1 DIMENSIONES

Las dimensiones de las celdas de difusión construídas se determinaron con base en la información contenida en artículos de experimentos similares (6, 41 y 42) y las características de los materiales comerciales disponibles. Para el cálculo del volumen de

la parte superior se tomaron en cuenta los resultados de las pruebas de adsorción y los límites de detección del espectrofotómetro de absorción atómica; así, se buscó tener una masa de soluto mayor que la que pudiera ser retenida por el suelo en condiciones de equilibrio y que, al difundirse la cantidad residual en la solución colectora, pudiera ser detectada por el equipo. En el cálculo del volumen de la sección inferior se consideró, además, que la cantidad total muestreada no representara más del 25% del volumen inicial. La figura 4.1 muestra sus dimensiones principales.

IV.1.2 SISTEMA DE AGITACION

Este sistema se diseñó para garantizar la presencia de una mezcla homogénea en la parte inferior de la celda al momento de realizar el muestreo y que no se perturbara la interfase suelo-agua. La estructura fue de acero inoxidable con motores de baja velocidad (entre 4.2 y 5 rpm) y de gran potencia que se instalaron con un sistema eléctrico independiente.

IV.1.3 ANILLO METALICO

El diseño de esta pieza se supeditó al equipo de montaje de la muestra de suelo, el cual se basa a su vez en la mínima alteración de la muestra.

IV.1.4 MECANISMO DE MOVIMIENTO DEL EMBOLO

Este sistema se diseñó con el objeto de que el movimiento del émbolo fuera fácil, fino y sin fugas, a fin de permitir desplazamientos cortos y obtener volúmenes de muestra pequeños.

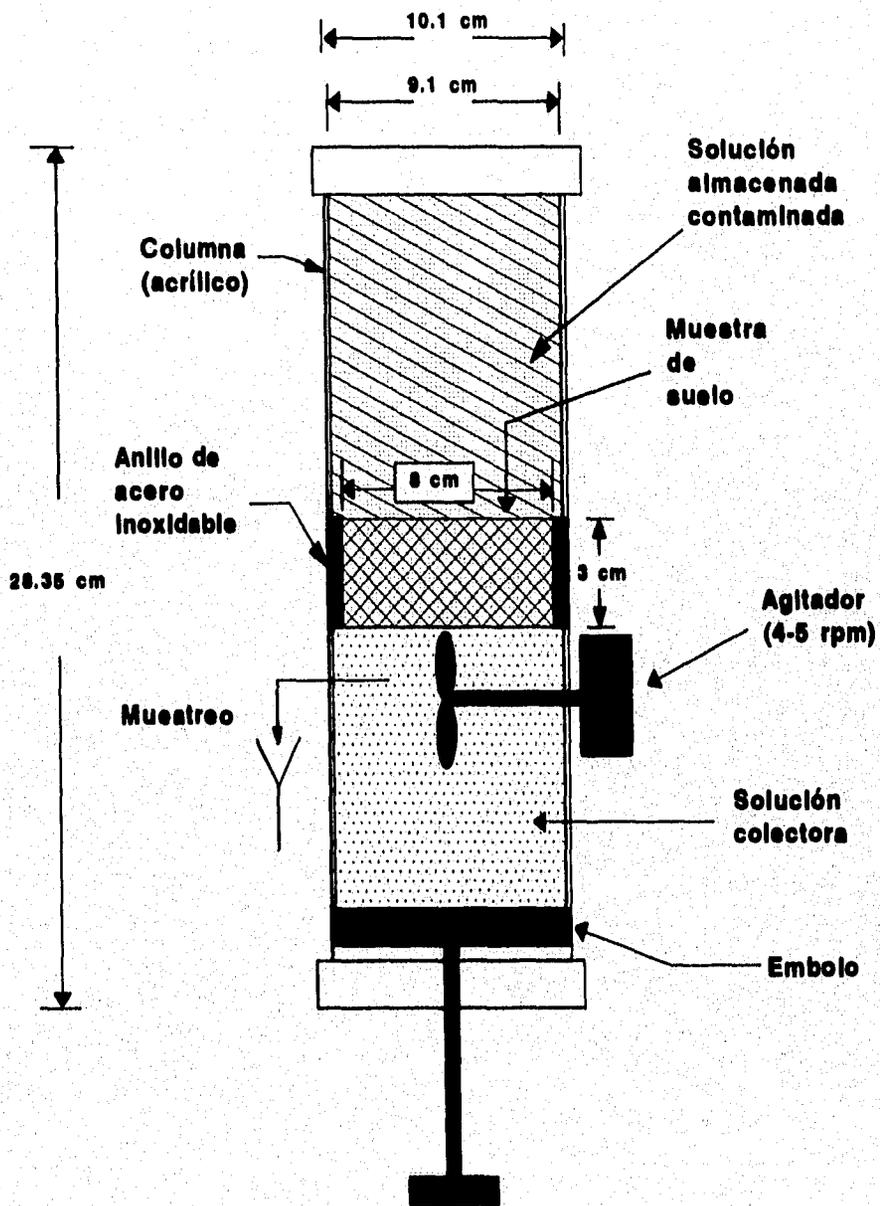


Figura 4.1 Dimensiones y características principales de la celda de difusión construída.

IV.2 REACTIVOS EMPLEADOS

Los reactivos usados para la preparación de las soluciones de metales pesados fueron:

- Cloruro de cadmio anhidro para síntesis, CdCl_2 .
PM = 183.31 g/mol
Pureza > 99%
- Cloruro de plomo anhidro para síntesis, PbCl_2 .
PM = 278.10 g/mol
Pureza > 99%

Se usaron estos reactivos por ser sales solubles en agua, y por su gran pureza.

IV.3 DESCRIPCION DEL SUELO USADO

El suelo que se utilizó en las pruebas de difusión proviene de sondeos realizados por la compañía TGC Geotecnia S.A. de C.V. (durante 1994, 1995) en la zona de la Ciudad de México conocida como Lago Centro I (figura 4.2) (43). La empresa por su experiencia determinó que era un suelo característico del Valle de México. Las muestras inalteradas se extraen en tubos de aluminio y se seccionan en tramos de 20 o 25 cm para ser almacenados, transportados y estudiados. Se almacenan en cuarto húmedo a temperatura constante hasta que se usan.

El material seleccionado corresponde a profundidades entre los 13 y 17 m, lo que forma parte de la denominada "serie arcillosa superior", que se extiende de los 5 a 26.3 m. Esta capa incluye series de arcillas lacustres identificadas como CH, de color café olivo, café rojizo, gris olivo y gris oscuro, de consistencia baja a media. Su contenido de agua, al momento del muestreo varió entre 200 y 300%, y la densidad promedio del suelo fue de 1.2 g/cm^3 (43). La tabla 4.1 muestra la caracterización química del suelo realizada por los laboratorios ABC.

Tabla 4.1 Características químicas del suelo.

Parámetro	Valor	Unidades
Humedad	6.95	%
pH	8.38	---
Carbonatos	547.47	mg CaCO ₃ /kg
Sulfatos	1 104.40	mg/kg
Cloruros	120.70	mg/kg
Nitratos	32.80	mg/kg
Fosfatos	282.80	mg/kg
Hierro	4 251.60	mg/kg
Oxido de sílice	123 468.30	mg/kg
Potasio	1 018.00	mg/kg
Sodio	360.00	mg/kg
Plomo	ND	mg/kg
Cadmio	ND	mg/kg

ND = no detectado.

Otros parámetros del suelo determinados experimentalmente en el laboratorio fueron:

- Densidad real del suelo = $\rho_s = 2.57 \text{ g/cm}^3$,
- Densidad aparente del suelo = $\rho_a = (1-\eta) * \rho_s = 0.2703 \text{ g/cm}^3$, y
- Porosidad = $\eta = 0.8948$

CAPITULO V

PRUEBAS DE ADSORCION Y PRECIPITACION REALIZADAS

V.1 ADSORCION

V.1.1 PREPARACION DEL SUELO

El suelo para las isotermas se secó y homogenizó previamente, de acuerdo con el siguiente proceso (15):

- 1) El suelo se disgregó manualmente sobre plástico.
- 2) Durante 5 días se expuso al medio ambiente, colocándosele una protección contra polvo, agua y basura, pero permitiendo el paso del aire. Se mezcló diariamente para acelerar el secado.
- 3) Una vez secado, el suelo se molió y se pasó por la malla No. 8, usando un tamiz marca MONT-INOX (abertura = 2.38 mm). Se almacenó en un recipiente de plástico y conforme se usó se sometió a un proceso de cuarteo para que las muestras tomadas fueran representativas.

V.1.2 ISOTERMAS DE ADSORCION

Estas pruebas se realizaron con objeto de:

- (a) Obtener los coeficientes de distribución K_d , ya sea por un ajuste lineal o no lineal de los datos.
- (b) Después de un análisis de los resultados, seleccionar valores adecuados de concentración para los metales plomo y cadmio, de modo que se garantizara que, aún en el caso de una adsorción máxima por el suelo, quedara una concentración suficiente del metal en la solución problema, que al difundirse pudiera ser detectada por el espectrofotómetro de absorción atómica.

La forma de llevar a cabo las pruebas fue por el proceso mencionado en la sección III.2.5; y el número de éstas para cada metal fue diferente, debido a la forma de ajuste (lineal o no lineal) (41).

V.1.2.1 CADMIO

Se realizaron tres corridas, con las siguientes relaciones masa de suelo / vol. de solución: 1) 1 g suelo / 20 ml sol., 2) 2 g suelo / 20 ml sol., y 3) 4 g suelo / 20 ml sol. Las condiciones de las pruebas fueron :

- a) Ensayos por triplicado en frascos de vidrio de 40 ml.
- b) Peso de suelo y volumen de solución según la relación masa de suelo / vol. de solución trabajada.
- c) Velocidad de agitación = 40 oscilaciones/min en posición horizontal (se usó un aparato llamado: Gyrotory Shaker G10, marca New Brunswick Scientific Co., Inc).
- d) Tiempo de agitación = 24 hs.
- e) Intervalo de temperatura durante la prueba = 19 - 22 °C.
- f) Vel. de centrifugación = 2 000 rpm (centrífuga SOL-BAT C-300).
- g) Tiempo de centrifugación = 30 min.
- h) Se trabajaron testigos para cada concentración.

V.1.2.2 PLOMO

Para este metal sólo se trabajó con la proporción : 2 g suelo / 20 ml de solución. Las condiciones fueron las mismas que para cadmio, excepto que los ensayos fueron sólo por duplicado.

V.1.3 EXPERIMENTOS CON SUELO HUMEDO

Estas pruebas se realizaron para valorar el efecto que la humedad original del suelo pudiera tener en la adsorción de los metales de interés, por lo que se trabajó con proporciones similares (masa de suelo / vol. de solución) a las de las celdas de difusión, a fin de obtener los valores máximos de retención para cada metal y comparar con los obtenidos de las pruebas de isotermas de adsorción. También se buscó comprobar mediante el análisis de las concentraciones mínimas en solución de cada elemento, que la elección de las concentraciones de trabajo había sido correcta.

Se realizaron dos tipos de experimentos para cada metal denominados A-2A y A-3A, cuyas características fueron:

- Concentración trabajada de cadmio en sus pruebas: 491.8 mg/l Cd^{2+}
- Concentración trabajada de plomo en sus pruebas: 987.5 mg/l Pb^{2+}
- Prueba A-2A:- Proporción: ~4.5 ml sol. problema : g suelo húmedo
 - Volumen de solución problema = 31.5 ml
 - Peso de suelo = 7 g
- Prueba A-3A:- Proporción: ~ 770 ml sol. problema : 170 g suelo húmedo : 650 ml sol. salina pura
 - Volumen de solución problema = 18.64 ml
 - Peso de suelo = 4.12 g
 - Vol. de solución salina (1 022 mg/l NaCl) = 15.73 ml

Las pruebas se realizaron como sigue:

- a) El suelo se disgregó manualmente con un par de espátulas y un mortero, almacenándose en cuarto húmedo hasta su uso.
- b) Los ensayos fueron individuales y en intervalos de tiempo desde 1/4 h, 1/2 h, 3/4 h, 1 h, 2 h, ..., 24 h; siendo un total de 27 frascos de plástico de 35 ml los necesarios por cada prueba.
- c) En cada frasco se colocó la cantidad de suelo y de solución problema correspondientes y se agitó el tiempo necesario a 28 rpm en condiciones de laboratorio (usándose un lixiviador servocontrolado construido por Instrumentación del I.I.).
- d) Terminada la agitación cada muestra se filtró a vacío con papel filtro Whatman No. 4 y a la solución obtenida se le determinó el pH, acidificando luego con 2 gotas de HNO_3 concentrado y almacenándolas hasta su análisis por absorción atómica.

V.2 PRECIPITACION

Estos ensayos se realizaron una vez comenzadas las pruebas de difusión debido a que se observó la formación de un precipitado blanco en las celdas de difusión para plomo. Se elaboraron curvas experimentales de concentración en solución contra pH, tanto para soluciones problema solas, como para mezclas de éstas con las

soluciones salinas a las concentraciones de trabajo para cada metal. Esto para identificar el pH de inicio de la precipitación y la posible influencia de la salinidad en el mismo; y tratar, con apoyo bibliográfico, de identificar el tipo de precipitado formado. En el caso de las mezclas, las proporciones (suelo/soluciones) fueron iguales a las relaciones reales medias de las celdas.

Las pruebas realizadas fueron:

- PLOMO: Concentración de solución problema = 987.5 mg/l Pb^{2+}
 - (A) Identificación: Pb-S0-pH
Volumen total = Volumen de solución problema = 28 ml
 - (B) Identificación: Pb-S1-pH
Volumen total = 28 ml
Volumen de solución problema = 15.2 ml
Volumen de solución salina (1,022 mg/l NaCl) = 12.8 ml
 - (C) Identificación: Pb-S2-pH
Volumen total = 28 ml
Volumen de solución problema = 15.2 ml
Volumen de solución salina (1,996 mg/l NaCl) = 12.8 ml
- CADMIO: Concentración de solución problema = 491.8 mg/l Cd^{2+}
 - (A) Identificación: Cd-S0-pH (mismas características)
 - (B) Identificación: Cd-S1-pH (mismas características)

Las pruebas se realizaron como sigue:

- 1) Se colocaron los volúmenes de trabajo en frascos de plástico de 35 ml, que podían ser solución problema sola o una mezcla con las cantidades ya señaladas.
- 2) Se prepararon soluciones de HNO_3 y NaOH con diferentes concentraciones para el ajuste del pH.
- 3) En cada frasco se añadieron las gotas necesarias de la solución ácida o básica, para obtener el pH necesario. El pH se toma como el valor leído después de 5 minutos de agitación.
- 4) Las muestras en que se formó precipitado, se filtraron con papel filtro Whatman no. 4. A las 24 horas se procedió al análisis de las muestras por absorción atómica (resultados, capítulo VII).

CAPITULO VI

CONDICIONES EXPERIMENTALES

VI.1 DISEÑO DE LAS PRUEBAS

El diseño de las pruebas experimentales de este trabajo se realizó considerando:

- 1) los objetivos del trabajo,
- 2) que el suelo no es homogéneo a pesar de provenir de profundidades similares, y
- 3) la duración estimada de las pruebas.

Así, la valoración de estos aspectos llevó a la decisión de realizar pruebas individuales que consideraran las variables:

- a) concentración del metal (Pb^{2+} o Cd^{2+}) en la solución contaminada almacenada, y
- b) salinidad de la solución colectora inferior (como NaCl).

Para tratar de entender el efecto de estas variables se trabajó con dos concentraciones diferentes de los metales, tres diferentes concentraciones salinas y un testigo; las pruebas se hicieron en 6 celdas para cada metal, cuyas combinaciones se muestran en la tabla 6.1.

Tabla 6.1 Combinaciones de las pruebas experimentales.

Metal	Conc.Metal/Salinidad	S0	S1	S2	Prueba control
Cd	Cd1		X	X	Cd1S0
	Cd2	X	X	X	
Pb	Pb1		X	X	Pb1S0
	Pb2	X	X	X	

Donde:

- Cd1 y Cd2 = concentraciones de cadmio: 491.8 y 989.2 mg/l Cd^{2+}

- Pb1 y Pb2 = concentraciones de plomo: 987.5 y 1 984.0 mg/l Pb^{2+}
- S0, S1 y S2 = concentraciones salinas: 0, 1 022 y 1 996 mg/l NaCl

VI.2 PRUEBAS PREVIAS

Antes de comenzar los experimentos de difusión fue necesario realizar algunas pruebas con el equipo, siendo las principales:

(A) REVISION DE LAS PARTES DE LAS CELDAS Y LOS MOTORES

La necesidad de tener una estructura hermética llevó a un proceso de depuración de las diferentes partes de las celdas (el principal problema fue el sellado de la tapa superior debido básicamente a una cuerda incompleta) que concluyó cuando se comprobó que: no existían fugas en las celdas, el émbolo se desplazaba fácilmente y el tubo de muestreo funcionaba bien. Para estas comprobaciones se utilizó agua solamente.

También se mejoró el sistema de agitación, corrigiendo defectos de la flecha y colocación del motor hasta que se logró la operación continua de varias horas.

(B) DETERMINACION DEL TIEMPO DE AGITACION

Esta prueba se realizó para determinar el tiempo de agitación necesario que garantizara un volumen homogéneo en la sección inferior de la celda, para que las muestras tomadas fueran representativas del mismo, y constó de dos tipos de ensayos.

En el primero se disolvió 1 g de cloruro de sodio (NaCl) en 610 ml de agua desionizada y luego de homogenizar se registró su conductividad (C_0). Posteriormente, a la sección inferior de una celda, se agregaron 590 ml de agua desionizada y luego de añadir 20 ml más conteniendo 1 g de NaCl disuelto, se puso a funcionar el motor. Cada media hora se tomaron muestras de 20 ml por el tubo

muestreador y se midió su conductividad, concluyendo la prueba cuando la lectura tomada fue aproximada a la de referencia C_0 . Así, el tiempo óptimo determinado fue de 5 hs.

En el segundo ensayo se analizó visualmente la distribución de una gota del colorante rodamina en el mismo volumen (610 ml), considerándose esta completa a los 40 min de agitación. Por seguridad se seleccionó el tiempo de 5 hs como adecuado.

VI.3 LABRADO DE MUESTRAS DE SUELO

La extracción de las muestras de suelo se realizó con base en la técnica de consolidación usada por la compañía TGC, a fin de no alterar las características del suelo. El mecanismo empleado consta de un gato hidráulico y una estructura de soporte fija. Esta estructura consta de dos placas rectangulares de acero unidas entre sí por cuatro cilindros metálicos; ambas placas tienen un orificio central de diámetro ligeramente menor al del contenedor del suelo para limitar su movimiento. La placa superior tiene además una estructura de soporte para el contenedor de suelo en su cara inferior; y la placa inferior, un dispositivo con un émbolo móvil, directamente debajo de su orificio central (fig.6.1).

Para obtener las muestras se fija un dispositivo encima del orificio de la placa superior. Este consta de una cuchilla metálica con borde inferior cónico y afilado, en la que se acopla en su parte superior el anillo de acero inoxidable (3 cm de altura). Se opera entonces el gato hidráulico moviéndose hacia arriba el émbolo, desplazando uniformemente el suelo hasta que penetra y sobresale unos centímetros por encima del anillo. Se libera entonces el anillo de acero inoxidable y se da un acabado a sus dos caras, removiendo los excedentes de suelo con un alambre. Una vez obtenidas las 10 muestras de trabajo, se almacenaron en medio húmedo para alterarlas lo menos posible. La tabla 6.2 muestra el tipo de suelo usado para cada celda.

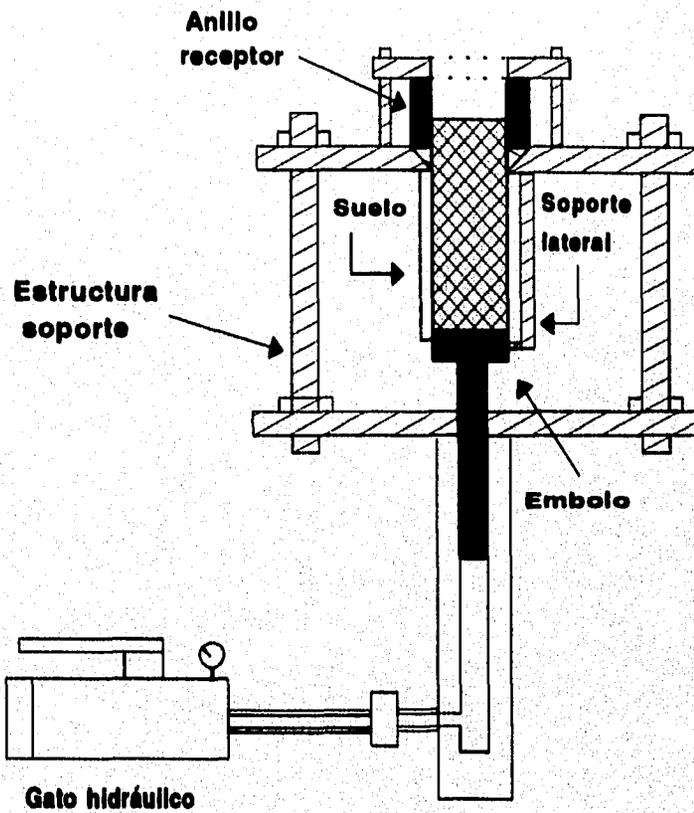


Figura 6.1 Representación del mecanismo de labrado de las muestras de suelo.

Tabla 6.2 Tipo de suelo para cada celda de difusión.

Tipo de suelo	Profundidad (m)	Muestreo	Celdas relacionadas
I	15.6 - 15.8	Junio-94	2
II	13.0 - 13.2	Junio-94	1
III	15.0 - 15.2	Junio-94	3 y 4
IV	16.1 - 16.3	Abril-95	5
V	16.3 - 16.5	Abril-95	10 y 11
VI	16.5 - 16.7	Abril-95	8
VII	14.7 - 14.9	Abril-95	7 y 9

VI.4 MONTAJE DE LAS CELDAS

El montaje se realizó como se indica:

- 1) Se preparó todo el material lavándolo perfectamente para eliminar los residuos de grasa de las partes que pudieran estar en contacto con las soluciones. Se engrasaron además los empaques y flechas.
- 2) Como primer paso se montó la flecha, aspa y el émbolo de la parte inferior.
- 3) Se agregó entonces a la sección inferior, un volumen conocido de la solución salina correspondiente casi igual a su capacidad.
- 4) Luego se colocó el anillo metálico con suelo, enroscándolo a la parte inferior y eliminándose el volumen sobrante por desplazamiento y por el tubo muestreador (se agregó una cantidad excedente para evitar la retención de aire).
- 5) La parte superior se unió enroscándola al anillo metálico y se le añadió un volumen conocido de la solución problema (mayor al necesario) con una espátula para no dañar el suelo.
- 6) Finalmente se colocó la tapa superior, eliminándose la cantidad sobrante a través del orificio central de la misma, ésto para eliminar al máximo la presencia de aire. Ya colocada la celda en su lugar, en la estructura de soporte, se selló el orificio

central con un tapón de corcho y una cubierta de silicón sobre el mismo. También al resto de las uniones se les puso silicón para garantizar la hermeticidad del dispositivo a fin de no permitir fugas de soluciones, ni efecto del aire del medio.

NOTA: durante el proceso de montaje se midieron cuidadosamente las cantidades eliminadas, a fin de tener un valor lo más exacto posible de los volúmenes que quedaron en las secciones superior e inferior de cada celda de difusión.

VI.5 CONDICIONES DE OPERACION DE LAS CELDAS

Las características de cada celda de difusión se muestran en la tabla 6.3.

VI.6 ANALISIS DE LOS MATERIALES UTILIZADOS

El objetivo de estas pruebas fue descartar el aporte de los metales pesados trabajados, Cd y Pb, por los materiales de las celdas y los ácidos usados en el análisis de las muestras. A continuación se comentan los experimentos realizados.

(A) ESTUDIO DEL SUELO

Al suelo usado en las celdas de difusión se le hicieron dos estudios. El primero, un análisis químico realizado por los laboratorios ABC, los declaró no detectados (ver tabla 4.2).

El segundo estudio consistió en una digestión total de muestras de suelo en el Horno de Microondas CEM, para lo que se usó una mezcla de: 0.5 g de suelo seco, 10 ml de agua desionizada, 5 ml de HNO_3 , 4 ml de HF y 1 ml de HCL (ácidos concentrados). Completado el proceso de digestión se añadieron 5 ml de H_3BO_3 al 2% en peso, calentando 5 min (44). Posteriormente se filtró en papel Whatman no. 4 y se analizó por espectrofotometría de absorción atómica.

Tabla 6.3 Condiciones de las celdas de difusión.

Metal: Cadmio					
No. celda	Clave	Sección superior		Sección inferior	
		Volumen (ml)	Conc. (mg/l) Cd ²⁺	Volumen (ml)	Conc. (mg/l) NaCl
1	Cd1S1	773	491.8	653	1 022
2	Cd2S1	772	989.2	642	1 022
3	Cd1S2	775	491.8	653	1 996
4	Cd2S2	773	989.2	643	1 996
5	Cd2S0	773	989.2	650	0
6	Cd1S0	730	491.8	867	0 (sin suelo)
Intervalo de temperatura del experimento: 18 a 24 °C					
Metal: Plomo					
No. celda	Clave	Sección superior		Sección inferior	
		Volumen (ml)	Conc. (mg/l) Pb ²⁺	Volumen (ml)	Conc. (mg/l) NaCl
7	Pb1S1	769.5	987.5	654	1 022
8	Pb2S1	773	1 984	653	1 022
9	Pb1S2	766	987.5	656	1 996
10	Pb2S2	768	1 984	650	1 996
11	Pb2S0	772	1 984	655	0
12	Pb1S0	1 000	987.5	777	0 (sin suelo)

Valores determinados con auxilio de las pruebas de adsorción.

Los resultados dieron como valores promedio: 0.0033 mg Cd²⁺/g suelo seco y 0.035 mg Pb²⁺/g suelo seco; que permitieron estimar la cantidad de estos metales en el suelo húmedo contenido en el anillo metálico en: 0.14 mg Cd²⁺ y 1.57 mg de Pb²⁺.

Los resultados de ambos estudios permiten establecer que la presencia natural de estos metales en el suelo trabajado es despreciable.

(B) ANALISIS DE LA GRASA

La grasa lubricante de la flecha de agitación se analizó debido a que penetró a la sección inferior de algunas celdas, por la flecha. La prueba consistió en someter una muestra de grasa de peso conocido a un proceso de digestión con: mezcla de HNO_3 + HCl (3:1) + calor y la acción final del ácido perclórico. En el análisis de la parte líquida final no se detectó cadmio ni plomo.

(C) ANALISIS DE LOS ACIDOS CLORHIDRICO Y NITRICO

Se trabajaron estos ácidos porque se usaron para la acidificación de las muestras y la preparación de las diluciones de análisis respectivamente. Para ello se prepararon tres diluciones de estas sustancias: HCl (2.44 N, 4.88 N y 7.32 N) y HNO_3 (2.97 N, 5.94 N y 8.91N). El análisis de estas diluciones por absorción atómica no detectó cadmio ni plomo.

Estas pruebas, permiten concluir que los materiales relacionados con los experimentos difusivos, no afectan el desarrollo y resultados de los mismos.

VI.7 MUESTREO DE LAS CELDAS

El proceso de obtención de muestras se caracterizó por: volúmenes extraídos e intervalos de tiempo variables que se establecieron según las lecturas de concentración que se obtenían. En general, el período de muestreo se redujo al obtenerse las primeras respuestas (lecturas de concentración para el metal de interés dentro de su límite de detección) y su variación posterior dependió del comportamiento de las diferencias de concentración entre las lecturas realizadas; mientras que el volumen de muestreo se redujo conforme aumentaron las lecturas de concentración (sección VII.4).

El procedimiento de muestreo se inició con la agitación de las celdas por un período de 5 hs, y luego se tomó las muestras de la manera siguiente:

- 1) Subir un poco el émbolo de la celda, girando aproximadamente 1/8 de vuelta su mango, quitar la pinza de Moore al tubo de muestreo, extenderlo y eliminar sus obstrucciones.
- 2) Extraer un volumen de desecho de aproximadamente 0.3 ml (6 gotas) subiendo el émbolo.
- 3) Finalmente extraer el volumen de muestra de interés subiendo el émbolo. Colocar la pinza de Moore y detener el motor de la celda correspondiente.
- 4) La muestra obtenida se acidifica con HNO_3 concentrado y se almacena en frascos de plástico en el cuarto frío hasta su análisis.

VI.8 CONSERVACION Y ANALISIS DE MUESTRAS

Las muestras acidificadas se conservaron en frascos de plástico debidamente identificados, que se almacenaron en el cuarto frío para evitar posibles problemas de evaporación.

El método de análisis se seleccionó considerando los siguientes factores:

- a) especificidad: que la respuesta sea únicamente a la sustancia de interés aún en presencia de otras.
- b) sensibilidad: intervalo de detección adecuado.
- c) precisión y certidumbre: que los resultados sean reproducibles.

Así, se seleccionó la espectrofotometría de absorción atómica. Método que consiste en la absorción de una luz monocromática por una nube de átomos del elemento analizado. Esta luz es producida por una fuente compuesta de los mismos átomos que están siendo analizados.

La forma de realizar el análisis consistió en preparar diluciones (cuando fue necesario) de la muestra correspondiente, que pudieran ser leídas dentro del intervalo determinado por el límite de detección de cada metal y un valor máximo de 2 mg/l. Se estableció este intervalo de detección para tener mayor precisión en las lecturas. Los valores para cada metal fueron:

- Cadmio: límite de detección = 0.028 mg/l, hasta 2 mg/l.
- Plomo: límite de detección = 0.19 mg/l, hasta 2 mg/l.

Las concentraciones de las diluciones preparadas se determinaron con el Espectrofotómetro de Absorción Atómica (marca Perkin Elmer 1,100 B), y sus valores se corrigieron con un programa que considera la reducción progresiva del volumen de la sección inferior.

CAPITULO VII

RESULTADOS

VII.1 ISOTERMAS DE ADSORCION OBTENIDAS

CADMIO

Los datos de concentraciones iniciales C_0 y de equilibrio C_e de las soluciones de cadmio, se dan en la tabla 7.1. Su ajuste se realizó por el método no lineal de Freundlich. Se utilizaron diferentes relaciones: masa de suelo/vol. de solución, sus gráficas se dan en la fig. 7.1, y los coeficientes de correlación en la tabla 7.2. El análisis de éstos datos permitió seleccionar las concentraciones de las pruebas de difusión; bajo la condición de que garantizaran que aún en el caso de una adsorción máxima por el suelo, quedara una cantidad suficiente del metal que al difundirse pudiera ser detectada por el equipo de absorción atómica. Se analizaron los valores de C_e para la prueba con relación: 2 g suelo / 20 ml solución, por ser esta proporción suelo:solución la más cercana a la de las celdas. El análisis se hizo como lo muestra el ejemplo:

- Se usan para las partes de la celda valores medios:

Volumen superior = 770 ml, Volumen inferior = 650 ml

- Y los datos de concentración $C_{0 \text{ (real)}}$ y C_e de tabla 7.1 .

- Así, para: $C_{0 \text{ (real)}} = 493.6 \text{ mg/l Cd}^{2+}$ y $C_e = 14.46 \text{ mg/l Cd}^{2+}$

Suponiendo que luego de la adsorción por el suelo, la concentración en solución fuera C_e ; y considerando la situación más crítica de tener el volumen total inicial, la concentración de equilibrio es:

$$C_{ef} = [(14.46 \text{ mg/l Cd}^{2+}) (770 \text{ ml})] / (770+650) \text{ ml} = 7.84 \text{ mg/l Cd}^{2+}$$

Un cálculo similar arroja para la concentración de:

$$C_{0 \text{ (real)}} = 985 \text{ mg/l Cd}^{2+}, \text{ una } C_{ef} = 93.27 \text{ mg/l Cd}^{2+}$$

Ambos valores son mayores que el límite de detección por absorción atómica con spoiler: 0.028 mg/l Cd^{2+} . Así, las concentraciones teóricas seleccionadas fueron: 500 y 1000 mg/l de Cd^{2+} .

Tabla 7.1 Datos de las isotermas de cadmio.

C_o (mg/l) Cd^{2+}	Relación: 1 g suelo/20 ml solución		Relación: 2 g suelo/20 ml solución		Relación: 4 g suelo/20 ml solución	
	C_e (mg/l) Cd^{2+}	q (mg/g) Cd^{2+}	C_e (mg/l) Cd^{2+}	q (mg/g) Cd^{2+}	C_e (mg/l) Cd^{2+}	q (mg/g) Cd^{2+}
19.5	0.05	0.39	0.03	0.20	0.04	0.10
100.3	0.43	2.00	0.23	1.00	0.19	0.50
200.5	2.89	3.95	0.86	2.00	0.46	1.00
351.0	21.81	6.58	4.95	3.46	1.35	1.75
493.6	67.27	8.53	14.46	4.79	3.66	2.45
713.6	191.55	10.44	68.58	6.45	14.17	3.50
985.0	365.60	12.39	172.00	8.13	42.50	4.71
1 448.0	715.33	14.65	456.67	9.91	164.83	6.42
Intervalo de pH	5.5 - 8.2		6.2 - 7.9		7.2 - 8	

63

Tabla 7.2 Resultados de la correlación no-lineal de Freundlich para los datos de las pruebas de isotermas de cadmio.

Relación: g suelo/ml solución	Número de datos ajustados	r^2	K_{fr} (ml/g) ⁿ	N
1 g / 20 ml	8	0.9348	20.1134	0.3423
2 g / 20 ml	8	0.9159	18.5333	0.3763
4 g / 20 ml	8	0.8968	23.1661	0.461

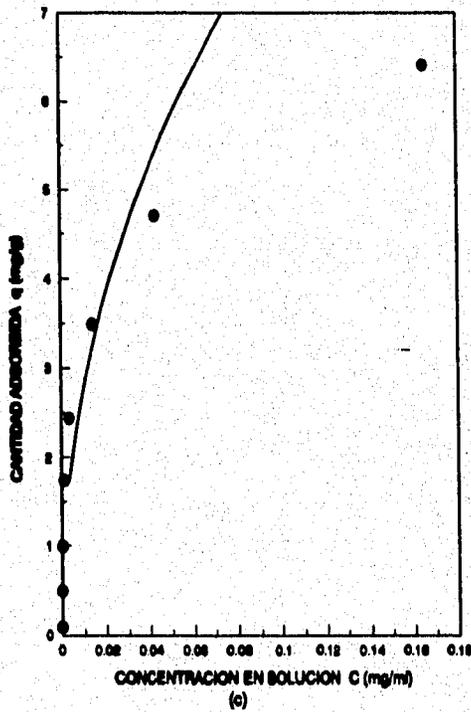
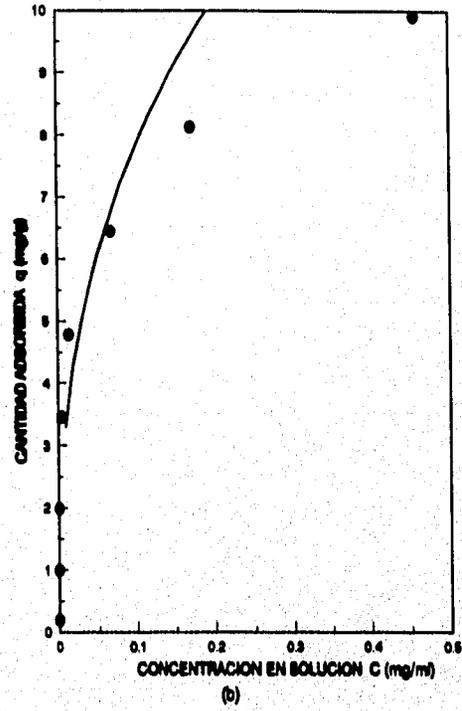
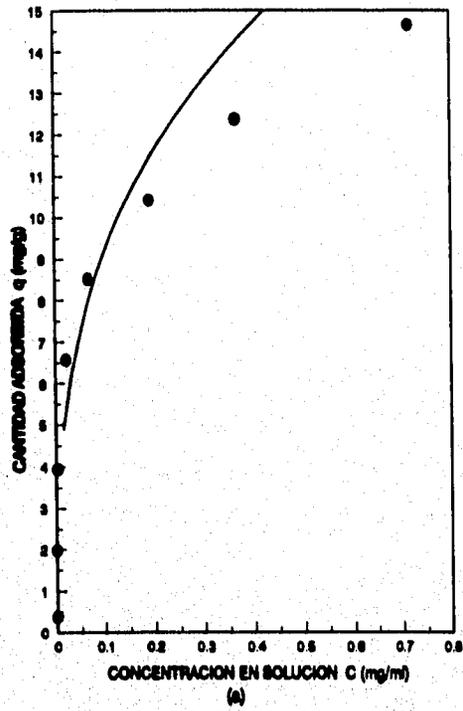


Figura 7.1 Isothermas no lineales de cadmio para las relaciones:
 a) 1 g suelo/20 ml solución, b) 2 g suelo/20 ml solución y c) 4 g suelo/20 ml solución.

PLOMO

Los datos de la isoterma de plomo se dan en la tabla 7.3.

Tabla 7.3 Datos de la isoterma de plomo:
relación de 2 g suelo / 20 ml solución.

C_o (mg/l) Pb^{2+}	C_e (mg/l) Pb^{2+}	q (mg/g) Pb^{2+}
19.8	0.00	0.20
107.1	0.35	1.07
208.7	0.56	2.08
500.8	1.44	4.99
1 008.6	2.38	10.06
1 973.2	4.35	19.69

El ajuste de los valores fue lineal con una buena correlación, por lo que se decidió no realizar otras pruebas. La gráfica de la isoterma se da en la figura 7.2, y su correlación fue:

- Correlación, $r^2 = 0.993$, y - $K_d = 4\ 548.644$ ml/g

y por tanto, la expresión de la isoterma es:

$$q = K_d C = 4\ 548.644 * C \text{ mg } Pb^{2+}/g \text{ suelo}$$

Para este metal se seleccionaron los valores teóricos de 1000 y 2000 mg/l de Pb^{2+} para las pruebas de difusión. Esto de un análisis similar al de cadmio, considerando los datos correspondientes de C_e para la prueba con relación: 2 g suelo / 20 ml solución, en los cálculos de equilibrio (ver tabla 7.3):

- C_o (real) = 1 008.6 mg/l Pb^{2+} y $C_e = 2.3765$ mg/l Pb^{2+}

usando valores medios, en el equilibrio se tendría:

$$C_{ef} = [(2.3765 \text{ mg/l } Pb^{2+}) (770 \text{ ml})] / (770+650) \text{ ml} = 1.29 \text{ mg/l } Pb^{2+}$$

Un cálculo similar arroja para la concentración de:

- C_o (real) = 1 973.2 mg/l Pb^{2+} , una $C_{ef} = 2.36$ mg/l Pb^{2+}

Ambos valores son mayores que el límite de detección por absorción atómica con spoiler: 0.19 mg/l Pb^{2+} .

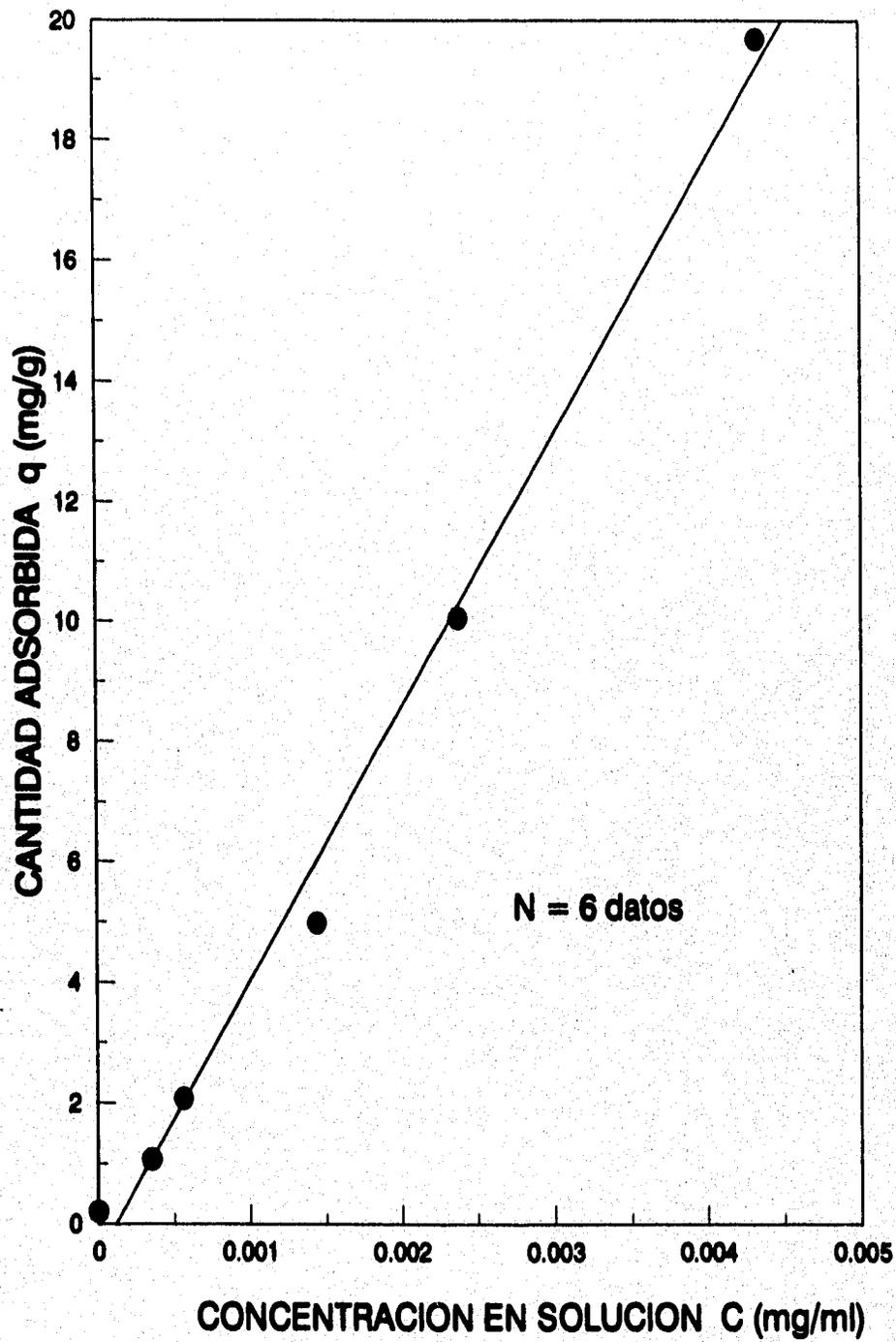


Figura 7.2 Isoterma lineal de plomo para una relación de 2 g suelo/20 ml solución.

VII.2 PRUEBAS DE ADSORCION CON SUELO HUMEDO

Los resultados de estas pruebas se muestran en las tablas 7.4 y 7.5, y sus gráficas en la figura 7.3.

El análisis de la figura 7.3 permite ver que en el caso de cadmio la adsorción alcanza valores casi estables aproximadamente a las 10 hs, y en el caso de plomo esto se logra en casi 5 hs. El proceso es mucho más rápido en el caso de plomo. También se aprecia que el efecto de la salinidad es poco importante, ya que las curvas son muy parecidas en sus valores y comportamientos, particularmente en el caso del plomo.

CADMIO

Las concentraciones mínimas que se obtuvieron para el Cd confirmaron que la elección de las concentraciones de trabajo fue adecuada, ya que con la concentración menor se obtuvieron los valores de equilibrio de (ver tabla 7.4):

- Prueba: A-2A, $C_{e\ min} = 16.3\ \text{mg/l Cd}^{2+}$

En el equilibrio, considerando valores promedio de los volúmenes de las partes de la celda:

Volumen superior = 770 ml, Volumen inferior = 650 ml

$$C_{ef} = [(16.3\ \text{mg/l Cd}^{2+}) (770\ \text{ml})] / (770+650)\text{ml} = 8.84\ \text{mg/l Cd}^{2+}$$

$$C_{ef} = 8.84\ \text{mg/l Cd}^{2+}$$

- Prueba: A-3A, $C_{e\ min} = 23.2\ \text{mg/l Cd}^{2+}$

En el equilibrio, considerando valores promedio de los volúmenes de las partes de la celda:

$$C_{ef} = [(23.2\ \text{mg/l Cd}^{2+}) (770\ \text{ml})] / (770+650)\text{ml} = 12.58\ \text{mg/l Cd}^{2+}$$

$$C_{ef} = 12.58\ \text{mg/l Cd}^{2+}$$

Estos cálculos permiten concluir que en consecuencia la concentración superior (989.2 mg/l Cd²⁺) es también adecuada, pues ambos valores de C_{ef} son mayores que el límite de detección por absorción atómica para el Cd (0.028 mg/l Cd²⁺).

PLOMO

Para este metal se tienen los cálculos siguientes (datos de tabla 7.5):

- Prueba: A-2A, C_{e min} = 0.27 mg/l Pb²⁺

En el equilibrio, considerando valores promedio de los volúmenes de las partes de la celda:

$$C_{ef} = [(0.27 \text{ mg/l Pb}^{2+}) (770 \text{ ml})] / (770+650) \text{ ml} = 0.146 \text{ mg/l Pb}^{2+}$$

$$C_{ef} = 0.146 \text{ mg/l Pb}^{2+}$$

- Prueba: A-3A, C_{e min} = 0.262 mg/l Pb²⁺

En el equilibrio, considerando valores promedio de los volúmenes de las partes de la celda:

$$C_e = [(0.262 \text{ mg/l Pb}^{2+}) (770 \text{ ml})] / (770+650) \text{ ml} = 0.142 \text{ mg/l Pb}^{2+}$$

$$C_{ef} = 0.142 \text{ mg/l Pb}^{2+}$$

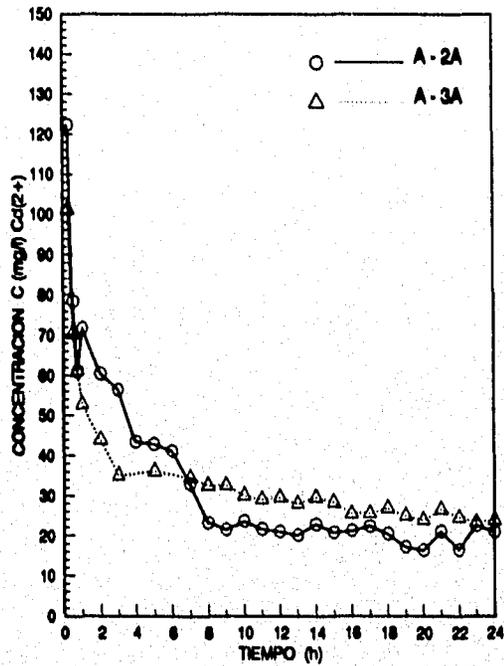
Estos cálculos parecen indicar que las concentraciones de trabajo seleccionadas para este metal no fueron adecuadas, pues ambos valores estimados de C_{ef} son menores del límite de detección por absorción atómica para Pb (0.19 mg/l Pb²⁺). Además indica, que el suelo original tiene -bajo las condiciones de trabajo de las celdas difusivas-, la capacidad de provocar un pH alto en el medio de la celda difusiva (pH: 5.6-7.3), lo que junto con la formación de un precipitado blanco y el apoyo bibliográfico permiten establecer que: a) la retención de plomo se debe básicamente a su precipitación como un compuesto insoluble, y b) bajo las condiciones de trabajo, no es de esperarse una difusión de plomo en las celdas experimentales.

Tabla 7.4 Resultados de experimentos con suelo húmedo para cadmio.

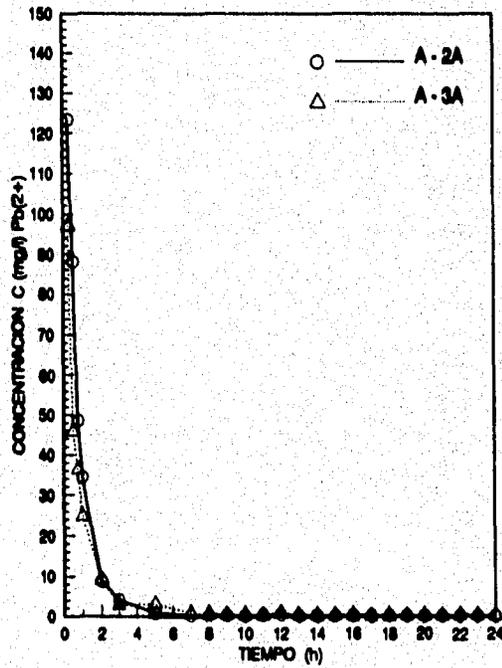
TIEMPO DE CONTACTO (hs)	PRUEBA: A - 2A Wsuelo = 7g V _{solución problema} = 31.5 ml C _o = 491.8 mg/l Cd ²⁺	PRUEBA: A - 3A Wsuelo = 4.12 g V _{solución problema} = 18.64 ml V _{solución salina} = 15.73 ml (1 022 mg/l NaCl) C _o = 491.8 mg/l Cd ²⁺
	C (mg/l) Cd ²⁺	C (mg/l) Cd ²⁺
0	491.8	266.72
1/4	122.3	101.2
2/4	78.5	70.4
3/4	61.0	61.2
1	71.7	52.8
2	60.4	43.9
3	56.4	35.0
4	43.5	----
5	42.9	36.1
6	41.2	----
7	32.9	34.5
8	23.2	32.6
9	21.5	32.5
10	23.6	30.0
11	21.6	29.0
12	21.0	29.5
13	20.1	27.9
14	22.8	29.5
15	20.8	28.3
16	21.2	25.5
17	22.3	25.5
18	20.4	26.7
19	17.1	24.9
20	16.3	23.8
21	21.0	26.4
22	16.4	24.6
23	22.5	23.2
24	20.9	23.7
pH	6.4 - 7.0	6.4 - 6.9

Tabla 7.5 Resultados de experimentos con suelo húmedo para plomo.

TIEMPO DE CONTACTO (hs)	PRUEBA: A - 2A Wsuelo = 7 g V _{solución problema} = 31.5 ml C _o = 987.5 mg/l Pb ²⁺	PRUEBA: A - 3A Wsuelo = 4.12 g V _{solución problema} = 18.64 ml V _{solución salina} = 15.73 ml (1 022 mg/l NaCl) C _o = 987.5 mg/l Pb ²⁺
	C (mg/l) Pb ²⁺	C (mg/l) Pb ²⁺
0	987.5	535.55
1/4	123.4	97.1
2/4	88.2	46.0
3/4	48.6	36.5
1	34.5	25.0
2	8.95	9.17
3	4.15	2.94
4	----	----
5	1.0	3.08
6	----	----
7	0.41	0.92
8	0.38	0.75
9	0.39	0.56
10	0.27	0.44
11	0.47	0.46
12	0.53	1.00
13	0.33	0.48
14	0.41	0.36
15	0.35	0.37
16	0.39	0.33
17	0.31	0.26
18	0.37	0.33
19	0.40	0.41
20	0.40	0.36
21	0.36	0.35
22	0.41	0.48
23	0.28	0.39
24	0.27	0.34
pH	5.6 - 7.2	5.6 - 7.3



(a)



(b)

Figura 7.3 Adsorción con suelo húmedo y tiempo creciente: (a) cadmio y (b) plomo.

VII.3 PRUEBAS DE PRECIPITACION

Los resultados de estas pruebas se dan en las tablas 7.6 y 7.7, y sus gráficas en la figura 7.4.

El análisis de los datos y gráficas obtenidas permite establecer que, en el caso del cadmio el proceso de precipitación es importante a valores de $\text{pH} > \sim 8.5$, y para plomo a valores de $\text{pH} > \sim 6.1$. Esto, más el apoyo biliográfico, lleva a algunas conclusiones:

- A) Por las sustancias empleadas: agua desionizada y soluciones de NaCl , PbCl_2 , CdCl_2 , NaOH y HNO_3 , y el hecho de que los precipitados se formen a un pH básico que se alcanza usando solución de NaOH que aumenta considerablemente la concentración de iones OH^- en solución; se puede suponer que los compuestos insolubles formados en estas pruebas son hidróxidos de cadmio y plomo (ver anexo).
- B) Analizando los valores de pH de máxima precipitación y los intervalos de pH de otras pruebas para cada metal:

CADMIO

Pruebas de adsorción con suelo seco:

- . Relación : 1 g suelo/20 ml solución, intervalo de pH: 5.51-8.2
- . Relación : 2 g suelo/20 ml solución, intervalo de pH: 6.23-7.85
- . Relación : 4 g suelo/20 ml solución, intervalo de pH: 7.2-8

Pruebas de adsorción con suelo húmedo:

- . Prueba A-2A: 7 g suelo original/31.5 ml solución, intervalo de pH: 6.4-6.98
- . Prueba A-3A: 4.12 g suelo original / [18.64 ml solución + 15.73 ml solución salina - 1022 mg/l NaCl -], intervalo de pH: 6.43-6.86

PLOMO

Pruebas de adsorción con suelo seco:

- . Relación : 2 g suelo/20 ml solución, intervalo de pH: 7-8.5

Pruebas de adsorción con suelo húmedo:

- . Prueba A-2A: 7 g suelo original/31.5 ml solución, intervalo de pH: 5.6-7.2
- . Prueba A-3A: 4.12 g suelo original / [18.64 ml solución + 15.73 ml solución salina - 1022 mg/l NaCl-], intervalo de pH: 5.6-7.3

Se puede establecer que:

- B.1 - Definitivamente el precipitado blanco (mismas características físicas que el generado en las pruebas de precipitación) formado en las celdas de difusión con plomo, se debe a que el suelo tiene la capacidad de dar al medio un pH mayor que el identificado como de máxima precipitación (6.1), y por lo ya comentado es de esperarse que dicho precipitado este constituido en su mayor parte por hidróxidos insolubles del metal. Por lo tanto no se espera difusión de iones Pb^{2+} hacia la parte inferior de las celdas respectivas, esto apoyado por el factor extra de la obstrucción de poros del suelo que puede causar el asentamiento progresivo de las partículas de hidróxido precipitado.

- B.2 - En el caso del cadmio no hay riesgo de precipitación del metal al menos como hidróxido insoluble, pues el pH de máxima precipitación (8.5) es mayor que los intervalos de pH obtenidos en las diferentes pruebas realizadas (donde se usan relaciones: suelo/solución, menores, similares y mayores a las de las celdas experimentales).

Tabla 7.6 Resultados de pruebas de precipitación para cadmio.

PRUEBA: Cd-S0-pH Vsol. problema = 28 ml C _o = 491.8 mg/l Cd ²⁺		PRUEBA: Cd-S1-pH Vsol. problema = 15.2 ml C _o = 491.8 mg/l Cd ²⁺ Vsol. salina = 12.8 ml Csalina = 1 022 mg/l NaCl C _{e equilibrio} = 266.98 mg/l Cd ²⁺	
pH	C _e (mg/l) Cd ²⁺	pH	C _e (mg/l) Cd ²⁺
1.9	477.9	1.85	266.5
2.2	481.4	2.55	268.4
3.08	479.7	3.43	262.4
3.24	481.4	3.96	265.5
5.16	486.4	4.25	260.0
6.6	477.6	4.94	259.8
6.8	471.6	5.0	261.6
7.55	472.1	5.64	261.4
7.7	410.48	6.0	257.7
8.09	420.4	6.31	257.6
8.25	393.3	6.64	258.5
8.5	234.1	6.86	257.2
9.0	114.6	7.22	255.3
9.15	18.3	8.12	201.3
10.55	0.47	8.93	88.8
10.8	3.44	9.5	19.8
11.4	0.55	11.1	0.89
12.45	1.86	13.0	3.08
12.9	10.95		
13.0	3.70		

Tabla 7.7 Resultados de pruebas de precipitación para plomo.

PRUEBA: Pb-S0-pH Vsol. problema = 28 ml C _o = 987.5 mg/l Pb ²⁺		PRUEBA: Pb-S1-pH Vsol. problema = 15.2 ml C _o = 987.5 mg/l Pb ²⁺ Vsol. salina = 12.8 ml Csalina = 1 022 mg/l NaCl C _{o equilibrio} = 536.07 mg/l Pb ²⁺		PRUEBA: Pb-S2-pH Vsol. problema = 15.2 ml C _o = 987.5 mg/l Pb ²⁺ Vsol. salina = 12.8 ml Csalina = 1 996 mg/l NaCl C _{o equilibrio} = 536.07 mg/l Pb ²⁺	
pH	C _e (mg/l) Pb ²⁺	pH	C _e (mg/l) Pb ²⁺	pH	C _e (mg/l) Pb ²⁺
1.52	919.8	1.65	532.5	1.9	531.9
2.46	864.4	2.67	531.9	3.75	534.4
3.24	966.0	3.37	531.2	4.74	537.8
4.26	978.6	4.50	539.2	4.78	532.7
4.48	1 004.6	4.66	535.2	5.03	531.5
4.94	1 000.0	5.16	530.1	5.53	500.0
5.25	990.8	5.95	506.3	5.82	499.5
5.59	948.4	6.04	492.7	6.15	428.5
5.70	904.6	6.3	216.7	6.43	189.6
6.0	827.8	6.65	44.0	7.0	2.84
6.15	691.0	6.72	2.75	7.2	4.27
6.9	15.77	7.54	8.88	7.74	3.4
7.15	18.26	8.85	1.25	8.1	2.63
9.86	0.25	9.93	0.83	9.3	1.62
10.50	0.27	10.95	0.33	10.70	0.38
10.70	0.20	11.01	0.29	11.25	0.56
11.09	0.10	12.22	13.87	11.70	2.02
12.02	3.39	13.15	188.9	13.1	203.0
12.64	23.78				
13.37	422.0				

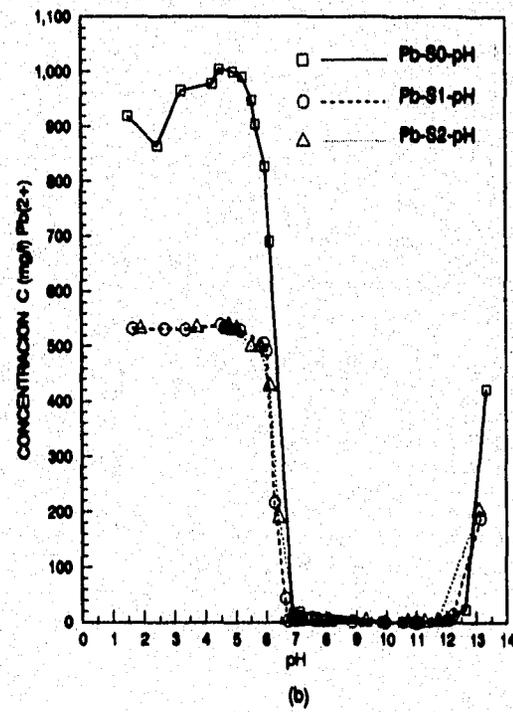
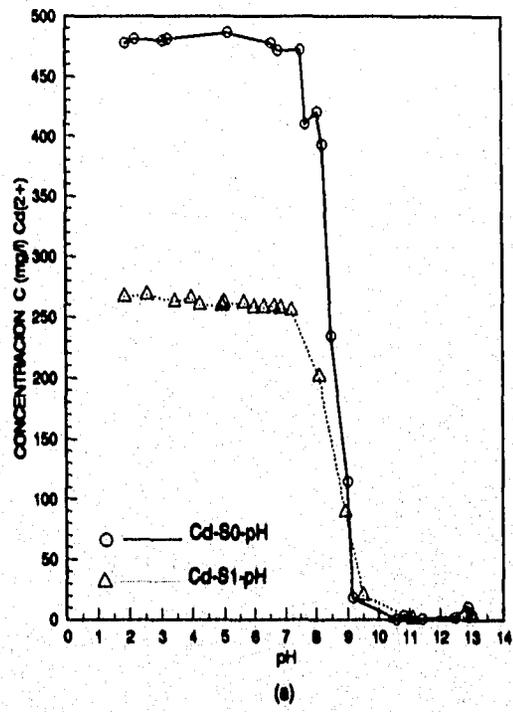


Figura 7.4 Curvas experimentales de precipitación a diferentes condiciones para: a) cadmio y b) plomo.

VII.4 PRUEBAS DE DIFUSION

Los datos que se obtuvieron para estas pruebas se dan en las tablas 7.8, 7.9 y 7.10. Las gráficas de estos datos experimentales se dan en la sección VIII.2.

Estos datos se obtuvieron después de corregir por volumen; es decir referir la concentración al volumen inicial de la parte inferior de cada una de las celdas con suelo; las celdas sin suelo se consideraron siempre homogéneas y sirvieron sólo como control para analizar el posible efecto de adsorción de los materiales hacia los metales de interés. Lo anterior se realizó para poder usar el programa POLLUTEV6 que entre sus condiciones tiene la de usar un volumen constante, y diferenciar además el proceso normal de concentrar la solución debido a la extracción de volúmenes de desecho y muestreo, y el debido a la migración de contaminantes. La forma de corrección se realizó como lo expresa la siguiente fórmula general:

$$C \text{ (muestreo N)} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Masa de metal eliminado hasta el muestreo N-1} \\ + \text{Masa restante del metal en la sección inferior al} \\ \text{muestreo N " C(N)*V(N-1)" } \end{array} \right\} / V \text{ inicial de cada celda}$$

El análisis de los valores dados en las tablas 7.8, 7.9 y 7.10 muestra claramente que en el caso del metal plomo no hubo difusión, tal como se esperaba. En cambio el cadmio si se difundió, principalmente en las celdas con concentración de 989.2 mg/l de Cd^{2+} ; mientras que en las de 491.8 mg/l de Cd^{2+} el proceso difusivo fue mucho más lento.

En cuanto a las celdas de control, 6 y 12, el análisis de sus datos y los valores medios de variación (3.5% para la celda 6 de cadmio y 2.5% para la celda 12 de plomo) muestra claramente que el efecto de adsorción de los materiales de construcción hacia los metales trabajados es despreciable.

Tabla 7.8 Resultados de pruebas de difusión para cadmio.

FECHA DE: MUESTREO (análisis)	CONCENTRACIÓN DE METAL (mg/l) Cd ²⁺					
	C E L D A					
	1	2	3	4	5	6
18-04-95 (27-04-95)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00 (20/4/95)	225
27-04-95 (27-04-95)	ND	ND	ND	0.08	ND	221
04-05-95 (05-05-95)	0.05	0.04	0.04	0.12	0.05	217
11-05-95 (12-05-95)	0.05	ND	0.04	0.11	ND	224
25-05-95* (26-05-95)	0.07	ND	0.65	0.08	ND	218
08-06-95 (09-06-95)	0.22	1.95	0.06	1.65	ND	219
14-06-95 (16-06-95)	0.06	6.54	ND	4.76	0.20	215
21-06-95 (23-06-95)	0.06	14.53	ND	9.62	ND	222
24-06-95 (26-06-95)	-----	17.19	-----	12.05	-----	---
27-06-95 (30-06-95)	-----	20.06	-----	14.86	-----	---
30-06-95 (30-06-95)	-----	24.64	-----	18.08	-----	---
03-07-95 (07-07-95)	-----	28.84	-----	18.93	-----	---
05-07-95 (07-07-95)	0.07	32.95	0.07	20.51	1.42	209
07-07-95 (07-07-95)	-----	35.21	-----	23.36	1.93	---
10-07-95 (14-07-95)	-----	39.85	-----	25.66	2.68	---
12-07-95 (14-07-95)	-----	41.73	-----	27.93	3.41	---

*, esfera de impacto (0.016 mg/l); los demás datos son con spoiler.
 ND, indica no detectado por absorción atómica (límite= 0.028 mg/l).

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Tabla 7.8 Resultados de pruebas de difusión para cadmio.

FECHA DE: MUESTREO (análisis)	CONCENTRACIÓN DE METAL (mg/l) Cd ²⁺					
	C E L D A					
	1	2	3	4	5	6
14-07-95 (14-07-95)	-----	43.34	-----	30.22	4.31	----
17-07-95 (04-08-95)	-----	48.52	-----	32.25	5.24	----
19-07-95 (04-08-95)	0.05	50.00	0.17	34.08	6.07	218
21-07-95 (04-08-95)	-----	53.51	-----	34.59	7.01	-----
26-07-95 (04-08-95)	0.06	56.95	0.27	38.90	8.53	-----
01-08-95 (04-08-95)	-----	62.51	-----	42.35	10.70	-----
02-08-95 (04-08-95)	0.05	-----	0.34	-----	-----	213
16-08-95 (24-08-95)	0.04	76.72	0.56	50.47	15.92	213
30-08-95 (06-09-95)	0.03	99.59	0.76	54.85	18.57	211
13-09-95 (18-09-95)	0.05	101.13	1.01	58.89	25.28	210
27-09-95 (28-09-95)	0.04	113.65	1.37	66.13	27.20	209
11-10-95 (27-11-95)	0.04	124.55	1.64	65.23	29.88	219
25-10-95 (27-11-95)	0.05	129.94	1.90	70.74	33.00	223
08-11-95 (27-11-95)	0.04	132.81	2.11	68.76	32.13	211
22-11-95 (27-11-95)	0.05	136.46	2.27	69.91	30.59	219
13-12-95 (18-01-96)	0.13	139.24	2.55	70.12	37.42	234

* , esfera de impacto (0.016 mg/l); los demás datos son con spoiler.
ND, indica no detectado por absorción atómica (límite= 0.028 mg/l).

Tabla 7.8 Resultados de pruebas de difusión para cadmio.

FECHA DE: MUESTREO (análisis)	CONCENTRACIÓN DE METAL (mg/l) Cd ²⁺					
	C E L D A					
	1	2	3	4	5	6
15-01-96 (18-01-96)	0.10	140.74	2.83	74.78	35.60	212

* , esfera de impacto (0.016 mg/l); los demás datos son con spoiler.
 ND, indica no detectado por absorción atómica (límite= 0.028 mg/l).

+ Duración total de la prueba: - celdas 1, 2, 3, 4 y 6;
 271.75 días.
 - celda 5; 270 días.

Tabla 7.9 Resultados de pruebas de difusión para plomo.

FECHA DE: MUESTREO (análisis)	CONCENTRACIÓN DE METAL (mg/l) Pb ²⁺					
	C E L D A					
	7	8	9	10	11	12
25-04-95 (04-05-95)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	564
03-05-95 (04-05-95)	0.28	ND	ND	ND	ND	562
10-05-95 (11-05-95)	0.21	ND	ND	ND	ND	551
24-05-95* (25-05-95)	0.23	0.10	0.20	0.09	0.09	521
07-06-95 (08-06-95)	0.27	ND	ND	ND	ND	539
14-06-95 (16-06-95)	0.22	ND	ND	ND	ND	563
21-06-95 (22-06-95)	ND	ND	ND	ND	ND	525
05-07-95 (07-07-95)	ND	ND	ND	ND	ND	551
19-07-95 (04-08-95)	ND	ND	ND	ND	ND	571
02-08-95 (04-08-95)	ND	ND	ND	ND	ND	539
30-08-95 (06-09-95)	ND	ND	ND	ND	ND	522
27-09-95 (28-09-95)	ND	ND	ND	ND	ND	542
25-10-95 (28-11-95)	ND	ND	ND	ND	ND	555
22-11-95 (28-11-95)	ND	ND	ND	ND	ND	554
13-12-95 (18-01-96)	ND	ND	0.46	ND	ND	579

* , esfera de impacto (límite 0.079 mg/l) ; las demás se hicieron con spoiler.

ND, indica no detectado por absorción atómica (límite= 0.19 mg/l).

Tabla 7.9 Resultados de pruebas de difusión para plomo.

FECHA DE: MUESTREO (análisis)	CONCENTRACIÓN DE METAL (mg/l) Pb ²⁺					
	C E L D A					
	7	8	9	10	11	12
10-01-96 (18-01-96)	ND	ND	0.26	ND	ND	574

* , esfera de impacto (límite 0.079 mg/l); las demás se hicieron con spoiler.

ND, indica no detectado por absorción atómica (límite= 0.19 mg/l).

+ Duración total de la prueba: - celdas 7, 8, 9, 10, 11 y 12;
259.8 días

Tabla 7.10 Datos finales de las pruebas de difusión.

Metal	No. Celda	Sección inferior		Sección superior	
		C (mg/l) Cd ²⁺	pH	C (mg/l) Cd ²⁺	pH
Cadmio	1	0.1	7.5	3.55	6.67
	2	140.74	6.1	221.25	6.6
	3	2.83	6.82	13.08	6.55
	4	74.78	6.1	102.5	6.57
	5	35.6	6.3	54.0	6.25
	6	212.0	3.8	-----	---
Plomo	No. Celda	C (mg/l) Pb ²⁺	pH	C (mg/l) Pb ²⁺	pH
	7	(ND)	7.2	0.41	7.23
	8	(ND)	7.18	1.36	7.15
	9	0.26	7.25	0.72	7.30
	10	(ND)	7.22	0.84	7.2
	11	(ND)	7.1	0.81	6.95
	12	574.0	3.74	-----	---

ND, indica no detectado por absorción atómica (límite= 0.19 mg/l Pb²⁺).

Terminadas las pruebas de difusión se realizó un análisis de las concentraciones de sodio de las soluciones de cada una de las secciones (tabla 7.11). Estos datos indican que hubo una difusión prácticamente completa de la salinidad en las celdas y que la influencia del suelo en los niveles de iones sodio es despreciable.

Tabla 7.11 Concentraciones de sodio al inicio y fin de las pruebas de difusión para las celdas con cadmio.

No. Celda	Sección inferior		Sección superior	
	INICIO C (mg/l) Na ⁺	FINAL C (mg/l) Na ⁺	INICIO C (mg/l) Na ⁺	FINAL C (mg/l) Na ⁺
1	402.16	171.9	0	162.4
2	402.16	173.6	0	162.2
3	785.42	319.0	0	307.3
4	785.42	320.3	0	313.7
5	0.0	24.9	0	24.31

OBSERVACION FISICA DEL SUELO

Concluídas las pruebas, se extrajeron las muestras de suelo de las celdas sin alterar su estructura y se observaron con microscopio óptico, analizando la superficie superior, inferior y externa de las muestras cilíndricas y las caras resultantes de diferentes cortes provocados naturalmente. En forma general se observó:

(a) Suelo de celdas con cadmio

No se encontró ninguna característica particular en las superficies ni caras verticales, lo que fortalece la idea de que no hubo precipitación de este metal.

(b) Suelo de celdas con plomo

- En la superficie superior se distinguió una capa de cristales blancos.
- El análisis de diferentes cortes verticales, mostró que el espesor de la capa de material depositado era de unos 3 mm, de manera que la penetración del material fue mínima.

CAPITULO VIII

DETERMINACION DE LOS COEFICIENTES

VIII.1 PROGRAMA POLLUTEv6

El POLLUTEv6 (17) es un programa que tiene más de 10 años de ser usado en la industria, para el análisis de la migración de contaminantes y como herramienta para el diseño de rellenos sanitarios. Una ventaja importante del programa, es que tiene una interfase gráfica fácil de entender, que permite agregar, editar, ejecutar, imprimir y desplegar datos en forma rápida y flexible.

Este programa comprende dentro de su fundamento teórico los mecanismos de transporte: advección, difusión y dispersión; los mecanismos de retardo: sorción (lineal, no lineal de Freundlich y no lineal de Langmuir), decaimiento biológico o radiactivo, y condiciones de frontera propias de una situación particular. Su solución se fundamenta en la división del estrato en capas finitas y las condiciones de frontera respectivas. Las ecuaciones en que se fundamenta este programa se describen en el capítulo 3.

Sus resultados son muy cercanos a los reales y con poco tiempo de computación, ofreciendo además la posibilidad de poder determinar la concentración de contaminante directamente a un cierto tiempo, sin necesidad de calcular las concentraciones a tiempos anteriores.

Para poder usar este programa en la determinación de los coeficientes de distribución y difusión de las celdas empleadas en este trabajo, fue necesario hacer un análisis del sistema que representa la celda y así poder plantear las condiciones de frontera a usar, hacer las consideraciones necesarias y establecer los datos a manejar. Así, con base en este análisis se establecieron las siguientes consideraciones (figura 8.1):

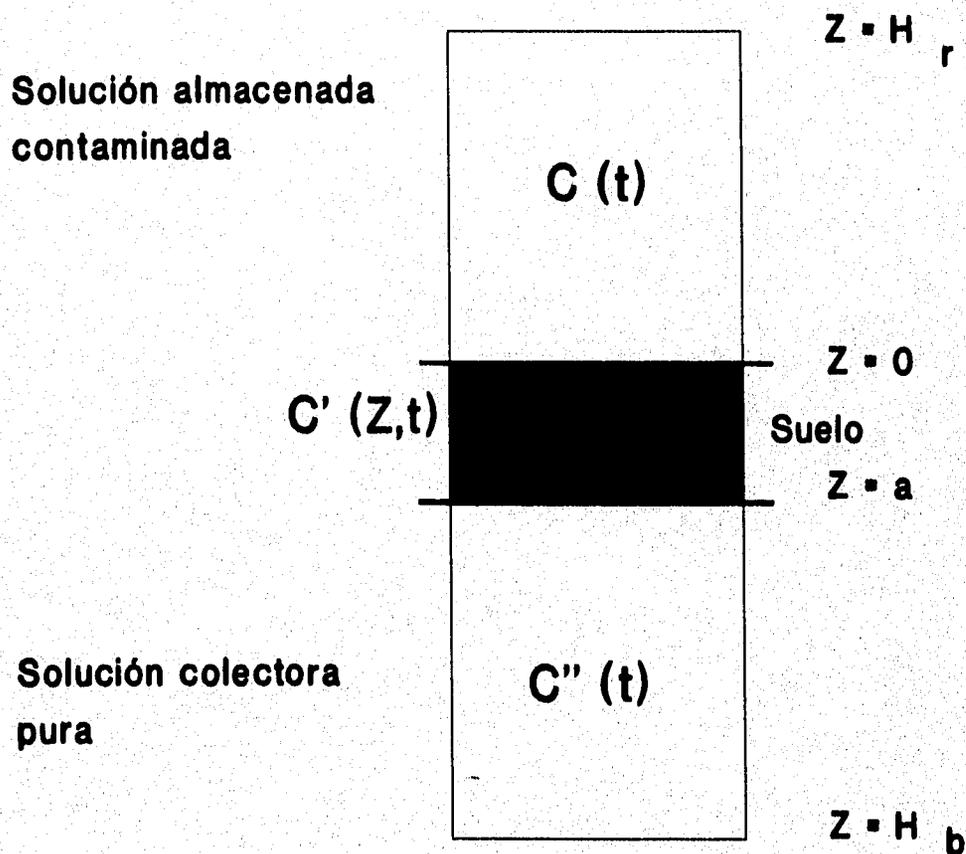


Figura 8.1 Esquema general de la celda de difusión.

- $v = 0$; difusión contaminante (3.28)

- $\lambda = 0$; sustancia conservativa (3.29)

- ρ_a, D_e, η y $K_d = \text{constantes}$

- Flujo difusivo en una dimensión (Z)

- Volumen constante

y las condiciones de frontera:

- $C(t=0) = C_0$ (8.1)

- $C'(Z, t=0) = 0$ (8.2)

- $C''(t=0) = 0$ (8.3)

- $C(t) = C'(Z=0, t)$ (8.4)

- $C'(Z=a, t) = C''(t)$ (8.5)

donde: C_0 = concentración inicial de la solución almacenada contaminada, [M/L³]

$C(t)$ = concentración de la solución almacenada contaminante a un tiempo t , [M/L³]

$C'(Z, t)$ = concentración del suelo a la profundidad Z y tiempo t , [M/L³]

$C''(t)$ = concentración de la solución colectora al tiempo t , [M/L³]

Estos datos auxilian en la solución de la ecuación 3.23 (una descripción más detallada de la teoría en que se basa el POLLUTEV6, se da en Rowe y Booker (17, 37 y 45)).

VIII.2 DETERMINACION DE LOS COEFICIENTES DE DIFUSION Y DISTRIBUCION

Los valores de K_d y D_e se calcularon mediante un proceso de prueba y error, tal como lo refiere Barone, et al (41). El mecanismo consiste en usar varias combinaciones de K_d y D_e , obteniéndose curvas teóricas de variación de concentración de la solución colectora inferior respecto al tiempo, con el programa POLLUTEV6. Se da entonces la comparación de los datos experimentales y los estimados. La solución está dada por los valores de K_d y D_e que den el mejor ajuste visual a los datos experimentales, es decir, que permitan obtener una curva lo más cercana a la real. En este caso, no obstante que las isotermas se ajustaron con el modelo no lineal

de Freundlich, la adsorción para el programa se tomó como lineal. Pues, por los niveles de concentración manejados y elementos participantes en el sistema, el fenómeno de adsorción no se comporta como en las isoterms.

Para alimentar el programa se requirió el cálculo de las alturas de referencia de la solución almacenada contaminante (parte superior de fig. 8.1) y otros datos más. Para reducir al mínimo el error se usaron los valores reales de dimensiones y volúmenes de cada celda. El cálculo de la altura de referencia, como lo refiere el manual del POLLUTEv6 es:

$$H_r = \text{volumen de solución} / \text{unidad de área de suelo} \quad (8.6)$$

$$H_r = \frac{V}{A}$$

Así, para las celdas de cadmio, en que sí hubo difusión, los datos para el programa se dan en la tabla 8.1.

Tabla 8.1 Datos para alimentar el programa POLLUTEv6 en el caso de las celdas de difusión de cadmio.

Porosidad del suelo: $\eta = 0.8948$					
Densidad aparente del suelo: $\rho_s = 0.2703 \text{ g/cm}^3$					
Columna	V_s (ml)	V_i (ml)	C (mg/l) Cd^{2+}	H_r (cm)	H_b (cm)
2	772	642	989.2	15.36	12.77
3	775	653	491.8	15.42	12.99
4	773	643	989.2	15.38	12.79
5	773	650	989.2	15.38	12.93

Los coeficientes estimados se dan en la tabla 8.2; y las gráficas ajustadas y experimentales en las figuras 8.2, 8.3, 8.4 y 8.5. El análisis de estas curvas muestra una gran aproximación entre los valores experimentales y los predichos por el modelo. También en la tabla 8.2 se da una columna con datos del "coeficiente reactivo de difusión" D_r , que se calcula con la expresión 8.7:

$$D_r = \frac{D_e}{1 + \frac{\rho_s K_d}{\eta}} \quad (8.7)$$

El cálculo de este D_r es importante, pues al considerar el factor de retardo ($R = 1 + \rho_s K_d / \eta$), permite una comparación más clara del transporte difusivo del metal.

Tabla 8.2 Coeficientes de difusión y distribución estimados para las celdas de cadmio.

No. celda	K_d (cm ³ /g)	D_e (cm ² /d)	D_r (cm ² /d)
2	60	0.32	0.0167
3	1150	1.6	0.0046
4	174	0.8	0.0149
5	380	1.1	0.0095

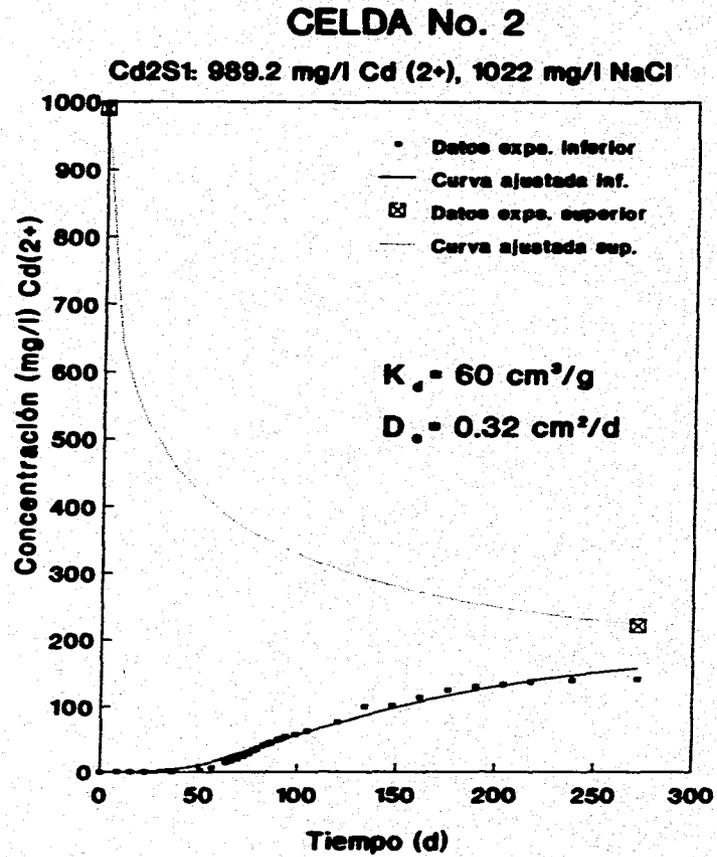


Figura 8.2 Curva experimental y ajustada para la celda No. 2.

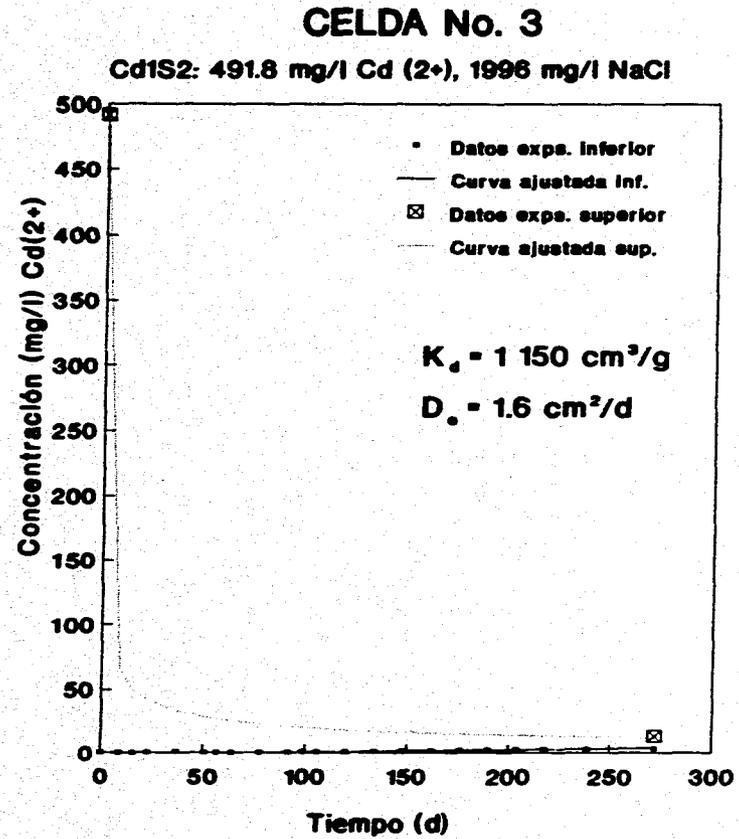


Figura 8.3 Curva experimental y ajustada para la celda No. 3.

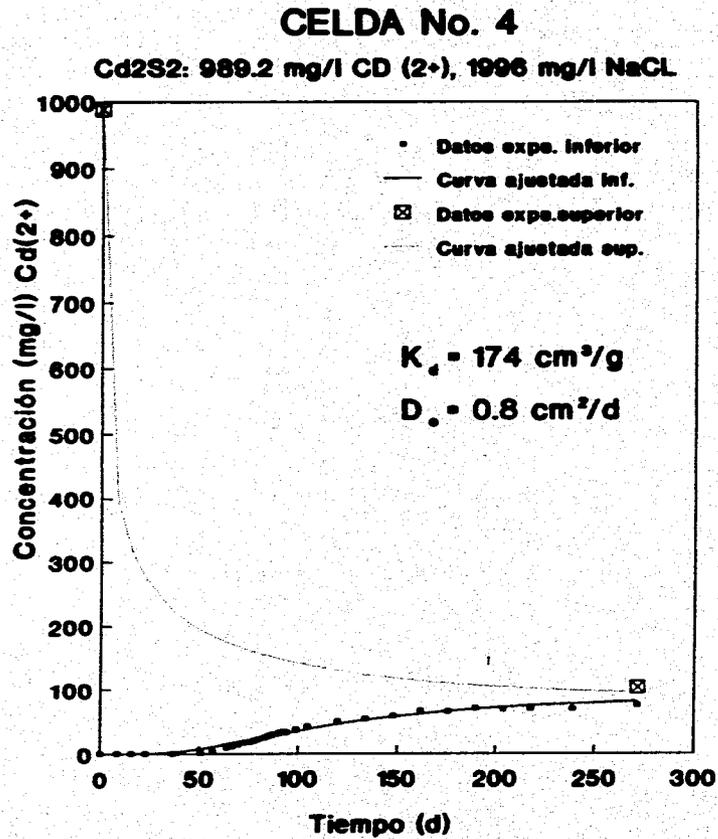


Figura 8.4 Curva experimental y ajustada para la celda No. 4.

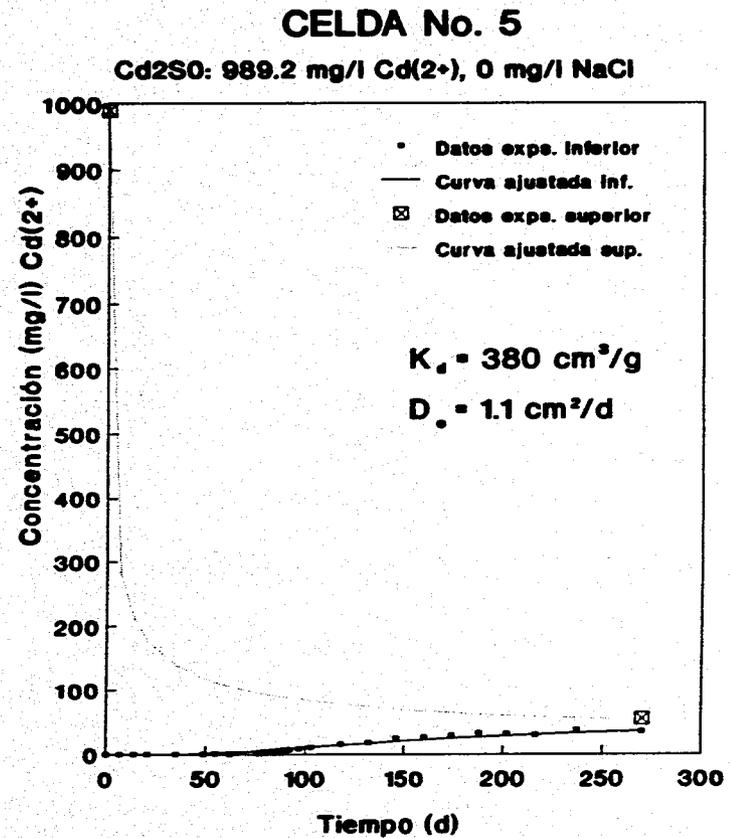


Figura 8.5 Curva experimental y ajustada para la celda No. 5.

VIII.3 SIMULACION DE LA DISTRIBUCION DEL CADMIO

En esta sección se usan los diferentes pares de parámetros D_e y K_d determinados experimentalmente mediante las celdas de difusión, a fin de predecir la extensión del transporte difusivo debajo de un sitio de disposición de residuos hipotético, a diferentes periodos de tiempo. En la simulación del problema se supone que la concentración inicial del cadmio en la solución contaminada es constante; es decir se considera que a medida que el metal es removido de la solución debido a su transporte hacia el suelo, su concentración en la solución se mantiene constante por una liberación continua del metal por parte del material residual. Además se considera el mismo intervalo de temperaturas que el experimental; debiéndose tener presente que a temperaturas menores el coeficiente de difusión disminuye y el coeficiente de adsorción aumenta, y en consecuencia la extensión de la migración sería menor (41). Gráficamente se muestra en las figuras 8.6, 8.7, 8.8 y 8.9, la profundidad debajo de la interfase: fuente contaminante - arcilla, en la cual la concentración del agua de poro es mayor o igual a 0.005 mg/l de cadmio (ver tabla 2.1), valor establecido como límite permisible de agua potable para este metal en México. Se efectuaron dos tipos de simulaciones:

(a) En el primero, se toman concentraciones iniciales constantes, correspondientes a los valores iniciales de cada celda experimental.

(b) En el segundo, se toma la misma concentración inicial para todos los pares de parámetros: 1 mg/l de Cd. Este valor se considera más representativo de concentraciones del metal en lixiviados reales, y da un margen de seguridad en la estimación, pues es mayor que los datos reportados en la tabla 8.3.

Tabla 8.3 Concentraciones características reportadas de cadmio y plomo en lixiviados de rellenos sanitarios.

Origen del lixiviado/concentraciones	Referencia
* Relleno sanitario doméstico de London Ontario Canada. Cadmio: 0.05 mg/l Plomo: 0.3 mg/l	46
* Valores medios obtenidos de una investigación de 15 rellenos sanitarios de Alemania del Oeste. Cadmio: 0.0052 mg/l Plomo: 0.087 mg/l	47
* Relleno sanitario de Meloche MSW en Kirland, Quebec, Canada. Cadmio: 0.069 mg/l Plomo: 4.75 mg/l	34
* Valores reportados de lixiviados de Bordo Poniente en 1993 por el Instituto de Ingeniería de la UNAM en su estudio (5). Cadmio: no detectado Plomo: 0.114 mg/l	5
* Otros intervalos de concentraciones reportados por otras compañías son: - Compañía TACSA: Tecnología Ambiental y Construcciones S.A. Cadmio: 0.04 - 0.06 mg/l Plomo: 0.49 - 0.99 mg/l - Compañía GIISA: Geo Ingeniería Internacional S.A. Cadmio: 0.015 - 0.026 mg/l Plomo: 0.371 - 1.364 mg/l	

Esta simulación se hace considerando que:

- Las simulaciones realizadas de distribución del cadmio, dan información que puede indicar tendencias de comportamiento del avance del metal y su peligro contaminante.
- Se han supuesto condiciones drásticas de concentración del metal, al tomar valores muy altos y constantes, para forzar un comportamiento crítico.

Las gráficas resultantes se dan en las figuras 8.6, 8.7, 8.8 y 8.9.

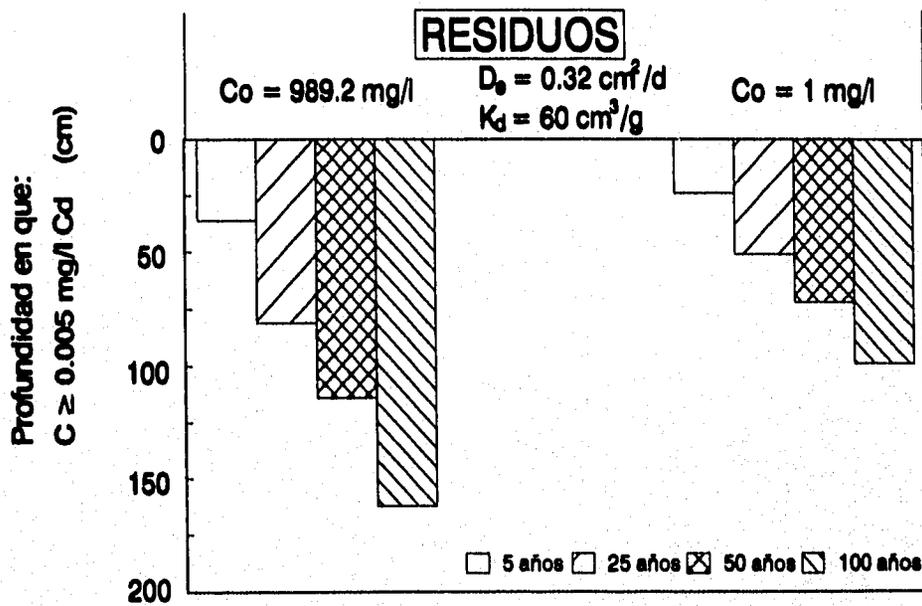


Figura 8.6 Avance predecido del cadmio para dos concentraciones iniciales constantes, usando los parámetros determinados experimentalmente para la celda No. 2.

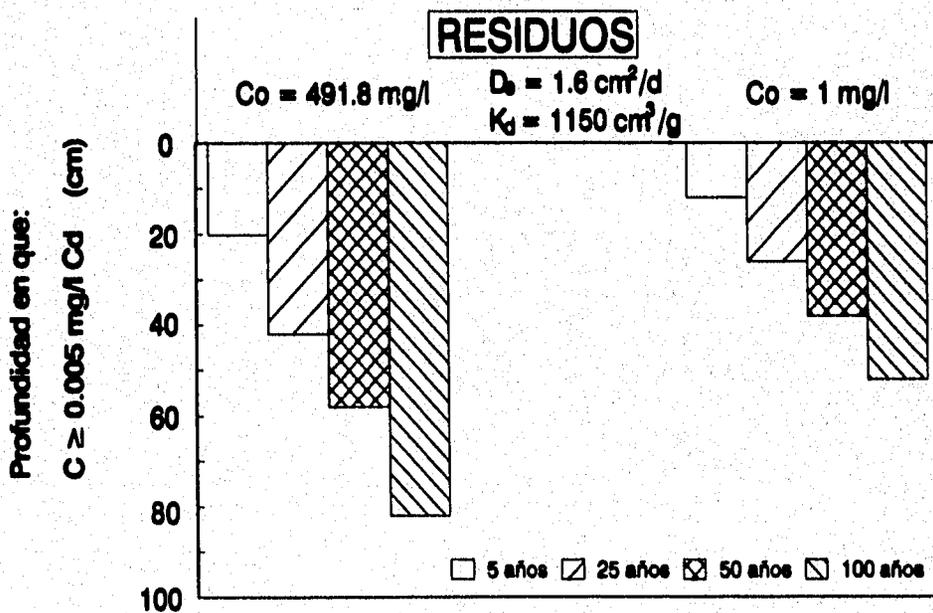


Figura 8.7 Avance predecido del cadmio para dos concentraciones iniciales constantes, usando los parámetros determinados experimentalmente para la celda No. 3.

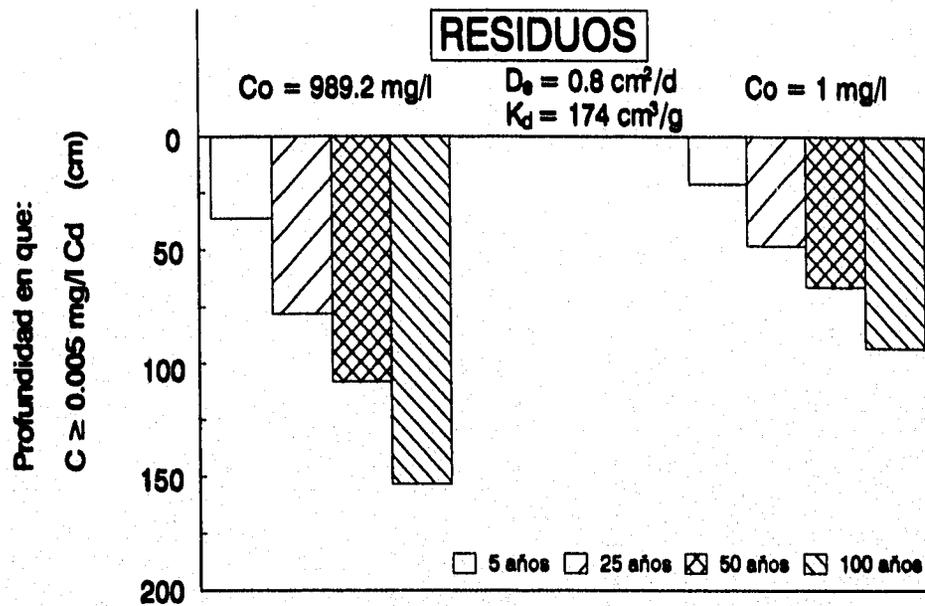


Figura 8.8 Avance predecido del cadmio para dos concentraciones iniciales constantes, usando los parámetros determinados experimentalmente para la celda No. 4.

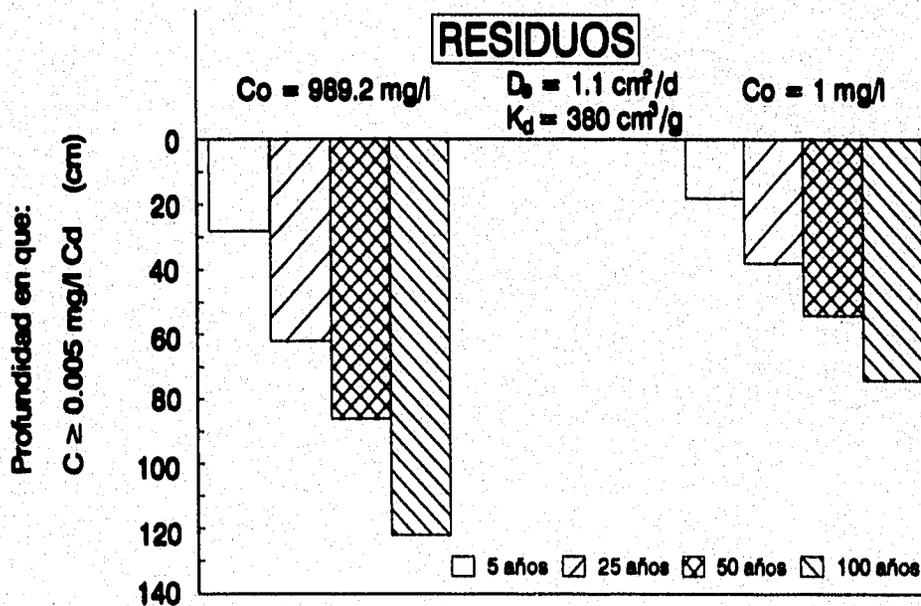


Figura 8.9 Avance predecido del cadmio para dos concentraciones iniciales constantes, usando los parámetros determinados experimentalmente para la celda No. 5.

CAPITULO IX

DISCUSION, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

IX.1 DISCUSION FINAL DE RESULTADOS

PRECIPITACION - DIFUSION

PLOMO

Con base en la información obtenida de las pruebas complementarias de adsorción y precipitación, y las principales observaciones derivadas de las pruebas de difusión citadas a continuación:

- Una capa de cristales blancos depositada en la superficie del suelo.
- Concentración final muy baja en la sección superior < 1.5 mg/l.
- Concentración final despreciable en la sección inferior.
- Valores de pH finales en las secciones superior e inferior (≥ 6.95 y ≥ 7.1 , respectivamente, tabla 7.10) mayores que 6.1, punto experimental de inicio de precipitación del hidróxido de plomo (figura 7.4 b).

Se puede establecer que para las condiciones de este experimento, el plomo precipita en su totalidad depositándose en la superficie de la muestra de suelo, y por tanto no es factible su transporte difusivo. Las escasas respuestas detectadas pueden deberse más bien a residuos contaminantes resultantes del montaje de las celdas.

Todas las celdas trabajadas con plomo se comportaron prácticamente igual, debido a que los volúmenes y características de las sustancias manejadas no tienen la capacidad de llevar el pH del medio a un valor < 6 (figura 7.4 b), condición de posible solubilidad del plomo; pues domina la capacidad amortiguadora del suelo de mantener un pH básico.

CADMIO

Para este metal se observó lo siguiente:

- La presencia en las secciones superior e inferior de las diferentes celdas con suelo de un $pH \leq 7.5$ (tabla 7.10), (valor menor que 8.5 identificado como punto de precipitación del hidróxido de cadmio, figura 7.4a) y las características del suelo, permiten descartar la posibilidad de precipitación de un compuesto insoluble de este metal; de ahí que los procesos importantes son la adsorción y la difusión.
- Los valores finales de concentración de celdas similares (tabla 7.10) indican:

Orden de retención:

Celdas con Cd1: Celda 1 (Cd1S1) \approx Celda 3 (Cd1S2)

Celdas con Cd2: Celda 5 (Cd2S0) > Celda 4 (Cd2S2) > Celda 2 (Cd2S1)

Orden de difusión:

Celdas con Cd1: { Celda 1 (Cd1S1) \approx Celda 3 (Cd1S2) } \approx 0

Celdas con Cd2: Celda 2 (Cd2S1) > Celda 4 (Cd2S2) > Celda 5 (Cd2S0)

donde: Cd1 = 491.8 mg/l Cd²⁺

S1 = 1022 mg/l NaCl

Cd2 = 989.2 mg/l Cd²⁺

S2 = 1996 mg/l NaCl

ADSORCION

A1) La adsorción se analiza en función de la salinidad y composición de cada celda, pues es afectada por las cantidades y tipos de especies iónicas presentes en cada una de sus secciones y así se tiene que (tabla 9.1):

Tabla 9.1 Concentraciones iniciales en celdas de cadmio.

Celda	Sección superior			Sección inferior		
	C (mg/l) Cd ²⁺	C (mg/l) Cl ⁻	C (mg/l) Na ⁺	C (mg/l) Cd ²⁺	C (mg/l) Cl ⁻	C (mg/l) Na ⁺
Cd1S1	491.8	310	0	0	620	402
Cd2S1	989.2	624	0	0	620	402
Cd1S2	491.8	310	0	0	1211	785
Cd2S2	989.2	624	0	0	1211	785
Cd2S0	989.2	624	0	0	0	0

- En el caso de las celdas 1 y 3 con concentración Cd1 (491.8 mg/l Cd²⁺), prácticamente todo el metal se halla adsorbido por el suelo o disuelto en el agua intersticial, por lo que la cantidad que se ha difundido es mínima.
- Para las celdas con Cd2 (989.2 mg/l Cd²⁺), la retención máxima es con salinidad cero, lo que se atribuye a que no hay presencia de otros cationes que compitan por los sitios de adsorción y de intercambio iónico generados por la necesidad de electroneutralidad de la solución. En este caso la difusión de iones Cl⁻ hacia la parte inferior de la celda (gradiente positivo de iones Cl⁻, ~ 620 mg/l, tabla 9.1) genera un desbalance eléctrico del medio propio del suelo, que se compensa liberando cationes, aumentando así la cantidad de sitios de intercambio susceptibles de ser ocupados por iones Cd²⁺.
- Algo similar ocurre en la celda 4, con la diferencia de que la difusión es hacia arriba (gradiente negativo, ~ 620 mg/l Cl⁻, tabla 9.1). El proceso de intercambio iónico explica la mayor retención observada de esta celda con respecto a la celda 2, cuyo gradiente de iones cloruro es prácticamente nulo y por tanto la generación de sitios de intercambio iónico es menor.

A2) El fenómeno de adsorción es difícil de entender en este sistema pues su comportamiento se explica con base en las características químicas de cada celda. Estos resultados experimentales se confirman con los coeficientes de adsorción estimados para cada celda:

Coeficientes de adsorción estimados con el modelo POLLUTEv6:

Celdas con Cd1: Celda 1 (Cd1S1) ~ Celda 3 (Cd1S2)

No se evaluó $K_d = 1150 \text{ cm}^3/\text{g}$

Celdas con Cd2: Celda 5 (Cd2S0) > Celda 4 (Cd2S2) > Celda 2 (Cd2S1)

$K_d = 380 \text{ cm}^3/\text{g} > K_d = 174 \text{ cm}^3/\text{g} > K_d = 60 \text{ cm}^3/\text{g}$

DIFUSION

B1) La relación de este proceso con respecto a la concentración es clara. A mayor concentración de metal mayor difusión, resultado congruente con el hecho de que a mayor gradiente de concentración mayor difusión.

B2) La relación de la difusión con la salinidad es menos clara pues intervienen procesos químicos y la adsorción. Así, en el caso de las celdas 1 y 3 (Cd1S1 y Cd1S2) donde prácticamente todo el metal ha sido retenido, no es posible hacer una comparación confiable de la influencia de la salinidad.

B3) Si se comparan las celdas 2 (Cd2S1) y 4 (Cd2S2), se ve que la difusión disminuye conforme la salinidad de la sección inferior aumenta. Sin embargo este razonamiento parece no ser correcto cuando se compara la celda 5 (Cd2S0) con la celda 2. Lo anterior se explica si se recuerda lo citado en adsorción y que el proceso difusivo es directamente proporcional al gradiente de concentración. Y considerando que los gradientes determinados al final de las pruebas sean representativos de los existentes a lo

largo de su desarrollo, y cuyo orden es:

Gradiente celda 5 < Gradiente celda 4 < Gradiente celda 2

El orden anterior sugiere lo siguiente para la difusión:

Difusión de celda 5 < Difusión de celda 4 < Difusión de celda 2

Lo que coincide con lo observado experimentalmente.

B4) Cuando se analizan los coeficientes de difusión efectiva D_e estimados con el modelo POLLUTEv6, cuyo orden es:

Celda 3 > Celda 5 > Celda 4 > Celda 2
 $D_e = 1.6 \text{ cm}^2/\text{d} > D_e = 1.1 \text{ cm}^2/\text{d} > D_e = 0.8 \text{ cm}^2/\text{d} > D_e = 0.32 \text{ cm}^2/\text{d}$

se contrapone aparentemente con lo ya citado, pues se espera en un proceso difusivo puro que a mayor difusión de un soluto corresponda un mayor coeficiente difusivo. Pero hay que recordar que en este experimento el proceso de transporte es afectado por las interacciones químicas del medio y el fenómeno de adsorción principalmente. El POLLUTEv6 no tiene parámetros que permitan introducir el efecto individual de los factores citados anteriormente, sino que los engloba en el fenómeno de adsorción como ya se ha mencionado (todo esto tiene un efecto de retardo en el proceso de transporte). Así, una comparación más clara se logra al analizar los coeficientes reactivos de difusión D_r (que ya incluyen el efecto de retardo, tabla 8.2), cuyo orden es:

Celda 2 > Celda 4 > Celda 5 > Celda 3
 $D_r: 0.0167 \text{ cm}^2/\text{d} > 0.0149 \text{ cm}^2/\text{d} > 0.0095 \text{ cm}^2/\text{d} > 0.0046 \text{ cm}^2/\text{d}$

Este comportamiento coincide con lo observado experimentalmente.

B5) Es importante señalar que los coeficientes de adsorción y difusión han sido estimados con el programa POLLUTEv6, y que el comportamiento predicho de la concentración con respecto al tiempo es muy cercano al real para las 4 celdas de cadmio en que se tuvo respuesta (Cd2S1, Cd1S2, Cd2S2 y Cd2S0). Sin embargo el programa tiene limitaciones para simular experimentos como el desarrollado en este trabajo, principalmente:

- Trabajar con la consideración de: porosidad y volumen constante.
- La forma de encontrar los coeficientes de adsorción y difusión es muy tediosa; pues el proceso de prueba y error consume mucho tiempo.

IX.2 CONCLUSIONES

Nota: Es muy importante señalar que los resultados obtenidos en este trabajo son sólo válidos para el tipo de suelo y los intervalos de concentración trabajados.

- 1) El pH y el tipo de suelo, son factores muy importantes en el transporte difusivo de los metales pesados plomo y cadmio. Este suelo tiene características particulares como su elevada porosidad y su gran capacidad amortiguadora, que da al medio un pH entre 6 y 7.5, valores a los cuales el plomo precipita.
- 2) Por las características del medio el metal plomo precipita. Por lo tanto este metal no experimenta la difusión. Su transporte en un medio similar sería posible sólo por arrastre de corrientes advectivas.
- 3) Para el metal cadmio, su transporte difusivo es afectado por la concentración del metal, la adsorción, características del suelo y la salinidad (que influye en las características químicas del medio). Y con las pruebas realizadas se puede establecer que:

- La adsorción de cadmio aumenta al elevarse la salinidad, y de modo más general con la existencia de gradientes del ión cloruro.
- Su difusión a través del tipo de suelo empleado disminuye al aumentar la adsorción. Puede decirse que disminuye al aumentar la salinidad y de modo más general al aumentar el gradiente de ión cloruro y sodio.

4) El modelo implementado en el programa POLLUTEV6, usado para analizar el transporte difusivo unidimensional en suelo del cadmio, por el comportamiento predecido muy parecido al real, resulta adecuado para este experimento.

5) El análisis de la simulación de distribución del cadmio en el subsuelo, realizado suponiendo condiciones drásticas de concentración de este elemento; esto es valores de 491.8 y 989.2 mg/l (muy altos respecto a valores característicos de estos metales en los lixiviados, ver tabla 8.3), y teniendo en cuenta el alcance, aplicabilidad y confiabilidad de la misma se puede establecer que:

- El transporte del cadmio en un suelo como el empleado en este experimento es muy lento, tal como se ve en las figuras 8.6 a 8.9. En ellas se aprecia que aún bajo la condición de mayor movilidad del metal; correspondiente al par de parámetros D_e y K_d determinados para la celda 2, el avance del metal a un nivel de peligrosidad para el ser humano (mayor de 0.005 mg/l de cadmio, valor de norma de agua potable en México) alcanza aproximadamente 1.60 m.

- Lo anterior lo confirma el avance observado en las simulaciones con 1 mg/l de Cd; cuyo valor máximo también obtenido con el par de valores D_e y K_d de la celda 2, es de cerca de 1 m.

- Además, este comportamiento de las distribuciones simuladas de cadmio usando los parámetros obtenidos del análisis experimental de su difusión, resulta congruente con la velocidad de migración observada experimentalmente.

6) Finalmente, se puede establecer que para el tipo de suelo arcillosos usado en este experimento (considerado como característico del subsuelo del Valle de México), el transporte difusivo del metal cadmio es muy lento (de la simulación se observó un avance aproximado de apenas 1.6 m en 100 años, bajo condiciones críticas).

IX.3 RECOMENDACIONES

1) Realizar pruebas de isotermas para cadmio a niveles de concentración menores y mayores del metal. Lo mismo que pruebas de adsorción con suelo húmedo a diferentes niveles de concentración de Cd, salinidad y relaciones suelo : solución salina; para tratar de entender mejor el efecto de la salinidad en la adsorción del metal. También tratar de llegar a niveles altos de iones Cl^- que sean suficientes teóricamente para que se formen y predominen las especies cloradas complejas solubles de cadmio, y ver su comportamiento para el tipo de suelo trabajado.

2) Realizar un estudio de las muestras de suelo a fin de establecer los niveles de concentración de cadmio con respecto a la profundidad de dichas muestras de suelo, y conocer la distribución del metal con la profundidad.

3) Realizar otras pruebas con las mismas celdas difusivas al menos por triplicado de una o varias concentraciones de cadmio con distintas concentraciones salinas, para poder comprender mejor el efecto salino en el transporte difusivo del metal y tratar de reducir la variación de volumen del sistema.

4) Investigar sobre otros modelos numéricos que permitan principalmente trabajar con volumen y porosidad variable, y contengan un mecanismo más rápido para la obtención de los coeficientes.

REFERENCIAS

- 1.- Secretaría de Desarrollo Social. Instituto Nacional de ecología. (1993). **Informe de la situación general en materia de equilibrio ecológico y protección ambiental 1991-1992**. INE. México.
- 2.- Secretaría de Desarrollo Social. Instituto Nacional de Ecología. (1994). **Informe de la situación general en materia de equilibrio ecológico y protección ambiental 1993-1994**. INE. México.
- 3.- Echeverría Vaquero M.P. (1995). **Contaminación de acuíferos**. Tesis UNAM-DEPFI Facultad de Ingeniería. México.
- 4.- Reichard E., Cranor C., Raucher R. and Zapponi G. (1990). **Groundwater contamination risk assessment: A guide to understanding and managing uncertainties**. IAHS/AISH. USA.
- 5.- Iturbe A.R., Silva M.A.E. y Chávez L.C. (1993). **Evaluación del riesgo de daño al acuífero del Valle de México por la migración de lixiviados del relleno sanitario Bordo Poniente en el ex-lago de Texcoco**. Instituto de Ingeniería UNAM. Sección Ingeniería Ambiental. México.
- 6.- Martínez P.J.L., Iturbe A.R. y Páramo V.J. (1995). **Efecto de la difusión en la movilidad de metales en las arcillas de la zona del ex-lago de Texcoco**. Instituto de Ingeniería UNAM. Sección Ingeniería Ambiental. México.
- 7.- Lester J.N. (1987). **Heavy metals in wastewater and sludge treatment processes Vol. I. Sources, Analysis, and Legislation**. CRC Press, inc. USA.
- 8.- Manahan S.E. (1991). **Environmental chemistry**. Lewis Publishers. USA.
- 9.- Cotton F.A. and Wilkinson G. (1980). **Advanced inorganic chemistry. A comprehensive text**. Wiley-Interscience. USA.
- 10.- Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994. (18 de enero de 1996). **Salud Ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el**

agua para su potabilización. Diario Oficial de la Federación. 41-49. México.

- 11.- Yong R.N., and Phadungchewit Y. (1993). **pH influence on selectivity and retention of heavy metals in some clay soils.** Canadian Geotechnical Journal, 30, 821-833.
- 12.- Manahan S.E. (1989). **Toxicological chemistry. A guide to toxic substances in chemistry.** Lewis Publishers. USA.
- 13.- Yong R.N., and Gálvez-Cloutier R. (1993). **Selective sequential analysis of heavy-metal retention in soil.** Canadian Geotechnical Journal, 30, 834-847.
- 14.- Knox R.C., Sabatini D.A., and Canter L.W. (1993). **Subsurface transport and fate processes.** Lewis Publishers. USA.
- 15.- Buchter B., Davidoff B., Amacher M.C., Hinz C., Iskandar I.K., and Selim H.M. (1989). **Correlation of Freundlich K_d and n retention parameters with soils and elements.** Soil Science, Vol. 148, No. 5, 370-379.
- 16.- Gutiérrez M., and Fuentes H.R. (1993). **Modeling adsorption in multicomponent systems using a Freundlich-type isotherm.** Journal of Contaminant Hydrology, Vol. 14, No. 314, 247-260.
- 17.- Rowe R.K., Booker J.R., and Fraser M.J. (1994). **POLLUTEv6.** GAEA Environmental Engineering Ltd., Canada.
- 18.- González P.G.S. (1995). **Evaluación de arcillas como impermeabilizantes de desechos industriales.** Tesis UNAM-DEPFI Facultad de Ingeniería. México.
- 19.- Huang C.P., Elliot H.A., and Ashmead R.M. (1977). **Interfacial reactions and the fate of heavy metals in soil-water systems.** J. Wat. Pollut. Control Fed., 49, 745-756.
- 20.- Yanful E.K., Quigley R.M., and Nesbitt H.W. (1988 a). **Heavy metal migration at a landfill site, Sarnia Ontario Canada-I: Thermodynamic assessment and chemical interpretations.** Applied Geochemistry, 3, 523-533.
- 21.- Yanful E.K., Quigley R.M., and Nesbitt H.W. (1988 b). **Heavy metal migration at a landfill site, Sarnia Ontario Canada-II: Metal partitioning and geotechnical implications.** Applied Geochemistry, 3, 623-629.

- 22.- Loch J.P.G., Lagos P., and Hannig B.J.A.M. (1981). **Behaviour of heavy metals in soil beneath a landfill, results of model experiments.** Quality of groundwater, Proceedings of an international symposium, 23 - 27 march 1981, Noordwijkerhout Netherlands, 545-555.
- 23.- Barovic G. and Boochs P.W. (1981). **Two and three dimensional mathematical models of contaminant movement in Groundwater.** Quality of groundwater, Proceedings of an international symposium, 23 - 27 march 1981, Noordwijkerhout Netherlands, 849-855.
- 24.- Elliot H.A., Liberati M.R., and Huang C.P. (1986). **Competitive adsorption of heavy metals by soils.** Journal of Environmental Quality, 15, 214-219.
- 25.- Farrah H., and Pickering W.F. (1977 b). **The sorption of lead and cadmium species by clay minerals.** Australian Journal of Chemistry, 30, 1417- 1422.
- 26.- Lanouette K.H. (1977). **Heavy metals removal.** Chemical Engineering Deskbook, october 17, 73-80.
- 27.- Korte N.E., Skopp J., Fuller W.H., Niebla E.E., and Alessii B.A. (1976). **The element movement in soils: Influence of soil physical and chemical properties.** Soil Sci., 122, 350-359.
- 28.- Tirsch F.S., Baker J.H., and DiGiano F.A. (1979). **Copper and cadmium reactions with soils in land applications.** Journal WPCF, Vol. 51, No. 11, 2649-2660.
- 29.- LaBauve J.M., Kotuby-Amacher J., and Gambrell R.P. (1988). **The effect of soil properties and a synthetic municipal landfill leachate on the retention of Cd, Ni, Pb and Zn in soil and sediment materials.** Journal WPCF, Vol. 60, No. 3, 379-385.
- 30.- Gardiner J. (1974). **The chemistry of cadmium in natural water- I. A study of cadmium complex formation using the cadmium specific-ion electrode.** Water Research, Vol. 8, 23-30.
- 31.- Dowdy R.H., and Volk V.V. (1983). **Movement of heavy metals in soils.** In Proceedings of the American Society of Agronomy and the Soil Science Society of America, 29 nov.-3 dec. 1981, Atlanta Ga., 229-239.

- 32.- Newman M.E., Elzerman A.W., and Looney B.B. (1993). **Facilitated transport of selected metals in aquifer material packed columns.** Journal of Contaminant Hydrology, Vol. 14, No. 314, 233-246.
- 33.- Tyler L.D., and McBride M.B. (1982). **Mobility and extractability of cadmium, copper, nickel, and zinc in organic and mineral soil columns.** Soil Science, 134, 198-205.
- 34.- Yong R.N., and Sheremata T.W. (1991). **Effect of chloride ions on adsorption of cadmium from a landfill leachate.** Canadian Geotechnical Journal, 28, 378-387.
- 35.- Hahne H.C.H., and Kroontje W. (1973 a). **Significance of pH and chloride concentration on behaviour of heavy metal pollutants: Mercury (II), Cadmium (II), Zinc (II), and Lead (II).** Journal of Environmental Quality, Vol. 2, No. 4, 444-450.
- 36.- Yong R.N., Warkentin B.P., Phadungchewit Y., and Gálvez R. (1990). **Buffer capacity and lead retention in some clay materials.** Water, Air and Soil Pollution, 53, 53-67.
- 37.- Freeze R.A., and Cherry J.A. (1979). **Groundwater.** Prentice Hall Inc. USA.
- 38.- Goodall D.C., and Quigley R.M. (1977). **Pollutant migration from two sanitary landfill sites near Sarnia Ontario.** Canadian Geotechnical Journal, 14, 223-236.
- 39.- Myrand D., Gillham R.W., Sudicky E.A., O'Hannesin S.F. and Johnson R.L. (1992). **Diffusion of volatile organic compounds in natural clay deposits: laboratory tests.** Journal of contaminant hidrology, 10, 159-177.
- 40.- Cussler E.L. (1987). **Diffusion.** Cambridge University Press. USA.
- 41.- Barone F.S., Rowe R.K., and Quigley R.M. (1992). **A laboratory estimation of diffusion and adsorption coefficients for several volatile organics in a natural clayey soil.** Journal of Contaminant Hidrology, 10, 225-250.
- 42.- Van Rees K.C.J., Sudicky E.A., Suresh P., Rao C., and Reddy K.R. (1991). **Evaluation of laboratory techniques for measuring diffusion coefficients in sediments.** Environmental Sci.

Technol., 25, 1605-1611.

- 43.- Santoyo E. y Gutiérrez C. (1990). **Estratigrafía y muestreo inalterado de los suelos lacustres del Valle de México.** Informe TGC (90-890). México D.F.
- 44.- CEM, Corporation. (1994). **Microwave sample preparation system application manual.** USA.
- 45.- Rowe R.K., and Booker J.R. (1985). **1-D pollutant migration in soils of finite depth.** Journal of Geotechnical Engineering, ASCE, Vol. 111, GT4, 13-42.
- 46.- Barone F.S., Yanful E.K., Quigley R.M., and Rowe R.K. (1989). **Effect of multiple contaminant migration on diffusion and adsorption of some domestic waste contaminants in a natural clayey soil.** Can. Geotech. J., 26, 189-198.
- 47.- Perry R. (1982). **Effects of waste disposal on groundwater and surface water.** IAHS No. 139. Great Britain.

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

- 1.- Abriola L.M. (1989). **Groundwater contamination**. IAHS No. 185. USA.
- 2.- Allen H.E., Perdue E.M., and Brown D.S. (1993). **Metals in Groundwater**. Lewis Publishers. USA.
- 3.- Benefield L.D., Judkins J.F., and Weand B.L. (1982). **Process chemistry for water and wastewater treatment**. Prentice Hall Inc., USA.
- 4.- Bird R.B., Stewart W.E., and Lightfoot E.N. (1982). **Fenómenos de transporte**. Reverté S.A., España.
- 5.- Crank J. (1957). **The mathematics of diffusion**. Clarendon Press Oxford. Great Britain.
- 6.- Cheremisinoff P.N., and Cheremisinoff N.P. (1993). **Lead. A guide book to hazard detection, remediation and control**. Prentice Hall. USA.
- 7.- Dunin F.X., Matthes G., and Gras R.A. (1985). **Relation of groundwater quantity and quality**. IAHS No. 146. Great Britain.
- 8.- Kovar K., and Soveri J. (1994). **Groundwater quality management**. IAHS/AISH No. 220. Great Britain.
- 9.- Perry R.H., and Chilton C.H. (1973). **Chemical engineers handbook**. McGraw Hill Kogakusha Ltd., Japón.
- 10.- Seip H.M., and Heiberg A.B. (1989). **Risk management of chemicals in the environment**. Plenum Press. USA.

A N E X O

**IMPORTANCIA DEL pH Y LA CONCENTRACION DE CLORUROS EN EL
COMPORTAMIENTO DE LOS METALES PESADOS: CADMIO Y PLOMO**

Los metales tienen una tendencia natural a formar especies complejas con aniones diversos y su comportamiento depende de las características del medio. En esta sección se analiza el efecto de dos variables importantes observadas en la parte experimental de este trabajo: el pH y la concentración de cloruros; para ello se dan las distribuciones de las especies iónicas y moleculares de Cd(II) y Pb(II) a diferentes valores de dichas variables. En su cálculo se despreció el efecto de la fuerza iónica y coeficientes de actividad en la concentración pues para fines de estimación, no son necesarias concentraciones estequiométricas exactas; y se emplearon intervalos muy amplios de concentración de cloruros y iones hidroxilo, que permitieran la formación de todas las especies complejas (48).

Los cálculos se basan en que las reacciones de equilibrio sucesivas que se dan cuando un ión metálico M^{2+} reacciona con un anión A^- para formar n número de complejos, pueden expresarse como:



y la fracción libre del ión M^{2+} , se calcula como:

$$f_{M^{2+}} = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i (A^-)^i} \quad (A-3)$$

donde:

$$\beta_i = \frac{(MA_i)}{(M^{2+}) (A^-)^i} \quad (A-4)$$

β_i representa las constantes de formación y (A^-) es la concentración del anión libre.

Las fracciones de cada especie se calculan con la expresión:

$$f_i MA_i^{-i+2} = \beta_i (A^-)^i * f_i M^{2+} \quad (A-5)$$

Con las relaciones (A-1) a (A-5) se calcularon las distribuciones para las diferentes especies de Cd^{2+} y Pb^{2+} , empleando las constantes de formación dadas en la tabla A.1. La representación gráfica de estas distribuciones se da en las figuras A.1, A.2, A.3 y A.4.

El análisis de las figuras A.1 y A.2 permite apreciar la característica de los metales pesados a experimentar hidrólisis a bajos valores de pH y formar diferentes especies complejas. Este comportamiento diferente a condiciones similares, hace necesario diferenciarlos al hablar de ellos como contaminantes, por ejemplo: a) el Cd(II) se halla presente como ión divalente Cd^{2+} completamente soluble a un pH de 6 en ausencia de otros iones precipitantes como fosfatos y sulfuros, mientras que la especie $Cd(OH)_2$ comienza a formarse a un pH de 9 y alcanza un máximo a un pH de 11 (figura A.1); y b) el Pb^{2+} y $PbOH^+$ son las formas principales de plomo en el intervalo de pH de 4 a 7, en tanto que el $Pb(OH)_2$ es importante sólo a valores de pH mayores de 9 (figura A.2). Conocer estas distribuciones de las diferentes especies resultantes de la hidrólisis de los iones de metales pesados es muy importante, para poder predecir su solubilidad, lo que está directamente relacionado con su potencial contaminante, cuando son dispuestos en el medio ambiente (pues gran parte de las reacciones que ocurren en el medio, se dan en fase acuosa).

Los cloruros son otro tipo de iones muy comunes en suelo y agua, y el comportamiento de los metales es también diferente, por ejemplo: la formación de $CdCl^+$ empieza a una concentración de 10^{-3} M (≈ 35 ppm) y alcanza un máximo a $10^{-1.2}$ M (≈ 200 ppm), el $CdCl_2$ alcanza un máximo a $10^{-0.5}$ M (≈ 10000 ppm), mientras que $CdCl_3^-$ y $CdCl_4^{2-}$ son importantes arriba de 1 M (≈ 35000 ppm) (figura A.3).

Las ecuaciones (A-1) a (A-5) se pueden ampliar para un sistema múltiple con m aniones simultáneos; y las expresiones (A-3) y (A-5) cambian a:

$$f_r M^{2+} = \frac{1}{1 + \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n \beta_{ji} (A_j^-)^i} \quad (\text{A-6})$$

y

$$f_r M A_{ji}^{-i+2} = \beta_{ji} (A_j^-)^i * f_r M^{2+} \quad (\text{A-7})$$

respectivamente.

Se calculó la distribución simultánea de las especies de Cd^{2+} y Pb^{2+} a diferentes concentraciones de cloruros y un pH de 8.5, con auxilio de las expresiones (A-6) y (A-7). Su gráfica se da en la figura A.5; en ella se puede ver la competencia entre las especies, así, el PbOH^+ es la especie presente en mayor cantidad a un pH de 8.5 y concentraciones de cloruros de 10^{-2} M a $10^{0.2}$ M (350 a 56,200 ppm).

Tabla A.1 Constantes de formación empleadas en los cálculos para cadmio y plomo (48).

Sistema	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$
Cd - Cl	1.32	2.22	2.31	1.86
Pb - Cl	0.88	1.49	1.09	0.94
Cd - OH	4.3	7.7	10.3	12.0
Pb - OH	7.82	10.88	13.94	16.3

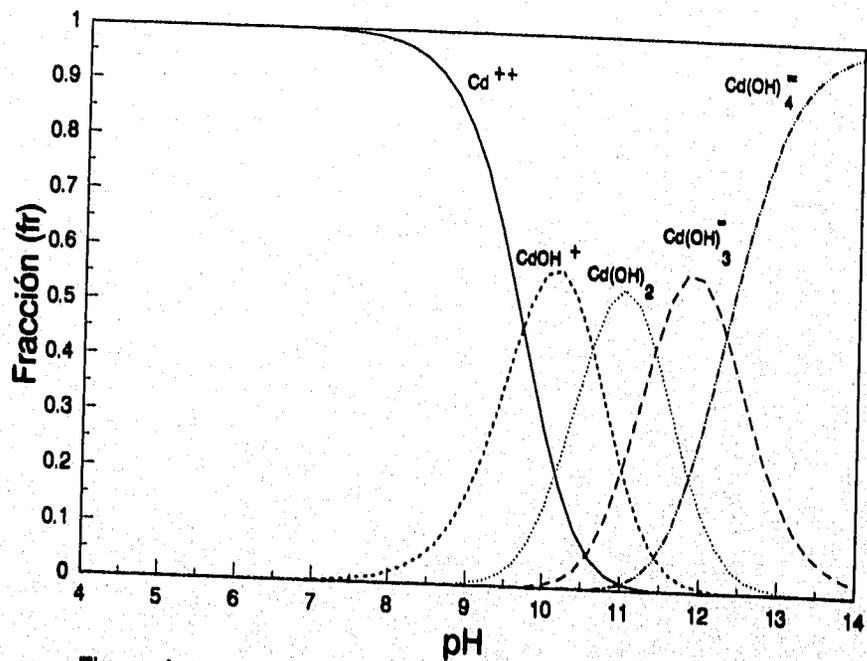


Figura A.1 Distribución de especies iónicas y moleculares de Cd(II) a diferentes valores de pH.

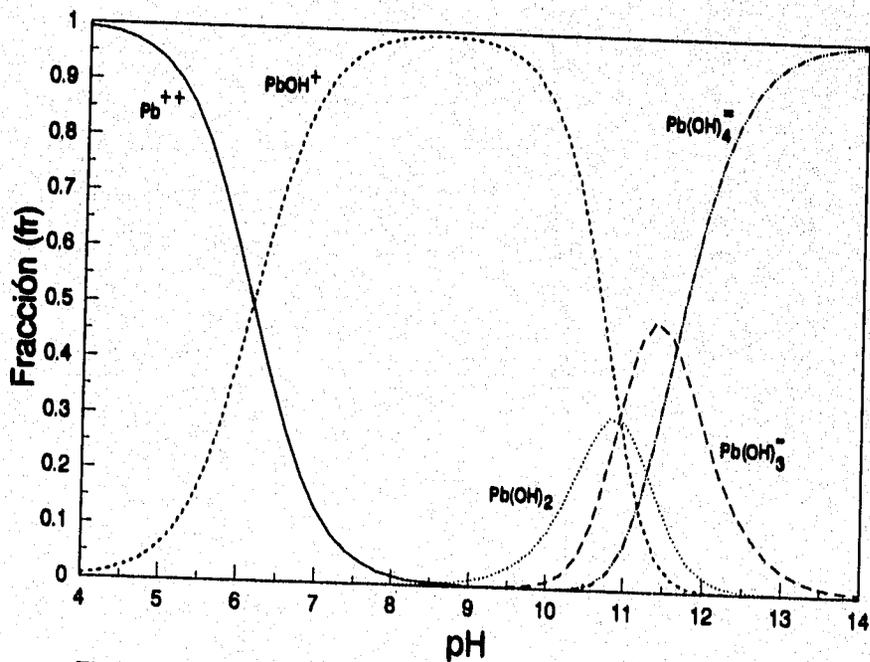


Figura A.2 Distribución de especies iónicas y moleculares de Pb(II) a diferentes valores de pH.

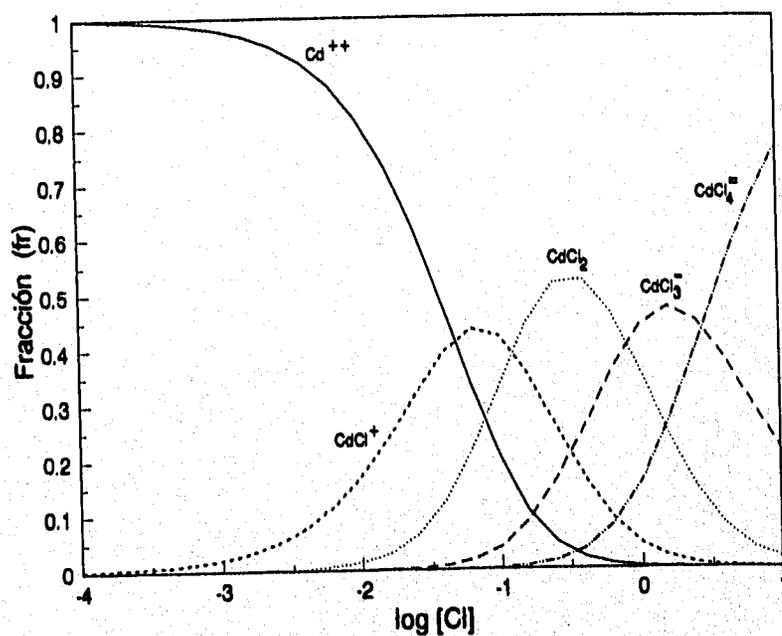


Figura A.3 Distribución de especies iónicas y moleculares de Cd(II) a diferentes concentraciones de cloruros.

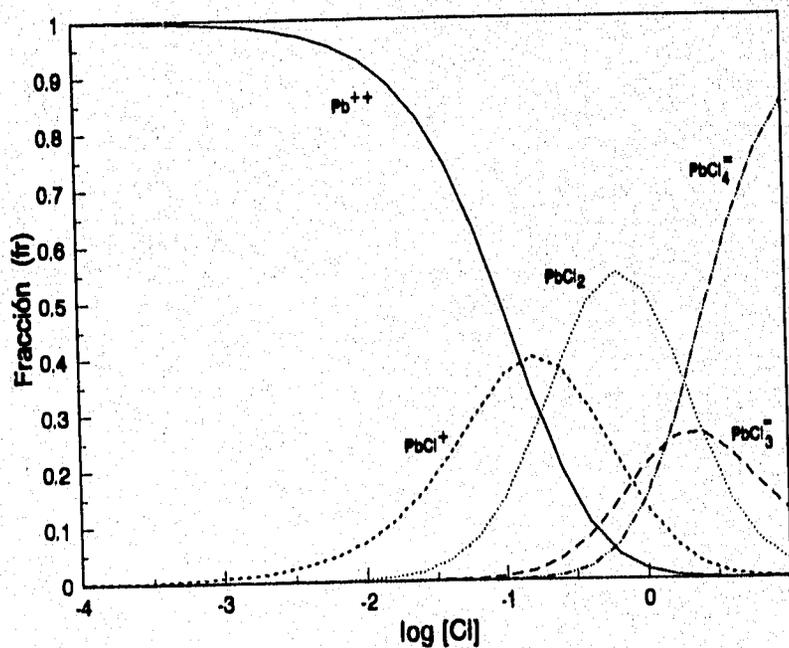


Figura A.4 Distribución de especies iónicas y moleculares de Pb(II) a diferentes concentraciones de cloruros.

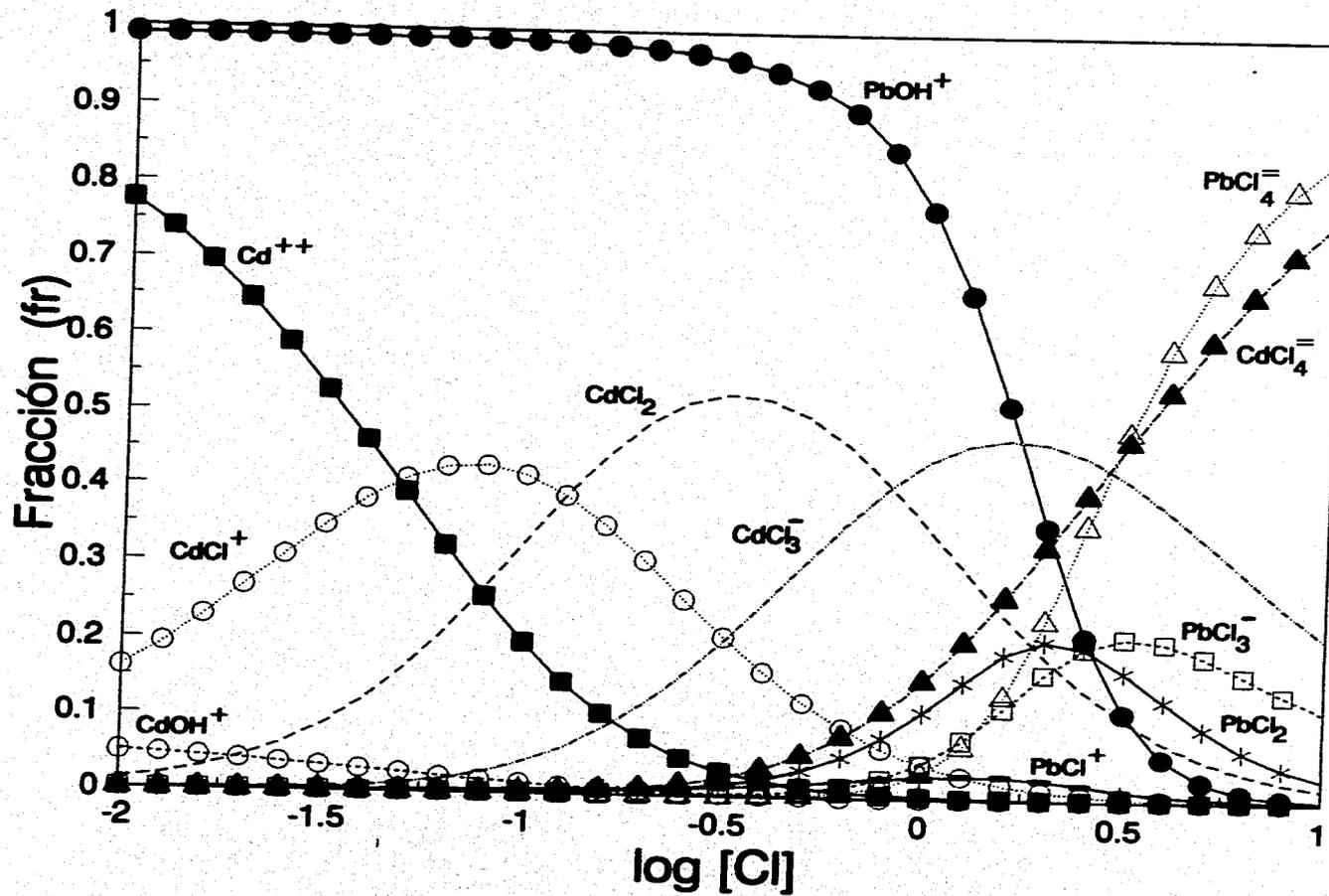


Figura A.5 Distribución simultánea de especies de Cd(II) y Pb(II) a un pH de 8.5 y diferentes concentraciones de cloruros.