

01177

7
M



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

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

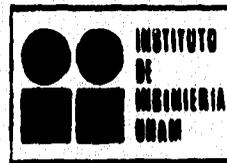
**"TRANSPORTE DE PLOMO Y CADMIO EN
PRESENCIA DE LIXIVIADOS EN SEDIMENTOS
DE LA ZONA DEL EXLAGO DE TEXCOCO."**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN INGENIERIA (AMBIENTAL)
P R E S E N T A
ING. ROSA MARIA FLORES SERRANO**



DIRECTOR: 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

Al Instituto de Ingeniería por los recursos invertidos en este trabajo. A Rosario Iturbe por sus enseñanzas, su *INFINITA* paciencia en la dirección de esta tesis y por la amistad que me ha brindado. A Adriana Ramírez por su apoyo en el análisis de las muestras. A Carlos Flores por haberme ayudado en el manejo de las muestras de suelo. A Soledad Lucario y Crispín Romero por las miles de veces que los molesté para que me proporcionaran el material de laboratorio. A Christina Siebe, investigadora del Instituto de Geología, por el tiempo invertido en la revisión de este escrito. A José Luis Martínez por sus sabios consejos. A mis compañeros de cubículo (Claudia, Gilberto, Jorge, Javier, Hipólito e Ismael) por soportar la tortura de mi presencia diaria. A mis compañeros de estudios Cecilia Izcapa, Ubaldo Inclán, José García y Jesús Barrera, por la amistad que me han proporcionado durante este tiempo. A Guillermina Pérez por todo su apoyo y cariño. Y, por supuesto, a mis padres: Rosalina y José Salvador, por todo lo que me han dado a lo largo de mi vida (amor, sustento, consuelo, etc., etc., $\rightarrow\infty$); de no ser por ustedes, yo no estaría escribiendo esto. A mis hermanos Ana Gisela y José Salvador, y mi cuñado Hugo Ruz, por su cariño y por ayudarme siempre que los he necesitado.

A todos, una vez más: MUCHAS GRACIAS

ÍNDICE

		Página
	Introducción	1
1	Antecedentes	4
1.1	Experimentos con columnas	4
1.2	Sitio del estudio	8
2	Conceptos básicos	12
2.1	Relleno sanitario	12
2.1.1	Definición	12
2.1.2	Clasificación	14
2.1.3	Diseño y operación de un relleno sanitario	15
2.1.4	Implicaciones ambientales de un relleno sanitario	16
2.1.5	Tendencias en la utilización de un relleno sanitario	19
2.2	Lixiviados	20
2.2.1	Composición de lixiviados	20
2.2.2	Caracterización de los lixiviados empleados	30
2.3	Metales pesados	32
2.3.1	Definición	32
2.3.2	Toxicidad y efectos en la salud humana	32
3	Mecanismos de transporte	36
3.1	Procesos físicos	36
3.2	Procesos abióticos	39
3.3	Procesos bióticos	60
4	Trabajo experimental	62
4.1	Curvas de avance	62
4.2	Balance de masa	69
4.3	Especiación de metales	75

5	Técnicas y análisis	80
5.1	Digestión de muestras	81
5.1.1	Digestión de lixiviados	82
5.1.1.1	Técnica de digestión de la U.S.EPA (método 3010)	82
5.1.1.2	Técnica de digestión de los Métodos Normalizados	83
5.1.1.3	Técnica de digestión con horno de microondas	89
5.1.2	Digestión de suelos	93
5.1.2.1	Técnica de digestión de la U.S.EPA (método 3050)	93
5.1.2.2	Técnica de digestión de Jackson	94
5.1.2.3	Técnica de digestión con horno de microondas	95
6	Resultados	98
6.1	Curvas de avance	98
6.2	Balance de masa	102
6.3	Especiación de metales	112
7	Conclusiones y recomendaciones	122
	Bibliografía citada	124

ÍNDICE DE TABLAS

No	Contenido	Página
1	Constituyentes típicos encontrados en el biogás de un relleno sanitario para residuos sólidos municipales	18
2	Tendencias en la utilización de un relleno sanitario y otras técnicas para el aprovechamiento de residuos sólidos	19
3	Concentraciones típicas de la composición de lixiviados procedentes de rellenos sanitarios nuevos y maduros	24
4	Composición de lixiviados de un relleno sanitario de acuerdo con la ASCE	25
5	Caracterización de los lixiviados generados en 3 sitios de disposición del Distrito Federal	26
6	Principales concentraciones normalizadas para el agua potable de acuerdo con la U.S.EPA (1975) y la OMS (1970)	27
7	Parámetros de calidad necesarios para una fuente de abastecimiento de agua potable, de acuerdo con la calidad requerida para uso o aprovechamiento del agua de la CNA	28
8	Caracterización de los lixiviados usados durante el experimento	31
9	Condiciones experimentales, pozos de muestreo, profundidades, y contenidos de agua de las muestras de suelo usadas en el experimento	65
10	Parámetros físicos y químicos importantes de las muestras de suelo usadas en el experimento	66
11	Secuencia de extracción de las especies de metal en el suelo	76
12	Comparación de las técnicas de digestión para aguas residuales de los Métodos Normalizados y la U.S.EPA aplicados a lixiviados con una concentración de 10 mg/l	86
13	Concentraciones de plomo total y plomo soluble obtenidas al variar la alícuota de digestión	87

No.	Contenido	Página
14	Concentraciones de plomo soluble obtenidas con diferentes diluciones de la alícuota de digestión y conservando el volumen de digestión de 20 ml	89
15	Masa total de metal en el suelo de la columna 2	104
16	Masa total de metal en el suelo de la columna 6	106
17	Distribución de las especies de metal en el suelo de las columnas con plomo en porcentaje de metal total	112
18	Distribución de las especies de metal en el suelo de las columnas con cadmio en porcentaje de metal total	113

ÍNDICE DE FIGURAS

No	Contenido	Página
1	Dispersión longitudinal de un trazador pasando a través de una columna de medio poroso	5
2	Perfil del lago de Texcoco, dirección norte-sur	9
3	Plano de localización y distribución del relleno sanitario Bordo Poniente	11
4	Diagrama de bloques general de la operación de un relleno sanitario	15
5	Descomposición anaerobia de los residuos orgánicos en un relleno sanitario	17
6	Advección y dispersión de una sustancia en una curva de avance	37
7	Diagrama Eh-pH donde se muestran las regiones óxica, subóxica y anóxica del suelo	54
8	Diagrama Eh-pH que muestra las regiones de estabilidad para la mayoría de las especies disueltas y fases sólidas del cadmio a 25 °C y 1 bar	56
9	Plano de localización de los pozos de muestreo de los suelos y del pozo de los lixiviados empleados en el experimento	64
10	Esquema de la alimentación de soluciones a las columnas y toma de muestra	67
11	Segmentación de las muestras de suelo después de obtener las curvas de avance	74
12	Seccionamiento de los segmentos superior, medio e inferior de cada columna	74
13	Curvas de avance de plomo en presencia de lixiviados	108
14	Curvas de avance de plomo en presencia de agua	109
15	Curvas de avance de cadmio en presencia de lixiviados	110
16	Curvas de avance de cadmio en presencia de agua	111

INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua subterránea es un problema que afecta a la humanidad, ya que ésta constituye una de las principales fuentes de abastecimiento de agua potable para las poblaciones. De hecho, en 1987 el balance de agua mundial indicaba que el 95% del agua dulce (cerca de 60 millones de kilómetros cúbicos) se encuentra en forma de agua subterránea [Canter *et al.*, 1987]; en particular, se tiene que el 80% del agua que se consume en la ciudad de México proviene del subsuelo [Herrera *et al.*, 1989].

La principal fuente de contaminación del agua subterránea se debe a procesos naturales como la lixiviación de depósitos geológicos naturales, que resulta en altas concentraciones de cloruros, sulfatos, nitratos, hierro y otros compuestos químicos inorgánicos. La segunda fuente de contaminación es la debida a actividades relacionadas con la disposición de residuos sólidos [Pye y Kelley, 1984] la cual es mucho más peligrosa que la primera ya que en muchos de estos sitios, sobre todo en los países del tercer mundo, se depositan tanto residuos municipales como industriales, de manera que los lixiviados contienen contaminantes como microorganismos patógenos, metales pesados y compuestos orgánicos volátiles, entre otros, los cuales aún en pequeñas dosis representan un grave riesgo para la salud humana.

Los sitios de disposición de residuos sólidos se pueden clasificar en tiraderos a cielo abierto, rellenos controlados y rellenos sanitarios. Los primeros son sitios que no han sido preparados para recibir los residuos (terrenos baldíos, grietas naturales, minas abandonadas, etc.). Los rellenos controlados son los sitios de disposición donde los residuos se cubren eventualmente y los rellenos sanitarios son sitios diseñados y construídos ingenierilmente con el propósito de recibir residuos sólidos y minimizar los riesgos de contaminación al ambiente circundante; esto es, controlar los lixiviados y el biogás producidos durante los procesos de degradación de la basura y disminuir los vectores de transmisión de enfermedades (moscas, ratas, cucarachas, etc.).

La Oficina Panamericana Sanitaria dependiente de la Organización Mundial de la Salud (OPS/OMS) reporta que el tiradero a cielo abierto sigue siendo la forma más común de disponer los residuos sólidos en Latinoamérica. Únicamente el 30% de la basura generada en América Latina se dispone sanitariamente (alrededor de 75,000 ton/día). Asimismo, con base en un estudio realizado en 17 ciudades de más de un millón de habitantes en esta región, señala que tan sólo el 35% de la basura generada se dispone en rellenos sanitarios de buena calidad, el resto se dispone en sitios controlados y tiraderos a cielo abierto; sin embargo, para la misma región de Latinoamérica dicho organismo menciona un avance sustancial en la utilización del relleno sanitario para la década 1980-1990, aún cuando se haya dado mayormente en las grandes concentraciones urbanas [Sánchez, 1993].

Si bien es cierto que los rellenos sanitarios están diseñados de forma que los lixiviados no migren hacia los acuíferos, no están exentos de fallas de diseño o fugas accidentales. En 1980, la Agencia de Protección al Ambiente de los Estados Unidos (U.S.EPA), calculó que entre el 0.1% y el 0.4% de los acuíferos de los Estados Unidos en servicio están contaminados por lixiviados procedentes de rellenos sanitarios y sitios de disposición de residuos industriales [Charbeneau *et al.*, 1992]. El porcentaje parece bajo pero el problema con el agua subterránea es que una vez que ha sido contaminada permanece en este estado por décadas o centurias debido a la baja velocidad a la que se mueve, impidiendo que haya mezcla y dilución de los contaminantes de forma que la mancha contaminante mantiene altas concentraciones mientras se mueve lentamente de las zonas de recarga a las zonas de descarga [U.S.EPA, 1992].

En México, hasta 1992 había información de 35 sitios controlados y una generación anual de 20 millones de toneladas de desechos sólidos municipales, de los cuales, de acuerdo con la desaparecida Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología (SEDUE), el 45% se recolectaba diariamente y el resto permanecía en la vía pública (aproximadamente 14,000 ton/día). En la ciudad de México, para esta misma fecha, existían 8 tiraderos municipales a cielo abierto [Silva *et al.*, 1992], 2 rellenos controlados: Santa Catarina, al oriente de la ciudad y Prados de la Montaña, al poniente; y un relleno sanitario: Bordo Poniente, al noreste. Este último es el más grande y el que presenta condiciones hidrogeológicas particulares.

En 1992, el Instituto de Ingeniería de la UNAM realizó un estudio en la zona del exlago de Texcoco para evaluar el riesgo de contaminación al acuífero por los lixiviados generados en Bordo Poniente. Se realizaron análisis de suelo (sedimentos lacustres), lixiviados, aguas de los canales adyacentes y de los sedimentos de los sistemas de regulación. Las muestras de suelo se tomaron tanto de la zona de influencia del relleno como de dos puntos alejados de ésta, para tener un parámetro de referencia de las concentraciones de fondo.

Los resultados indicaron, en algunos puntos, la presencia de metales en suelo a 40 m de profundidad; esto causó gran preocupación ya que debido a la baja permeabilidad de los sedimentos lacustres en los que se encuentra el relleno (5×10^{-9} m/s) se esperaba que la contaminación tardaría 228 años en llegar a la primera capa dura que se encuentra entre los 30 y 40 m de profundidad (ver sección 1.2) y en esa época la etapa del relleno donde se encontraron los metales contaba con 5 años de antigüedad [Iturbe *et al.*, 1993]. Durante los sondeos de los sedimentos lacustres se observó la presencia de fracturas rellenas de arena o arena-limosa, además de grietas superficiales producidas por desecación, las cuales presentan separaciones inferiores a 1 m y son las únicas que pueden reconocerse fácilmente, y se pensó que éstas podrían ser las rutas de migración de los contaminantes hacia el acuífero.

Es por esto que el interés de este estudio es conocer los fenómenos de transporte de metales pesados, particularmente cadmio y plomo, dentro del relleno sanitario Bordo Poniente en la zona del exlago de Texcoco, así como la influencia que ejercen los lixiviados en este proceso.

OBJETIVO

Determinar la influencia de los lixiviados en el comportamiento de los metales pesados plomo y cadmio en muestras de sedimentos provenientes del relleno sanitario Bordo Poniente en la zona del exlago de Texcoco.

1. ANTECEDENTES

1.1. EXPERIMENTOS CON COLUMNAS

Los experimentos con columnas se han utilizado ampliamente para el estudio del transporte de compuestos a través de una matriz de interés. Para entender el por qué de la popularidad de estos experimentos es conveniente revisar algunos temas relacionados con los procesos de transporte.

El agua subterránea existe gracias a que el suelo es un "medio poroso" a través del cual es posible el flujo y almacenamiento del agua; en otras palabras, el suelo es una matriz de material granular sólido y de poros interconectados. Desde el punto de vista hidrogeológico el suelo que se encuentra por debajo de la superficie consta de 2 zonas: la zona saturada y la zona no saturada. En la primera, todos los poros se encuentran llenos de agua mientras que en la zona no saturada se encuentran espacios vacíos (parcialmente llenos de aire y/o de agua). A la frontera entre estas dos zonas se le llama nivel freático [Canter *et al.*, 1987].

En un medio poroso los procesos físicos de transporte de solutos son la advección y la dispersión hidrodinámica. La advección es el proceso por el cual los solutos son transportados por el movimiento mismo del fluido, de manera que estos se mueven a la misma velocidad que una molécula del agua que los transporta. La dispersión hidrodinámica es el proceso que resulta del mezclado mecánico y la difusión molecular que hacen que el soluto no se mueva a la misma velocidad del agua y que no siga una trayectoria de flujo, sino que se extienda a los lados de dicha trayectoria dando como resultado la dilución de éste.

Para demostrar físicamente los efectos de la advección y la dispersión en el transporte de un soluto a través de un medio saturado, homogéneo e isotrópico en una sola dimensión, se hace uso de experimentos con columnas.

El experimento clásico consiste en alimentar continuamente una concentración inicial conocida de un trazador no reactivo (C_0) en la parte superior de una muestra cilíndrica de material granular homogéneo, por lo general arena [Figura 1. a]; el trazador se aplica con un régimen de flujo permanente y posteriormente se mide la concentración del efluente a diferentes tiempos. Si el trazador se mueve a través de la columna sin la influencia de la dispersión mecánica o la difusión molecular, el frente de concentración pasará como en un sistema flujo-pistón y saldrá de la columna como una función escalón [Figura 1. b].

Sin embargo, en la realidad se presentan la dispersión mecánica y la difusión molecular que producen la dilución o dispersión del trazador, de manera que algunas de sus moléculas se mueven más rápido que la velocidad promedio del agua (v) y otras se mueven más despacio. Así, las moléculas del trazador que se mueven a la velocidad v aparecen en el tiempo t_2 , y los demás puntos de la curva son las moléculas de fluido que se ven afectadas por la dispersión molecular y la difusión [Figura 1. c].

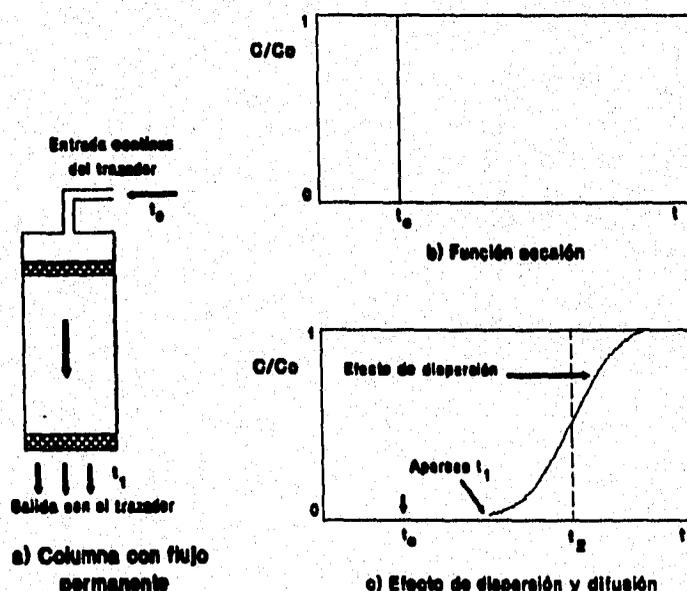


Figura 1. Dispersión longitudinal de un trazador pasando a través de una columna de medio poroso. a) Columna con flujo permanente y alimentación continua. b) Función escalón del efluente de un trazador no reactivo. c) Concentración relativa del efluente de un trazador reactivo (la línea punteada indica la condición flujo pistón y la línea continua ilustra el efecto de la dispersión y la difusión molecular).

Es conveniente expresar la concentración en la columna como una concentración relativa C/C_0 , donde C es la concentración en el efluente. A la curva representada en la Figura 1.c se le conoce como curva de avance o BTC (breakthrough curve) [Freeze y Cherry, 1979].

El uso de experimentos con columnas de este tipo y otros con algunas variantes se ha extendido para el estudio de transporte de contaminantes en general, a través de diversas matrices, ya que en ellas se pueden controlar diferentes variables como la concentración de los contaminantes, pH, temperatura, etc., lo cual no es posible controlar en campo.

En estos experimentos se preparan soluciones o aguas naturales a las cuales se agrega el contaminante a estudiar y se hacen pasar a través del material geológico de interés. Si la tasa de flujo y la química de la solución influente se regula de manera que se aproximen a las condiciones de campo y si la muestra de material geológico en el momento de ponerla en la columna no adquiere propiedades significativamente diferentes a las que tiene en condiciones naturales, entonces el grado de partición y el retardo obtenido en muestras en este tipo de experimentos proporciona una idea de lo que pasa en el campo y los resultados obtenidos se pueden usar para validar modelos matemáticos y hacer predicciones o para hacer interpretaciones posteriores con ayuda de pruebas adicionales como la microscopía electrónica, y otros datos como la Capacidad de Intercambio Catiónico del suelo (CIC) y el potencial de óxido-reducción [Smith *et al.*, 1992].

Así se tiene que existen estudios con columnas aplicados al transporte de trazadores [van Genuchten y Wierenga, 1976; De Smedt y Wierenga, 1984; Parker, 1984; Nielsen *et al.*, 1986; Roberts *et al.*, 1986]; de plaguicidas y otros compuestos orgánicos [Crittenden *et al.*, 1986; Hutzler *et al.*, 1986; Jury *et al.*, 1986; Bouchard *et al.*, 1988; Gillham *et al.*, 1990; Iturbe, 1992; Smith *et al.*, 1992]; de metales pesados [Christensen, 1989; Dudley *et al.*, 1991; Newman *et al.*, 1993; Zhu y Alva, 1993]; y hasta para el transporte de bacterias y virus [McCaulou *et al.*, 1994] y el estudio de la biotransformación de compuestos orgánicos [Kuhn *et al.*, 1985; Lanzarone y McCarty, 1990].

Muchos de estos experimentos se han empleado para validar modelos matemáticos sobre todo para trazadores y compuestos orgánicos volátiles. No obstante, en estos casos el suelo (o la matriz de estudio) se encuentra alterado ya que por lo general se le somete a procesos de secado y homogenización que destruyen la mayor parte de la estructura del suelo como son los "agregados" y los macroporos naturales; cuando una sustancia pasa a través de los macroporos sólo entra en contacto con una pequeña parte del suelo, de modo que los fenómenos de sorción y degradación sólo ocurren en una pequeña proporción. Se ha comprobado que en columnas de suelo empacado la retención de contaminantes es mayor que en suelo inalterado [Smith *et al.*, 1992].

Sin embargo, no existen estudios similares para el caso de metales pesados. Christensen, 1989, realizó un estudio con columnas y experimentos en lote (batch) para demostrar que la baja sorción del cadmio al suelo en presencia de lixiviados procedentes de rellenos sanitarios está relacionada con su contenido de ligandos orgánicos pero para ello empleó columnas de suelo alterado, lo cual, de acuerdo con lo dicho en el párrafo anterior, tiene desventajas.

En el presente estudio se realiza algo similar aplicado a plomo y cadmio pero empleando, además de lixiviados, soluciones testigo a base de agua. Por otra parte, se manejan además muestras de sedimentos que fueron obtenidas de sondeos donde no sufrieron alteración y a las cuales se les hicieron conductos verticales empacados con arena a fin de semejar de alguna manera las fracturas y grietas propias del terreno, y otras que se mantuvieron tal cual se obtuvieron de los sondeos (sin ninguna alteración), con el propósito de comparar la influencia de los lixiviados y la presencia de conductos rellenos de otro material más permeable como la arena en la adsorción de estos metales. Los conductos practicados a las muestras se hicieron con el propósito de rellenarlos con un material más permeable que la arcilla y hacer pasar las soluciones alimentadas a través de él, tratando de semejar las condiciones de las grietas encontradas en algunas de las muestras; sin embargo, cabe aclarar, que estos conductos no son fracturas similares a las del terreno, puesto que no tienen la forma propia de las mismas y no fueron empacados con el mismo tipo de material presente en el sitio de estudio.

El plomo y el cadmio se seleccionaron para este estudio debido a que estos metales se han encontrado en los lixiviados del relleno sanitario Bordo Poniente como puede verse en la Tabla 5, excediendo los parámetros de calidad necesarios en las fuentes de abastecimiento de agua potable de la Comisión Nacional del Agua (CNA) que se presentan en la Tabla 7 y que, como se verá más adelante, son perjudiciales para la salud humana. Aún cuando los lixiviados, al entrar en contacto con el agua del acuitardo o con el agua que se percola procedente de los canales circundantes y de la lluvia, sufren una dilución que hace que no excedan las normas, debe tenerse en cuenta que sí son producidos por el relleno sanitario y por lo tanto es importante conocer su comportamiento.

Si bien es cierto que los metales considerados en este estudio no son los que se encontraron en mayores concentraciones en los lixiviados de Bordo Poniente, Iturbe *et al.*, 1993, indican la presencia de plomo, entre otros metales, en los sedimentos del área en concentraciones que van de 1 a 9 mg/Kg; en cuanto al cadmio, no se encontró en los sedimentos pero sí en las muestras de agua del acuitardo, esto muestra una presencia global de estos dos metales en la zona de estudio, lo cual es preocupante, ya que son precisamente estos dos metales los que junto con el mercurio han pasado a formar el grupo de los "tres grandes" en cuanto al riesgo potencial que representan para la salud humana y el ambiente [Volesky, 1990].

1.2. SITIO DEL ESTUDIO

El relleno sanitario Bordo Poniente está ubicado al nororiente de la ciudad de México, en la zona federal del exlago de Texcoco, la cual es una planicie que se encuentra a una elevación aproximada de 2230 m sobre el nivel del mar y se encuentra limitada al norte por el gran canal de desagüe, al sur por el camino Peñón-Texcoco, y al oeste por la zona urbana.

En el área se localiza la compañía Sosa Texcoco, que durante muchos años explotó el agua del acuitardo para obtener carbonato de calcio y sal, y en otra parte del exlago, se cultivan especies halófitas.

Esta zona en general está constituida por unidades volcánicas y volcanoclásticas de composición ácida y básica así como por materiales de tipo aluvial y lacustre. En particular, el relleno sanitario se encuentra en la zona lacustre, donde la mayoría de los depósitos de material (sedimentos) son de constitución arcillosa con horizontes limoarenosos. Los sedimentos están formados por una capa de arcilla de 60 a 70 m de profundidad con capas intermedias de 5 a 10 m de espesor de material limoarenoso que se conocen como "capas duras", de las cuales se extraía la salmuera para la producción de sal. Debido a que estos materiales fueron transportados y depositados de diversas maneras, la distribución de los mismos es variable, lo mismo que su textura, dando como resultado que la secuencia estratigráfica sea complicada.

En general, las arcillas del exlago de Texcoco son mezclas complejas de materiales arcillosos (montmorilonita y, en menor proporción, illita), con gran cantidad de vidrio, cenizas volcánicas, microorganismos, sales disueltas, grasas de origen animal y materia orgánica. En la Figura 2 se muestra el corte estratigráfico del exlago de Texcoco [Iturbe *et al.*, 1993].

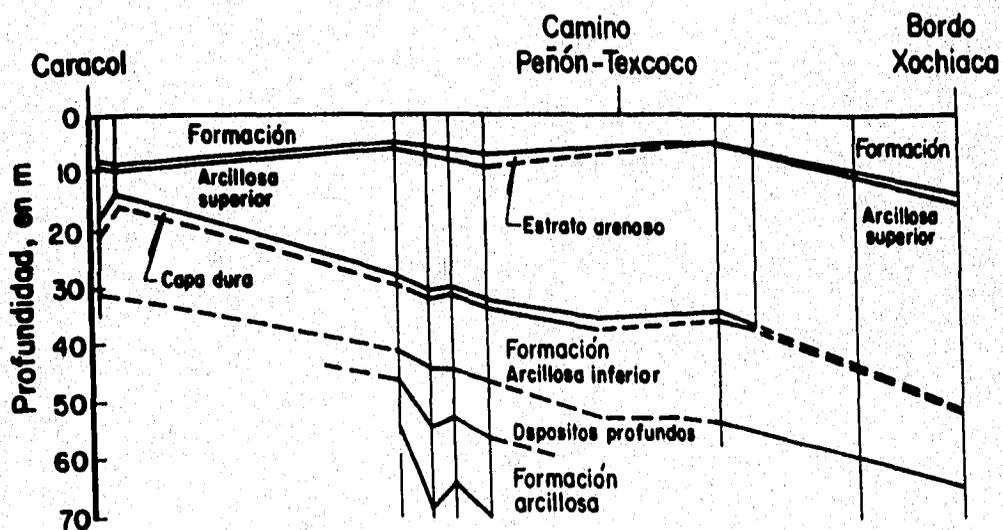


Figura 2. Perfil del Lago de Texcoco, dirección norte-sur [Iturbe *et al.*, 1993].

Ahora bien, Bordo Poniente consta de cuatro etapas: la etapa I tiene un área aproximada de 75 hectáreas e inició sus actividades hace aproximadamente 13 años; la etapa II tiene también un área aproximada de 75 hectáreas e inició su operación hace ocho años; la etapa III, de aproximadamente 104 hectáreas, es la que se encuentra en operación actualmente y es la única que ha sido diseñada de acuerdo con parámetros ingenieriles, ya que se consideró que debido a la baja permeabilidad del suelo ($k = 5 \times 10^{-9}$ m/s), las etapas I y II no debían presentar problemas de contaminación al subsuelo; la etapa IV aún no se encuentra en operación y tiene un área de aproximadamente 640 hectáreas. En la Figura 3 se muestra el plano de localización y distribución de este relleno sanitario.

Como puede verse en los párrafos anteriores, el terreno del cual se tomaron las muestras son sedimentos lacustres, sin embargo, a lo largo del texto en algunas ocasiones se menciona la palabra suelo en lugar de sedimentos, debido a que es más fácil comprender este término, ya que la palabra sedimento se presta a confusión, pues puede pensarse que se está hablando de algún material que reposa en el fondo de un líquido. Pero es claro que en el sentido estricto, se está hablando de sedimentos lacustres.

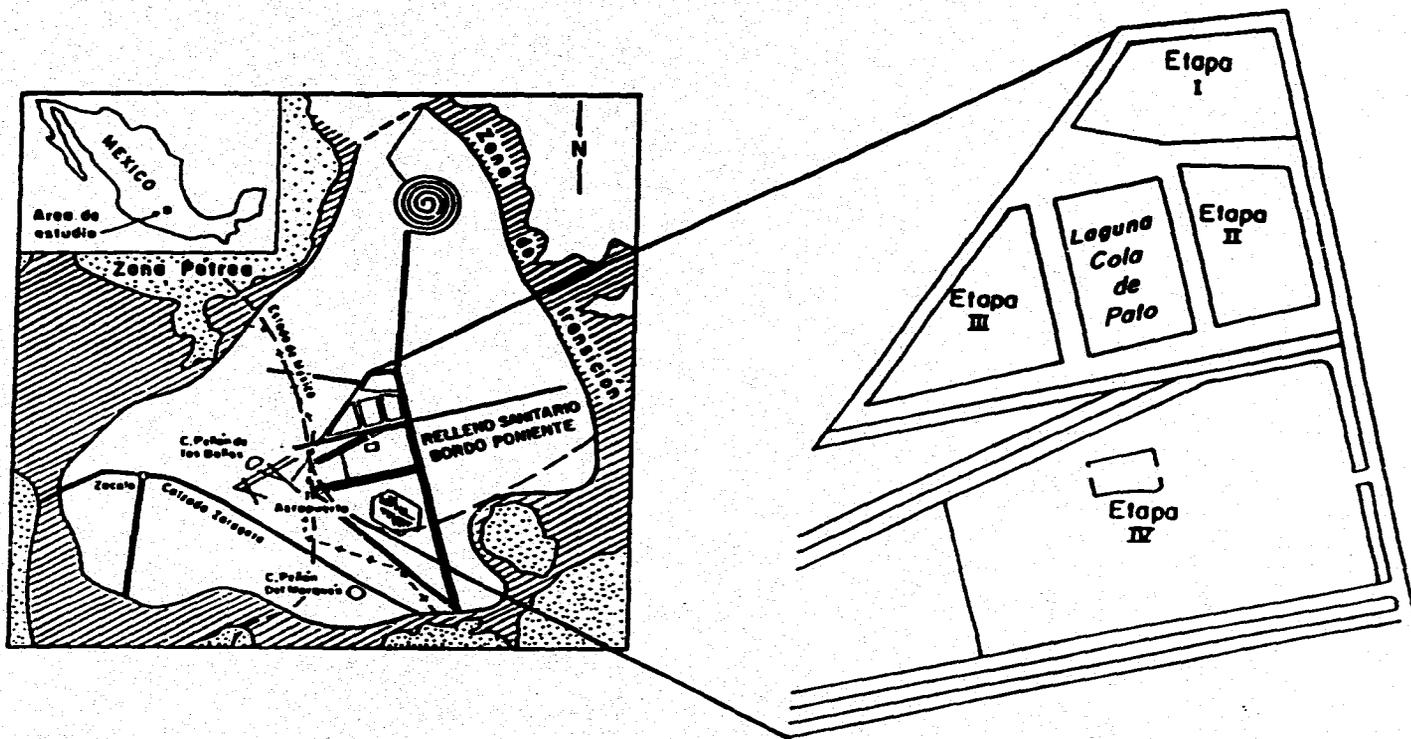


Figura 3. Plano de localización y distribución del relleno sanitario Bordo Poniente [Iturbe *et al.*, 1993].

2. CONCEPTOS BÁSICOS

2.1. RELLENO SANITARIO

Históricamente, el relleno sanitario ha sido el método más aceptado económica y ambientalmente para la disposición de residuos sólidos en el mundo. Aún con el desarrollo de tecnologías para la reducción de residuos, el reciclamiento y la transformación de los mismos, la disposición de residuos en rellenos permanece como un componente importante en la estrategia integral del manejo de los residuos sólidos [Tchobanoglous *et al.*, 1992].

2.1.1. DEFINICIÓN

Los "rellenos" son los sitios usados para la disposición de residuos sólidos en la superficie de la tierra [Tchobanoglous, 1992]. En 1973 la U.S. EPA los define como cualquier terreno dedicado o abandonado al depósito de residuos sólidos urbanos sin importar cómo es operado o si involucra una excavación en la tierra [Rail, 1989].

De acuerdo con el grado de tecnificación, un relleno puede clasificarse como:

- a) relleno común (tiradero a cielo abierto),
- b) relleno controlado (cubierto eventualmente), y
- c) relleno sanitario.

Según la U.S. EPA, un tiradero a cielo abierto es un relleno para desechos sólidos no peligrosos que no califica para ser un relleno sanitario [Hall *et al.*, 1991]. En pocas palabras, los tiraderos a cielo abierto son terrenos usados para la disposición de residuos sólidos en los cuales los residuos se depositan libremente sin recibir tierra de cubierta.

Los rellenos controlados son aquellos en los que los residuos no permanecen al aire libre indefinidamente pero el recubrimiento con algún material no se hace a diario.

El término relleno sanitario, de acuerdo con Tchobanoglous, 1992, tiene dos connotaciones: una que se usó en el pasado para designar un sitio de disposición en la tierra, en el cual la basura se cubría al final de cada día de operación para el control de vectores transmisores de enfermedades y olores, sin tomar otro tipo de providencias para evitar la contaminación por lixiviados o biogás; y la otra, que es la que se usa en la actualidad, en la cual se designa como relleno sanitario al sitio diseñado ingenierilmente para la disposición de los residuos sólidos municipales, con el propósito de minimizar los impactos a la salud y al ambiente. Dentro de este contexto existen varias definiciones de lo que es un relleno sanitario:

- Según la U.S. EPA.

"Relleno Sanitario es un método de ingeniería para la disposición de residuos sólidos, de manera que se proteja el ambiente, mediante el esparcimiento de los residuos en pequeñas capas, compactándolos al menor volumen práctico y cubriéndolos con tierra al final del día de trabajo".

- Según la ASCE (American Society of Civil Engineering).

"Relleno sanitario es una técnica para la disposición de la basura en el suelo sin causar perjuicios al ambiente y sin causar molestias o peligros para la salud y seguridad pública; este método utiliza principios de ingeniería para confinar la basura en la menor área posible, reduciendo su volumen al mínimo practicable y cubriendo la basura así depositada con una capa de tierra con la frecuencia necesaria".

- Según la desaparecida SEDUE (Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología de México, actualmente SEMARNAP, Secretaria del Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca).

"Relleno sanitario es una obra de ingeniería planeada y ejecutada previendo los efectos al ambiente para la disposición final de los residuos sólidos municipales".

Puede decirse en general, que el relleno sanitario es una obra de ingeniería que reúne características específicas para la disposición final y segura de residuos sólidos municipales. Los residuos sólidos municipales son los que provienen de actividades que se desarrollan en casas

habitación, sitios y servicios públicos, demoliciones, construcciones, establecimientos comerciales y de servicios, así como residuos industriales que no deriven de su proceso. Por otra parte, los residuos peligrosos son los que en cualquier estado físico, por sus características corrosivas, tóxicas, venenosas, reactivas, explosivas, inflamables, biológicas infecciosas o irritantes, representan un peligro para el equilibrio ecológico o el ambiente.

2.1.2. CLASIFICACIÓN

Existen clasificaciones, como la adoptada en 1984 por el estado de California en los Estados Unidos, que más bien identifican a los rellenos sanitarios de acuerdo con los residuos que reciben. Así, de acuerdo con esta clasificación, los rellenos clase I reciben únicamente residuos peligrosos; los rellenos clase II, reciben los llamados residuos designados, que se definen como los residuos no peligrosos que pueden liberar constituyentes que pudieran rebasar las concentraciones máximas requeridas para satisfacer las normas de calidad del agua; y los rellenos clase III son los que reciben los residuos sólidos municipales.

Dentro de estas clases de rellenos sanitarios pueden distinguirse varios tipos:

- 1) Rellenos sanitarios convencionales para residuos sólidos municipales gruesos.
- 2) Rellenos para residuos sólidos molidos.
- 3) Monorrellenos para desechos designados o especiales.

La segunda modalidad se refiere a que en estos rellenos los residuos son colocados previa molienda, con una densidad mayor al 35% que la que se alcanza con los residuos no molidos, permitiendo un mayor aprovechamiento del terreno.

Los monorrellenos o rellenos para residuos individuales son rellenos en los que sólo se colocan desechos designados o especiales de un mismo tipo, como las cenizas y asbestos, con el propósito de que no se mezclen con los residuos sólidos municipales.

Además existen otras clasificaciones de acuerdo con las metas que se desea alcanzar en cuanto

a la eficiencia en la operación de los rellenos. Así, existen rellenos destinados a la maximización de la producción de biogás, rellenos como unidades de tratamiento integradas, etc., las cuales en general no son muy usadas, por lo que no se profundiza en ellas [Tchobanoglous *et al.*, 1992].

2.1.3. DISEÑO Y OPERACIÓN DE UN RELLENO SANITARIO

El primer paso para la construcción de un relleno sanitario consiste en seleccionar el sitio adecuado para su ubicación. Debe elegirse un sitio con un tamaño tal que pueda servir a la población por un periodo razonable, por lo general de 10 a 20 años. De preferencia este sitio debe estar lejos de fuentes de abastecimiento de agua, cerca de bancos de material de cubierta, cerca de las vías de transporte y no muy alejado de la población a servir.

Una vez seleccionado el sitio debe procederse a la construcción e instalación de la infraestructura auxiliar, como son las vías de acceso, las casetas de control, las balanzas para el pesaje de los camiones, oficinas, etc; y también debe seleccionarse el modo de operación dentro del relleno. Un relleno sanitario puede operarse de tres formas:

- 1) por el método de área,
- 2) por el método de trinchera, y
- 3) una combinación de los 2 anteriores.

Independientemente al método que se elija, la operación de un sitio puede visualizarse de manera general en la Figura 4.

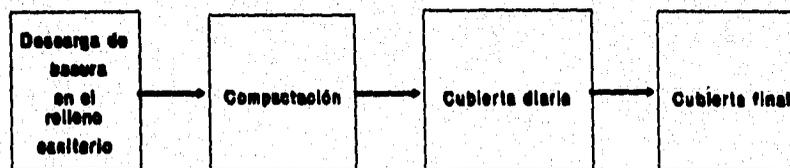


Figura 4. Diagrama de bloques general de la operación de un relleno sanitario.

Para mayor información sobre los métodos de operación de los rellenos sanitarios puede consultarse a Glysson *et al.*, 1972; Tchobanoglous, *et al.* 1992.

El fondo del relleno se diseña con cierta declinación que permita el correcto drenaje de los lixiviados y se le coloca un impermeabilizante natural (arcilla) o sintético (geomembranas o "liners") para evitar la migración de los lixiviados hacia el exterior del relleno. Las instalaciones para la colección y extracción de los lixiviados se colocan dentro o encima de la capa impermeabilizante; las zanjas para la recuperación de gas deben instalarse en el fondo del relleno. Estos gases deben quemarse o colectarse, para su uso como combustible, bajo condiciones controladas.

2.1.4. IMPLICACIONES AMBIENTALES DE UN RELLENO SANITARIO

Como puede verse en las definiciones de lo que es un relleno sanitario y las generalidades respecto a su diseño, estos sitios deben estar preparados para afrontar los problemas ambientales que de ellos derivan. Un relleno sanitario puede generar impactos ambientales tanto en sus diferentes etapas constructivas, como en la operación.

Los impactos durante la construcción son temporales y generalmente se refieren a ruido y gases de combustión procedentes de las máquinas empleadas y partículas propias de toda construcción. Los agentes impactantes verdaderamente sustantivos y de mayor riesgo, son los "lixiviados" y el "biogás" los cuales se originan a partir de la estabilización y transformación que sufren los residuos sólidos dentro del relleno sanitario; procesos inicialmente de tipo aerobio de muy corta duración, que elevan la temperatura, generan bióxido de carbono (CO_2), agua (H_2O), Nitritos (NO_2^-) y nitratos (NO_3^-) como productos característicos. A medida que el oxígeno se va agotando, organismos facultativos y anaerobios comienzan a predominar, prosiguiendo de forma más lenta con la descomposición de los residuos orgánicos, la cual se da en condiciones anaerobias. Los productos característicos de esta fase son ácidos orgánicos, nitrógeno molecular (N_2), bióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) y, en mucho menor proporción, ácido sulfhídrico (H_2S).

El proceso de descomposición anaerobia, que es el más significativo en la estabilización de los residuos, se lleva a cabo en dos etapas como se muestra en la Figura 5. En la primera etapa no hay producción de metano ya que la materia orgánica es desdoblada por los organismos facultativos y anaerobios comúnmente llamados "formadores de ácido", de manera tal que los materiales complejos como la celulosa, grasas, proteínas y carbohidratos son hidrolizados y fermentados, convirtiéndose en materia orgánica más sencilla. Durante la segunda etapa los ácidos orgánicos son consumidos por las bacterias metanogénicas, generándose metano (CH_4), bióxido de carbono (CO_2) y, en menor proporción, ácido sulfhídrico (H_2S) [Sánchez, 1993].

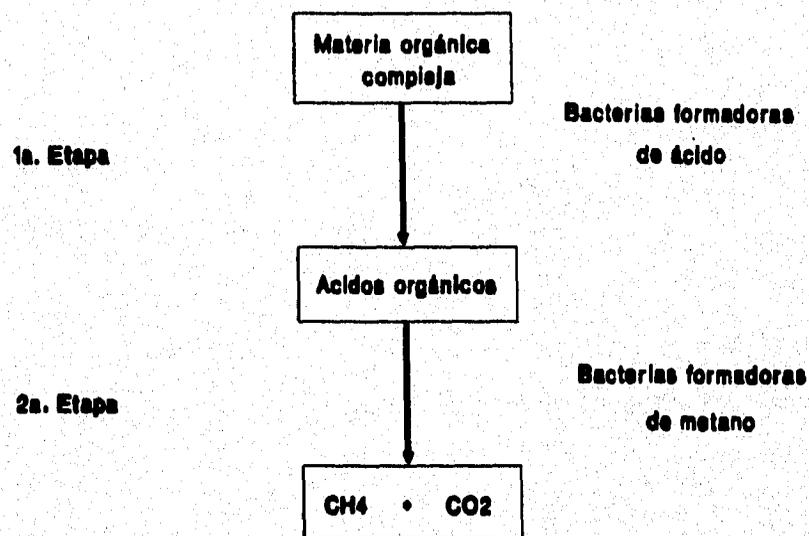


Figura 5. Descomposición anaerobia de los residuos orgánicos en un relleno sanitario [Sánchez, 1993a].

La producción de biogás está en relación directa con el contenido de materia orgánica presente en los residuos, pues es una mezcla de los elementos generados por la descomposición de ésta, principalmente metano y bióxido de carbono. Además se producen otros gases en muy pequeñas cantidades que son llamados gases traza, los cuales, aún en pequeñas cantidades, pueden ser tóxicos y representan un riesgo para la salud pública. En la Tabla 1 se presenta la composición

típica del biogás de un relleno sanitario de residuos sólidos municipales. Cuando el metano está presente en el aire en concentraciones entre el 5 y el 15% es explosivo.

Debido a que cuando el metano está presente en estas concentraciones sólo se encuentran cantidades limitadas de oxígeno en el relleno sanitario existe poco riesgo de que el sitio explote. Sin embargo, se pueden formar mezclas de metano con estas concentraciones críticas si el biogás migra del relleno y se mezcla con el aire. Además, si el metano es venteado sin control, puede acumularse por debajo de edificios u otros sitios cerrados que se encuentren en el relleno o cerca de éste, ya que su gravedad específica es inferior a la del aire. Es por esto que es importante su control por medio de pozos de venteo conectados a un quemador [Tchobanoglous *et al.*, 1992].

Tabla 1. Constituyentes típicos encontrados en el biogás de un relleno sanitario para residuos sólidos municipales [Tchobanoglous, 1992].

COMPUESTO	PORCENTAJE (VOLUMEN BASE SECA)
Metano	45-60
Bióxido de carbono	40-60
Nitrógeno	2-5
Oxígeno	0.1-1.0
Sulfuros, disulfuros, mercaptanos, etc.	0-1.0
Amonio	0.1-1.0
Hidrógeno	0-0.2
Monóxido de carbono	0-0.2
Compuestos traza	0.01-0.6

En cuanto a los "lixiviados", es importante mencionar que la producción de estos líquidos percolados se debe principalmente al paso del agua de lluvia a través de los estratos de residuos que se hallan en plena fase de descomposición anaerobia, arrastrando a su paso compuestos disueltos, en suspensión, fijos y/o volátiles. Estos elementos son los que dan las características contaminantes a los lixiviados, haciéndolos altamente agresivos al ambiente por su alto contenido

de materia orgánica y catiónica [Sánchez, 1993]. Es por esta razón que es muy importante evitar que este líquido migre hacia afuera del relleno por medio de impermeabilizantes, así como el monitoreo periódico por medio de piezómetros. Posteriormente se hablará con más detalle de esto.

2.1.5. TENDENCIAS EN LA UTILIZACIÓN DEL RELLENO SANITARIO

Considerando la variabilidad de las características que presentan los residuos sólidos, es claro que deben conjugarse alternativas de tratamiento adecuadas a los tipos de basura que se generen, puesto que es racionalmente imposible que una sola opción de tratamiento se aplique por igual a los diferentes tipos de residuos sólidos. Partiendo de esto se puede afirmar que el relleno sanitario viene a ser la columna vertebral de cualquier sistema, ya que por cuestiones de diversa índole (económicas principalmente) no siempre es posible contar con todas las opciones de tratamiento que se requieren, por lo que se deberá contar con un sitio que reciba aquellos excedentes de residuos a los que no sea posible darles algún tratamiento para su aprovechamiento, además de que los propios procesos de tratamiento que se apliquen, siempre generarán un cierto rechazo, que también deberá ser confinado.

En la Tabla 2 se muestran las tendencias de utilización del relleno sanitario y de las técnicas más comunes para el aprovechamiento de residuos sólidos en países con alto desarrollo en materia ambiental.

Tabla 2. Tendencias en la utilización del relleno sanitario y otras técnicas para el aprovechamiento de residuos sólidos [Sánchez, 1993].

PAÍS	RELLENO SANITARIO	OPCIONES DE APROVECHAMIENTO DE LOS RESIDUOS SÓLIDOS			
		INCINERACIÓN	COMPOSTEO	RECICLAJE	OTRO
E.E.U.U.	73 %	14 %	1 %	12 %	-
Japón	27 %	25 %	2 %	46 %	-
Alemania	52 %	30 %	3 %	15 %	-
Francia	48 %	40 %	10 %	<3 %	-
Suecia	40 %	52 %	5 %	<4 %	-

En los datos anteriores puede observarse que el relleno sanitario, aún en los países con alto desarrollo tecnológico, sigue siendo una buena opción en la disposición de los residuos, y por lo tanto se debe considerar como una infraestructura que puede ser compatible con cualquier esquema de control de residuos sólidos.

2.2. LIXIVIADOS

Por definición, los lixiviados son aguas contaminadas que se producen cuando el agua se percola a través de los residuos en los sitios de disposición situados sobre o por debajo de la tierra [Rail, 1989]. El agua que se percola puede provenir del drenaje superficial, la precipitación, el agua subterránea, y de la descomposición de los mismos residuos [Tchobanoglous *et al.*, 1992].

A medida que se producen los lixiviados, estos recogen varios minerales, materia orgánica y metales pesados. Dependiendo del tipo de residuos dispuestos en estos sitios, el lixiviado también podría contener bacterias, virus, así como compuestos químicos explosivos, inflamables y tóxicos. Si los lixiviados no se controlan por medio de drenes e impermeabilizantes, los contaminantes migrarán eventualmente, dependiendo este desplazamiento principalmente de la magnitud de las operaciones en el relleno, de las propiedades físicas, químicas y biológicas de los contaminantes, y de las condiciones del suelo y la geohidrología del sitio y áreas circundantes. Si estos compuestos migran el resultado más probable será la contaminación de pozos para abastecimiento de agua potable, así como de la tierra y el agua superficial cercanas al sitio del relleno.

2.2.1. COMPOSICIÓN DE LOS LIXIVIADOS

Como ya se ha dicho, la composición de los lixiviados depende de los residuos dispuestos en el relleno, pero también esta composición química variará de acuerdo con la edad del relleno.

Si una muestra de lixiviado se toma durante la fase de formación de ácidos, entonces el pH es bajo, y las concentraciones de DBO₅, DQO, COT, nutrientes y metales pesados son altas. Por

otra parte, si una muestra se toma durante la etapa de fermentación metanogénica, el pH estará en un intervalo de 6.5 a 7.5, y las concentraciones de DBO₅, DQO, COT y nutrientes serán muy bajas. Asimismo, se espera que en esta etapa las concentraciones de metales pesados sean bajas porque la mayoría de los metales son poco solubles a valores de pH neutros [Tchobanoglous *et al.*, 1992].

En la Tabla 3 se presentan los valores típicos en la composición de lixiviados procedentes de rellenos sanitarios nuevos y maduros, de acuerdo con Tchobanoglous *et al.*, 1992. Cabe mencionar que de acuerdo con las citas aquí mencionadas, estos valores proceden de rellenos sanitarios de California, E.U.A. y de Inglaterra y puesto que los hábitos de consumo en estos países difieren de los usados en los países latinoamericanos, deben tomarse con la reserva debida. Asimismo, en la Tabla 4 se presentan los valores manejados por la ASCE para los que también se hace la misma recomendación.

Por otra parte es importante señalar que en la literatura existe una fuerte inclinación por incluir muchos parámetros para evaluar las características de los lixiviados, lo cual se debe a que se manejan los mismos parámetros que para las aguas residuales, ya que no existen métodos analíticos propios, sino que se han adaptado a los lixiviados.

En la Tabla 5 se presenta la composición típica de los lixiviados generados en tres sitios de disposición final de los residuos sólidos municipales del Distrito Federal:

- a) **Prados de la Montaña:** sitio ubicado al poniente de la ciudad de México.
- b) **Santa Catarina:** sitio ubicado en la delegación Iztapalapa; es un tiradero asentado sobre tobas intermedias básicas, sin drenaje, en el cual se depositaron residuos sólidos municipales sin triturar.
- c) **Bordo Poniente:** sitio ubicado en el municipio de Texcoco, Edo. de México; es un relleno asentado sobre arcilla, caliches, suelo lacustre y terreno aluvial arcillo-arenoso. Tiene drenes.

Puede observarse en términos generales que las concentraciones de DBO, DQO, hierro total (a excepción de Bordo Poniente) y dureza de los rellenos del D.F., se encuentran por debajo de

las concentraciones de los valores típicos presentadas para el extranjero (Tabla 3), mientras que las concentraciones de nitrógeno total, ortofosfatos y sodio se encuentran por arriba de estos valores; y las concentraciones de alcalinidad y cloruros (en el caso de Prados de la Montaña y Santa Catarina) se encuentran dentro del promedio de estos valores típicos. Las concentraciones de cloruros y sodio en Bordo Poniente son muy superiores a los valores típicos aquí presentados, esto es debido a la alta salinidad que presenta toda el área de Texcoco (en la cual se encuentra ubicado en este relleno sanitario).

Desafortunadamente, las caracterizaciones de la ASCE y la de Tchobanoglous y colaboradores no presentan mucha información de metales pesados, por lo tanto, únicamente puede hacerse notar que la concentración de plomo total de los rellenos del Distrito Federal se encuentran por debajo del límite superior presentado en la Tabla 4, por lo tanto es conveniente comparar estos valores con los que exigen las normas para el agua potable, ya que finalmente los lixiviados pueden contaminar los acuíferos que sirven como fuente de abastecimiento. En la Tabla 6 se presentan los valores estándar para el agua potable recopilados de la U.S. E.P.A. (estándares estadounidenses) y la OMS (Organización Mundial de Salud, estándares europeos) y en la Tabla 7 se presentan las concentraciones máximas permisibles en las fuentes de abastecimiento de agua potable en México dentro de los parámetros de calidad requerida para uso o aprovechamiento del agua.

Puede observarse en las Tablas 5 y 6 que las concentraciones presentes en los lixiviados de los rellenos sanitarios del Distrito Federal son superiores que las de los estándares para el agua potable, únicamente se presentan excepciones para los nitratos en el caso de Santa Catarina, la plata total para el caso de Prados de la Montaña y el cobre y el cinc totales para el caso de los tres rellenos aquí mencionados. Lo anterior se cumple para la mayoría de los parámetros en los cuales puede establecerse una comparación, pues no están contemplados todos los parámetros en ambas tablas.

En cuanto a las normas mexicanas (Tabla 7), se observa que los tres lixiviados sobrepasan los límites máximos permisibles para fuentes de abastecimiento del agua potable únicamente en los

casos del cadmio, plomo, cromo y hierro totales, así como de cloruros, alcalinidad y pH. La alcalinidad, el hierro y los cloruros, sobrepasan los límites hasta en un factor de 10, lo cual puede deberse a que los lixiviados han estado mucho tiempo en contacto con el suelo y han recibido la influencia de los carbonatos y el alto contenido de hierro de estos suelos y, en especial en el caso de Bordo Poniente, como ya se ha mencionado, también reciben la influencia del alto contenido de cloruro de sodio propios de la región en que se encuentran. Por otra parte, en los tres casos, el cadmio apenas y sobrepasa el límite máximo en una o tres centésimas y el plomo duplica este parámetro en Bordo Poniente, pero es en Santa Catarina donde se presenta un valor mucho mayor (4 mg/l), mientras que en Prados de la Montaña está justo en el límite. La plata únicamente sobrepasa el límite máximo permisible en Santa Catarina y Bordo Poniente, triplicando y duplicando este valor respectivamente.

Tabla 3. Concentraciones típicas de la composición de lixiviados procedentes de rellenos sanitarios nuevos y maduros [Tchobanoglous *et al.*, 1992].

PARÁMETRO	CONCENTRACIÓN (mg/l)*		
	RELLENOS NUEVOS (MENORES DE 2 AÑOS)		RELLENO MADURO (MAYOR DE 10 AÑOS)
	INTERVALO	VALOR TÍPICO	
pH	4.5-7.5	6	6.6-7.5
DBO ₅	2000-30 000	10 000	100-200
COT	1500-20 000	6000	80-160
DQO	3000-60 000	18 000	100-500
SST	200-2000	500	100-400
Nitrógeno orgánico	10-800	200	80-120
Nitrógeno amoniacal	10-800	200	20-40
Nitratos	5-40	25	5-10
Fósforo total	5-100	30	5-10
Ortofosfatos	4-80	20	4-8
Alcalinidad (CaCO ₃)	1000-10 000	3000	200-1000
Dureza total (CaCO ₃)	300-10 000	3500	200-500
Calcio	200-3000	1000	100-400
Magnesio	50-1500	250	50-200
Potasio	200-1000	300	50-400
Sodio	200-2500	500	100-200
Cloruros	200-3000	500	100-400
Sulfatos	50-1000	300	20-50
Hierro total	50-1200	60	20-200

* A excepción del pH, que no tiene unidades.

Tabla 4. Composición química de los lixiviados de un relleno sanitario de acuerdo con la ASCE [Canter *et al.*, 1987].

PARÁMETRO	INTERVALOS NORMALES(mg/l)*	LÍMITES SUPERIORES
pH	3.7-8.5	8.5
DBO	21 700-30 300	54 610
DQO	100-51 000	89 520
SDT		42 276
Nitrógeno total	2.6-945	1416
Ortofosfatos	0.3-130	472
Alcalinidad (CaCO ₃)	730-9500	20850
Dureza total (CaCO ₃)	200-7600	22 800
Calcio	240-2330	4080
Magnesio	64-410	15 600
Potasio	28-1700	3770
Sodio	85-3800	7700
Cloruros	47-2400	2800
Sulfatos	20-730	1826
Hierro	0.1-1700	5500
Manganeso		1400
Cinc	0.03-135	1000
Níquel	0.01-0.8	
Cobre	0.1-9	9.9
Plomo		5

* A excepción del pH, que no tiene unidades.

Tabla 5. Caracterización de los lixiviados generados en tres sitios de disposición del Distrito Federal (DGRS-DDF, 1993).

PARÁMETRO	CONCENTRACIONES (mg/l ¹)		
	PRADOS DE LA MONTANA	SANTA CATARINA	BORDO PONIENTE
	POZO 1	POZO 4	ETAPA 3, POZO 4
pH	8	8.05	7.97 ⁽ⁿ⁾
DBO total	6427	6295	2768
DOO total	14 468	16 692	4800
SDT	7452	17 400	35 286
Nitrógeno total	1357	2375	3456
Nitrógeno amoniacal	1180	1460	2878
Nitratos	0.20	130	-
Nitritos	0.001	-	-
Ortofosfatos	270	230	-
Alcalinidad (CaCO ₃)	4900	3900	10 436
Dureza total (CaCO ₃)	3684	1754	2126
Cloruros	2405	1509	7900
Coliformes fecales	3.5 X 10 ⁴	9.2 X 10 ³	1.8 X 10 ²³
Sodio	2600	2800	5645
Potasio	1400	970	4950
Hierro total	42	95	9.86
Hierro soluble	11	40	9.46
Cinc total	0.10	3	0.65
Cinc soluble	0.08	2	0.38
Cobre total	.08	0.8	0.10
Cobre soluble	0.06	0.2	0.09
Plomo total	0.05	4	0.15
Plomo soluble	<0.015	2	<1.0
Cadmio total	0.02	0.04	0.03
Cadmio soluble	0.01	0.04	0.01
Cromo total	0.25	4	1.63
Cromo soluble	0.12	3	1.29
Mercurio total	<0.3	<0.3	-
Mercurio soluble	<0.3	<0.3	-
Plata total	0.14	<0.0015	0.1
Plata soluble	0.11	<0.0015	0.03

* A excepción del pH, que no tiene unidades y de los coliformes totales, que están expresados expresados en NMP/100 ml (número más probable por cada 100 ml)

pH de campo

Tabla 6. Principales concentraciones normalizadas para el agua potable de acuerdo con la U.S.EPA (1996) [Water Technology. Directory Issue, 1996], U.S.EPA (1975) y la OMS (1970) [Freeze y Cherry, 1979].

COMPUESTOS INORGÁNICOS	CONCENTRACIÓN LÍMITE RECOMENDADA [†] (mg/l)	COMPUESTOS ORGÁNICOS	CONCENTRACIÓN MÁXIMA PERMISIBLE (mg/l)
SDT	500	Cianuro	0.2
Cloruros	250	Endrín	0.0002
Sulfatos	250	Lindano	0.004
Nitratos	45 [†]	Metoxicloro	0.1
Hierro	0.3	Toxafeno	0.005
Manganeso	0.05	2,4-D	0.1
Cobre	1.0	2,4,5-TP silvex	0.01
Cinc	5.0	Fenoles	0.001
Boro	1.0	Extracto de cloroformo de carbono	0.2
Acido Sulhídrico	0.05	Detergentes sintéticos	0.5
COMPUESTOS INORGÁNICOS	CONCENTRACIÓN MÁXIMA PERMISIBLE (mg/l)	RADIONÚCLIDOS Y RADIATIVIDAD	ACTIVIDAD MÁXIMA PERMISIBLE (pCi/l)
Arsénico	0.05	Radio 226	5
Bario	2.0	Estroncio 90	10
Cadmio	0.005	Plutonio	50 000
Cromo (Cr ⁶⁺)	0.1	Actividad beta	30
Selenio	0.05	Actividad alfa	3
Antimonio	0.006	PARÁMETROS BACTERIOLÓGICOS	NMP/100 ml
Plomo	0.015		
Mercurio	0.002		
Plata	0.05		
Fluoruro	4.0		

* Las concentraciones típicas recomendadas para estos compuestos son principalmente para proporcionar características estéticas y sabor aceptables.

† El límite del NO₃ está expresado como N es 10 mg/l de acuerdo con las normas estadounidenses y canadienses; de acuerdo con las normas europeas de la OMS es 11.3 mg/l como N y 50 mg/l como NO₃.

pCi = picocurio

NMP = número más probable

Tabla 7. Parámetros de calidad necesarios para una fuente de abastecimiento de agua potable (Criterios Ecológicos de la Calidad del Agua, CE-CCA-001/89) [Diario Oficial de la Federación del 13 de diciembre de 1989].

PARÁMETROS ORGÁNICOS	CONCENTRACIÓN (mg/l)	PARÁMETROS ORGÁNICOS	CONCENTRACIÓN (mg/l)
Acenafteno	0.02	1,2 Dicloropropileno	0.09
Acido 2,4 Diclorofenoliácético	0.1	Dieldrín	0.000007
Acilonitrilo	0.0006	Diethylftalato	350
Acroleína	0.3	1,2 Difenhidracina	0.0004
Aldrín	0.00003	2,4 Dimetil fenol	0.4
Benceno	0.01	Dimetil ftalato	313
Bencidina	0.000001	2,4 Dinitrofenol	0.07
Bifenilos policlorados	0.000008	Dinitro-o-cresol	0.01
BHC (Lindano)	0.003	2,4 Dinitrotolueno	0.001
Bis (2-cloroetil) eter	0.0003	Endosulfano (α y β)	0.07
Bis (2 cloroisopropil) eter	0.03	Endrín	0.001
Bis (2-etilhexil) ftalato	32	Etilbenceno	1.4
Bromoformo	0.002	Fenol	0.3
Bromuro de metilo	0.002	Fluoranteno	0.04
C orgánico extractable en alcohol	1.5	Halometanos	0.002
C orgánico extractable en cloroformo	3.0	Heptacloro	0.0001
Clordano	0.003	Hexaclorobenceno	0.00001
Clorobenceno	0.02	Hexaclorobutadieno	0.004
2 Clorofenol	0.03	Hexaclorociclopentadieno	0.001
Cloroformo	0.03	Hexacloroetano	0.02
Cloruro de metileno	0.002	Hidrocarburos aromáticos polinucleares	0.00003
Cloruro de metilo	0.002	Isoforona	5.2
Cloruro de vinilo	0.02	Metoxicloro	0.03
DDD (■)	0.000002	Nitrobenzeno	20
DDT (●)	0.001	2 Nitrofenol y 4 Nitrofenol	0.07
Diclorobencenos	0.4	N-Nitrosodifenilamina	0.05
1,2 Dicloro etano	0.005	N-Nitrosodimetilamina	0.00001
1,1 Dicloroetileno	0.0003	Paratión	0.00003
1,2 Dicloroetileno	0.0003	Pentaclorofenol	0.03
2,4 Diclorofenol	0.03	SAAM (◇)	0.5

continúa...

Continuación de Tabla 7:

PARÁMETROS ORGÁNICOS	CONCENTRACIÓN (mg/l)	PARÁMETROS ORGÁNICOS	CONCENTRACIÓN (mg/l)
2,3,7,8 Tetraclorodibenzo-P-Dioxina	0.000000001	Toxafeno	0.000007
1,1,2,2 Tetracloroetano	0.002	1,1,1 Tricloroetano	18.4
Tetracloroetileno	0.008	1,1,2 Tricloroetano	0.006
Tetracloruro de carbono	0.004	Tricloroetileno	0.03
Tolueno	0.000007	2,4,6 Triclorofenol	0.01
PARÁMETROS INORGÁNICOS	CONCENTRACIÓN (mg/l)	PARÁMETROS INORGÁNICOS	CONCENTRACIÓN (mg/l)
Alcalinidad	400	O.D. (valor mínimo) (♦)	4
Aluminio	0.02	Plata	0.05
Antimonio	0.1	Plomo	0.05
Arsénico	0.05	Selenio (como selenato)	0.01
Asbestos (Fibras/L)	3000	Sulfatos	500
Bario	1	Sulfuros (como H ₂ S)	0.2
Berilio	0.00007	Talio	0.01
Boro	1	Zinc	5
Cadmio	0.01	PARÁMETROS FÍSICOS	CONCENTRACIÓN (mg/l)
Cianuro (como CN ⁻)	0.02	Color	75 (♣)
Cloro residual	-	Grasas y aceites	ausentes
Cloruros (Cl ⁻)	250	Olor	ausente
Cobre	1	pH	5.9 (†)
Cromo VI	0.05	Sabor	característico
Hierro	0.3	Sólidos disueltos	500
Fluoruros (F ⁻)	1.5	Sólidos suspendidos	500
Fosfatos (PO ₄ ³⁻)	0.1	Sólidos totales	1000
Manganeso	0.1	Temperatura (°C)	Condiciones naturales +2.5
Mercurio	0.001	RADIOLÓGICOS	CONCENTRACIÓN (Bq/l) (‡)
Niquel	0.01	Radioactividad alfa total	0.01
N-Nitratos	5	Radioactividad beta total	1.0
N-Nitritos	0.05	MICROBIOLÓGICOS	NMP/100 MI (★)
N-Amoniacal	-	Coliformes fecales	1000

- Diclorofenildicloroetano
- 1,1 -di (clorofenil) -2,2,2 -tricloroetano
- ◇ Sustancias activas al azul de metileno
- ◆ Oxígeno disuelto

- ♣ Unidades de escala Pt-Co
- † Parámetro adimensional
- ‡ Becquer por litro
- ★ Número más probable por cada 100 megalitros

2.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS LIXIVIADOS EMPLEADOS

Los lixiviados empleados en este estudio provienen del pozo 4 de la etapa I del relleno sanitario Bordo Poniente, la cual inició sus actividades hace aproximadamente 13 años, por lo que se trata de lixiviados maduros, como puede observarse en la relación DBO/DQO que presentan, que es de 0.038, la cual es muy pequeña y es un indicativo de que la materia orgánica ya ha sido degradada casi en su totalidad. Sin embargo, comparando los valores que se presentan en la Tabla 8, donde se muestra la caracterización de estos lixiviados, con la composición típica de lixiviados procedentes de rellenos maduros (Tabla 3), puede observarse que la DQO es muy superior al valor típico, lo cual indica que aún le falta algún tiempo al relleno sanitario para alcanzar la estabilización completa.

No se detectaron nitritos y además, la concentración de nitratos es muy baja, lo cual indica que la fase de fermentación está llegando a su fin, lo cual se corrobora por el valor del pH bastante alto (9.5), que indica que los ácidos orgánicos no están ya en altas concentraciones; sin embargo, habría que comparar este valor con el de un lixiviado del mismo relleno sanitario pero proveniente de una celda nueva, pues es posible que este pH más bien esté influenciado por la salinidad del sitio y no importe si se trata de un lixiviado nuevo o uno maduro.

En cuanto a los metales, el sodio y el potasio se encuentran muy por encima de los valores típicos de lixiviados provenientes de rellenos maduros que se muestran en la Tabla 3 (2858.72 y 3493.26 vs. 200 y 400, respectivamente), lo cual puede deberse más bien a la influencia del agua salobre del sitio [Iturbe *et al.*, 1993]. El cinc y el cobre totales no aparecen en la Tabla 3, sin embargo puede comentarse que no rebasan los valores máximos permisibles para los parámetros de calidad necesarios en una fuente de abastecimiento de agua potable de acuerdo con la CNA (Tabla 7), pero no sucede lo mismo con el cromo VI. Por otra parte, el plomo total rebasa el parámetro de calidad del agua en un factor de 10, mientras que el cadmio no fue detectado en los lixiviados usados para este experimento. Las altas concentraciones de plomo y cromo seguramente se deben a la lixiviación procedente de residuos metálicos como partes cromadas de automóviles, utensilios de cocina y baterías; pero debe considerarse que estas

concentraciones al llegar al manto freático - si es que llegan - sufrirán una dilución y entonces no rebasarán estos parámetros, aunque Iturbe *et al.*, 1993, indican concentraciones de plomo superiores a 1 mg/l en las aguas freáticas en 6 de 7 sitios muestreados, lo cual rebasa el parámetro de calidad del agua de la CNA e indica que de alguna forma estas aguas se están contaminando.

Tabla 8. Caracterización de los lixiviados usados durante el experimento.

PARÁMETRO	CONCENTRACIÓN (mg/l)*	PARÁMETRO	CONCENTRACIÓN (mg/l)*
pH	9.5	Aluminio total	12.301
Potencial redox	-0.168 - -0.173	Arsénico total	0.008
DBO	408	Cadmio total	N.D.
DQO	10 687.84	Cadmio soluble	N.D.
STT	27 260	Cinc total	2.055
SDT	27 052	Cobre total	0.235
Nitrógeno total Kjeldhal	3079.51	Cromo total	5.83
Nitrógeno amoniacal	2703.96	Hierro total	14.28
Nitritos	0.314	Mercurio total	N.D.
Nitratos	**N.D.	Plata total	N.D.
Ortofosfatos	105.76	Potasio total	3493.26
Alcalinidad (CaCO ₃)	14 173.60	Plomo total	0.561
Dureza total (CaCO ₃)	147	Plomo soluble	0.247
Cloruros	4471.16	Sodio total	2858.72

* A excepción del pH que es adimensional y el potencial redox que está expresado en volts

** No detectado

2.3. METALES PESADOS

2.3.1. DEFINICIÓN

El "Environmental Regulatory Glossary" [Frick y Thomas, 1990], da la siguiente definición de metales pesados: "elementos metálicos como el mercurio, cromo, cadmio, arsénico y plomo, con altos pesos moleculares. Pueden dañar los organismos vivos a bajas concentraciones y tienden a acumularse en la cadena alimenticia". Por otra parte Leithe, 1980, dice que en la química del agua se conoce con el nombre de metales pesados a todos los metales, excepto los alcalinos y los alcalino térreos, por lo tanto también el hierro, el manganeso y el cinc. Ahora bien, la definición mas conocida dice que son aquellos metales con densidades de aproximadamente 5 g/cm³ o mayores [Lester, 1987] .

Como puede verse algunos hacen alusión al alto peso molecular que presentan, mientras que otros mencionan su toxicidad y otros se supeditan a la tabla periódica. Volesky, 1990, dice que el término se presta a malas interpretaciones, porque no todos son "pesados" en términos de su peso molecular, densidad o número atómico, y no todos tienen carácter metálico como el caso del arsénico. En la práctica puede decirse que el término "metales pesados" se aplica a todos los metales que son tóxicos a la salud humana aún en bajas concentraciones.

2.3.2. TOXICIDAD Y EFECTOS EN LA SALUD HUMANA

Los metales pesados producen efectos adversos en plantas y animales. Si bien es cierto que muchos elementos metálicos desempeñan un papel esencial en el metabolismo de los organismos vivos, un exceso de ellos puede causar intoxicación o la muerte.

La toxicidad de un metal o un compuesto metálico se define como su capacidad intrínseca de causar daño, incluyendo efectos potenciales cancerígenos, mutagénicos y teratogénicos. Su toxicidad puede manifestarse en forma aguda o crónica. La intoxicación aguda se refiere a los efectos adversos producidos por un agente tóxico administrado en una dosis única o en dosis

múltiples, en un período no mayor de 24 horas. Un cuadro de toxicidad aguda o de corta duración puede indicar que existe una alta exposición aislada, pero para el caso de los metales pesados más bien son importantes los síntomas de intoxicación crónica, es decir, de exposición a largo plazo de concentraciones bajas del metal, ya que estos metales por lo general se encuentran en muy bajas concentraciones en el ambiente. Si bien es cierto que una intoxicación crónica no siempre causa la muerte del individuo expuesto a la intoxicación, sí puede hacerlo vulnerable a otros factores letales como la infección, o bien una reducción en su capacidad de reproducción, o mutaciones [Lester, 1987; Volesky, 1990].

A continuación se presenta las principales propiedades físicas en condiciones estándar y los efectos tóxicos más importantes de los dos metales pesados que son objeto de este estudio.

PLOMO

Símbolo:	Pb
Número atómico:	82
Peso atómico (uma):	207.19
Densidad (g/cm³):	11.36
Punto de fusión (°C):	328
Punto de ebullición (°C):	1755
Radio iónico (Å):	1.20 (2+)

Fuente: Manual de Química. Tablas, Constantes, Fórmulas e Información General (Summers, 1983).

El plomo inorgánico (Pb^{+2}) es un veneno que ataca al metabolismo en general y un inhibidor enzimático (como la mayoría de los metales pesados). El plomo orgánico, en forma de tetraetilo de plomo o tetrametilo de plomo, es aún más tóxico que el inorgánico.

La intoxicación aguda por plomo en los adultos se manifiesta por anemia, estreñimiento, cólicos, gota de muñeca o de tobillo, daño renal, y, algunas veces, encefalopatía. En los niños, los síntomas incluyen irritabilidad, pérdida del apetito, vómitos ocasionales, dolor abdominal

intermitente y estreñimiento. Si el envenenamiento no es atendido, los vómitos se hacen más persistentes, se afecta la coordinación muscular, y podría sobrevenir un coma [Lester, 1987].

A largo plazo, uno de los efectos más generalizados del plomo inorgánico es su habilidad para sustituir el calcio de los huesos y permanecer ahí, para luego ser liberado al organismo lentamente.

La intoxicación por plomo inorgánico puede diagnosticarse por el contenido de plomo en la sangre. El límite máximo permisible de plomo en la sangre es de 0.8 ppm; es preocupante que en la actualidad, a nivel general, los niveles naturales de plomo en la sangre humana están ya muy cerca de este límite, lo cual indica que dentro de algún tiempo la población mundial podría padecer intoxicación crónica por plomo [Volesky, 1990].

CADMIO

Símbolo:	Cd
Número atómico:	48
Peso atómico (uma):	112.40
Densidad (g/cm³):	8.65
Punto de fusión (°C):	321
Punto de ebullición (°C):	767
Radio iónico (Å):	0.97

Fuente: Manual de Química. Tablas, Constantes, Fórmulas e Información General [Summers, 1983]

El cadmio tiende a concentrarse en las paredes del intestino delgado, pero las rutas de transporte de aquí hacia el resto del organismo no se conocen; también se acumula en el hígado y los riñones. La intoxicación crónica por cadmio produce proteinuria y cálculos renales. Las disfunciones producidas en los riñones por el cadmio reducen la capacidad de absorción de la vitamina D que ayuda a la absorción del calcio en los huesos, produciendo osteomalacia, lo cual

hace que se produzcan fracturas múltiples en los huesos; esta enfermedad recibe el nombre de Itai-Itai.

Si la dosis de exposición es baja pueden presentarse vómitos, diarrea y colitis; mientras que una exposición continua produce hipertensión, anemia, aumento en el tamaño del corazón y la muerte. No se ha observado que el cadmio produzca efectos teratogénicos.

3. MECANISMOS DE TRANSPORTE

Si se tiene una fuente superficial de contaminación, tal como un sitio de disposición en tierra, sobre un sistema de agua subterránea no confinada, se espera que el lixiviado generado se mueva a través de la zona no saturada hacia el acuífero; una vez que entra en contacto con la zona saturada los contaminantes se mueven junto con el flujo de agua subterránea y entonces su migración se controla por advección y dispersión hidrodinámica y, para ciertos contaminantes, la sorción y la especiación también son procesos que juegan un papel importante en su movimiento [Allen *et al.*, 1993].

Así pues, el transporte en el agua subterránea de metales y de los contaminantes en general, puede verse afectado por procesos físicos, procesos bióticos y procesos abióticos. Los procesos hidrodinámicos afectan el transporte de un contaminante impactando el flujo de agua en la subsuperficie, en términos de cantidad de flujo o sendas de flujo a seguir; ejemplos de estos procesos son la advección y la dispersión, ya mencionadas. Los procesos abióticos (no biológicos) afectan el transporte propiciando la formación de especies por factores químicos del medio como el pH y el potencial redox, las cuales al interactuar con la fase estacionaria del medio se precipitan o se solubilizan, llevando así a su inmovilidad o su migración hacia otros sitios. Los procesos bióticos afectan el transporte ya sea metabolizando o mineralizando el contaminante o, posiblemente, usándolo dentro del proceso metabólico; ejemplos de estos procesos son las biodegradaciones aerobias, anaerobias y anóxicas [Knox *et al.*, 1993].

3.1 PROCESOS FÍSICOS

TEORÍA ADVECCIÓN-DISPERSIÓN

En el capítulo 2 ya se habló de estos procesos, razón por la que en esta parte se tratará el tema con brevedad.

El estudio de los procesos de advección y dispersión es útil para predecir en qué tiempo una actividad límite va a ocurrir, por ejemplo, la concentración límite de los estándares de agua potable para un contaminante, para así tomar decisiones en cuanto a si es conveniente o no tomar medidas para evitar o minimizar la migración de este contaminante.

Así, al realizar una curva de avance, de la que ya se ha hablado en el capítulo 2, se tiene que por lo general el transporte de contaminantes reactivos no ocurre en una función escalón (flujo pistón), sino que el avance sufre una distorsión y la curva toma la forma de una S. En un sistema homogéneo unidimensional la llegada del centro de la masa es debida a la advección, mientras que el esparcimiento de la curva de avance se debe a la dispersión, como puede verse en la Figura 6 [U.S.EPA, 1992].

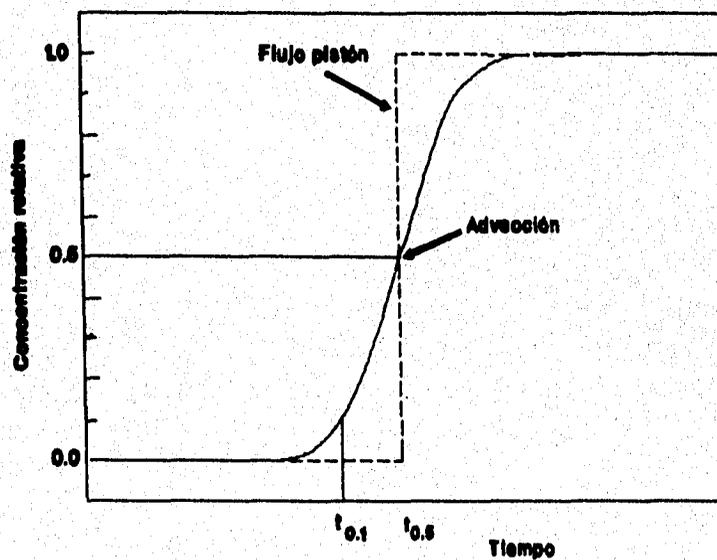


Figura 6. Advección y dispersión de una sustancia en una curva de avance [U.S.EPA, 1992].

ADVECCIÓN

La advección se define como el proceso por el cual los solutos son transportados por el movimiento de la masa del agua subterránea que está fluyendo, es decir que los solutos se transportan a la velocidad media lineal de las partículas del agua [Freeze y Cherry, 1979]. La velocidad lineal promedio depende de [U.S.EPA, 1992]:

- 1) La conductividad hidráulica de la formación geológica en la dirección del flujo del agua subterránea.
- 2) La porosidad de la formación.
- 3) El gradiente hidráulico en la dirección del flujo del agua subterránea.

Knox *et al.*, 1993, mencionan que la convección puede ser causada por diferencias en la densidad del agua (convección natural), por el movimiento regional del agua (advección) y por bombeo (convección forzada) y que los términos advección y convección muchas veces se usan indistintamente pero es conveniente notar su diferencia.

DISPERSIÓN

Es el fenómeno por el cual un soluto tiende a esparcirse fuera del camino que se esperaba que siguiera de acuerdo con la advección del sistema de flujo [Freeze y Cherry, 1979]. La dispersión puede deberse a [U.S.EPA, 1992]:

- 1) La difusión molecular, que es el factor dominante sólo a bajas velocidades.
- 2) El mezclado hidrodinámico, que es notable a altas velocidades en el flujo laminar, a través de un medio poroso.

Los contaminantes que viajan a través de un medio poroso tienen diferentes velocidades y sendas de flujo con diferentes longitudes, así, los contaminantes que se mueven a lo largo de sendas de flujo más cortas o a mayor velocidad, llegan a un punto específico más rápido que los contaminantes que viajan a través de caminos más largos o a menor velocidad, resultando en la dispersión hidrodinámica que ocasiona la dilución del soluto.

DIFUSIÓN

La difusión molecular es el movimiento aleatorio de las moléculas en un fluido debido a gradientes de concentración. La difusión molecular es gobernada por la ley de Fick que establece que la tasa de difusión es proporcional al gradiente de concentración:

$$F = -D \frac{dC}{dx} \quad (1)$$

Como ya se ha dicho la difusión molecular domina en la dispersión de un contaminante cuando la velocidad del flujo es baja, así los contaminantes pueden difundirse a través de acuitardos naturales o capas impermeables de arcilla con conductividades hidráulicas bajas, dando como resultado la contaminación del acuífero, por lo que no se debe despreciar este fenómeno.

El transporte de contaminantes puede analizarse mediante modelos numéricos que simulen lo que ocurre *in situ*, a través de la solución de las ecuaciones de flujo y transporte por lo cual es indispensable establecer, lo más cercano posible, las condiciones hidrogeológicas del sitio: conductividad hidráulica, condiciones de isotropía, homogeneidad, etc.

3.2. PROCESOS ABIÓTICOS

Los procesos abióticos afectan el transporte de contaminantes pues causan interacciones entre el contaminante y la fase estacionaria del material subterráneo (por ejemplo: adsorción e intercambio iónico) o en la forma química del contaminante (por ejemplo: reacciones redox y de hidrólisis) de manera que puedan interactuar con la fase estacionaria. Esto último es lo que hace muy difícil el estudio de los compuestos inorgánicos como los metales pesados, ya que son muchas las "especies" en que se pueden encontrar y su conocimiento es lo que puede ayudar a predecir su comportamiento en el agua subterránea [U.S.EPA, 1992].

ESPECIACIÓN

Se entiende por especiación el conjunto de las formas o "especies" en que se puede encontrar a un elemento químico inorgánico dentro de un sistema. También se aplica este nombre al procedimiento de extracciones químicas que se sigue para conocer y cuantificar las especies de un elemento de interés.

La especiación depende de las condiciones ambientales como el pH, el potencial redox, la presencia de ligandos orgánicos e inorgánicos, etc., y es importante conocerla porque cada especie puede transportarse de una manera diferente; naturalmente la distribución de las especies cambiará si las condiciones del entorno cambian.

En el agua subterránea se sugieren 6 formas en las que un elemento o compuesto puede existir [Knox *et al.*, 1993]:

- 1) Iones libres (rodeados únicamente por moléculas de agua).
- 2) Especies insolubles (en forma de sulfatos, sulfuros y otras).
- 3) En forma de complejos.
- 4) Especies adsorbidas (como por ejemplo el plomo adsorbido a la superficie de hidróxido férrico).
- 5) Especies unidas a una superficie por intercambio catiónico.

Por otra parte, en el suelo, independientemente del método de extracción que se siga, se pueden encontrar las siguientes especies de metales [Kabata y Pendias, 1992]:

- 1) Solubles en agua (en la solución del suelo).
- 2) Intercambiables.
- 3) Enlazados a materia orgánica.
- 4) Ocluidos en óxidos de Fe y Mn.
- 5) En forma de compuestos definidos (carbonatos, fosfatos, sulfuros).
- 6) Enlazados estructuralmente en silicatos (metal residual).

Las dos especiaciones mencionadas son complementarias, puesto que son propuestas para sistemas diferentes pero que dentro del contexto del agua subterránea están interrelacionados.

Las principales reacciones que afectan la especiación de los compuestos inorgánicos son: adsorción, intercambio iónico, reacciones redox, reacciones de solubilización y precipitación, y reacciones de complejación [U.S.EPA, 1992]. A continuación se tratará brevemente cada uno de estos procesos.

ADSORCIÓN

Los términos adsorción, absorción y sorción se refieren a fenómenos similares. La adsorción se define como la acumulación de un compuesto en una interfase, mientras que la absorción es la partición de un compuesto entre dos fases, y la sorción incluye ambos procesos; sin embargo, muchas veces los términos sorción y adsorción se usan indistintamente. Las interfaces de mayor interés en el transporte de compuestos en el medio del agua subterránea son la líquido/sólido y la gas/sólido, y se define como sorbato al contaminante o soluto y como sorbente a la fase o interfase sobre la cual se realiza la acumulación.

La adsorción puede ser el resultado de una o la combinación de varias fuerzas electrostáticas entre el compuesto y el suelo. Dependiendo de las fuerzas que intervengan, la unión de un compuesto a una fase por adsorción puede clasificarse en tres categorías: de intercambio, física y química.

La adsorción por intercambio (intercambio iónico) se refiere a la acumulación del compuesto en el sitio de adsorción debido a la atracción electrostática entre los sitios de adsorción del suelo y los sitios de carga de los compuestos. La adsorción física es el resultado de las fuerzas de van der Waals u otras similares y la adsorción química o quimioadsorción es el resultado de la reacción química entre la superficie del sólido y el compuesto [Knox *et al.*, 1993]. Por otra parte, los componentes del suelo que están involucrados en los procesos de sorción, es decir los que funcionan como sorbentes, son los siguientes:

- 1) Óxidos (hidratados, amorfos) de hierro y manganeso principalmente, y de aluminio y silicio, en menor grado.
- 2) Materia orgánica y biota.
- 3) Carbonatos, fosfatos, sulfuros y sales básicas.
- 4) Arcillas.

De todos estos, las arcillas minerales, los óxidos metálicos y la materia orgánica son los principales grupos que compiten por los sorbatos.

Isotermas de adsorción.-

La adsorción puede verse como una reacción entre el suelo y el compuesto químico, resultando en una porción del compuesto que es adsorbida en la superficie. Las isotermas de adsorción describen adecuadamente, a temperaturas constantes y en términos cuantitativos, la adsorción de solutos por los sólidos. Una isoterma de adsorción muestra la cantidad de sorbato adsorbida por un sorbente como una función de la concentración de equilibrio del sorbato [Ortega, 1981], es decir, se construye una gráfica con la masa adsorbida por gramo de suelo (S) en las ordenadas vs. la concentración en equilibrio (C_w) para diferentes concentraciones iniciales en las abcisas. Los puntos de la gráfica se obtienen en laboratorio por medio de pruebas en lote (batch) o en columnas, manteniendo la misma temperatura a lo largo de toda la experimentación.

La ventaja de las pruebas batch es que es posible controlar factores como el pH, las concentraciones de fondo, etc., y para realizarlas se usan diferentes reactores donde se coloca una misma cantidad de masa seca de suelo pero con soluciones que contienen diferentes concentraciones del metal o el compuesto de interés. Las mezclas se agitan durante el tiempo necesario para que se alcance el equilibrio y luego se determina la concentración del compuesto en la fase líquida de cada reactor (concentración de equilibrio, C_w), obteniéndose la cantidad adsorbida en el suelo (S) por medio de un balance de masas. Cada reactor produce un punto de la curva S vs. C_w .

Las pruebas con columnas se hacen empleando columnas empacadas con suelo a las cuales se les hace pasar una solución con una concentración conocida del compuesto (C_0), obteniéndose una curva de avance (concentración relativa, C/C_0 vs. tiempo o volumen de poro). En el momento en que la concentración relativa sea 1, es decir que $C = C_0$, se considera que la columna está en un estado estable, en donde cualquier sorción adicional que ocurra puede considerarse despreciable. Por medio de un balance de masas puede determinarse la cantidad de masa adsorbida por el suelo ($S =$ masa total que entró a la columna - masa total que salió de la columna - masa en el agua de los poros). La concentración del compuesto que causa este nivel de adsorción es la concentración inicial ($C_0 = C_w$), que es constante a lo largo de toda la columna, entonces la columna puede considerarse como una isoterma de un sólo punto.

Si la transferencia de masa del soluto hacia los sitios de adsorción es rápida y el equilibrio de adsorción es lineal, entonces se puede escribir la siguiente relación [Canter *et al.*, 1987]:

$$\frac{dS}{dC_w} = K_d \quad (2)$$

Donde:

S = masa de soluto adsorbida por unidad de masa seca de suelo (M/M)

C_w = concentración de soluto en la fase acuosa (M/V)

K_d = coeficiente de distribución o razón de distribución (V/M)

M = masa

V = volumen

Esta expresión considera que la curva S vs. C_w (isoterma de adsorción) será una línea recta con pendiente K_d . El coeficiente de distribución K_d describe la partición de las especies de un soluto entre las fases sólida y líquida dentro del intervalo de concentraciones de interés y es análogo

a la constante de equilibrio de una reacción química [Buchter *et al.*, 1989] y por lo general se expresa en unidades de ml/g. Si la gráfica S vs. C_w no es lineal, entonces se sugieren las expresiones de Freundlich o de Langmuir.

La expresión de Freundlich se aplica cuando la gráfica obtenida en papel log-log es una recta. Esta expresión es la siguiente:

$$S = K_d C_w^n \quad (3)$$

Donde n es una constante empírica.

Aplicando logaritmos a esta expresión se obtiene la forma lineal de la ecuación de Freundlich:

$$\log S = \log K_d + n \log C_w \quad (4)$$

Donde la pendiente es n y la ordenada al origen es K_d .

Algunos investigadores han encontrado que un comportamiento de adsorción lineal es válido, dependiendo de la superficie de adsorción y del compuesto químico; mientras que otros, han encontrado más apropiada la expresión de Freundlich, observando valores de n entre 0.7 y 1.2.

Por otra parte, si la gráfica S vs. C_w , da como resultado una curva cóncava con respecto a la abscisa, se considera adecuado el modelo de adsorción de Langmuir ya que esta forma sugiere que inicialmente el soluto tiene mucha preferencia por el sorbente, pero a medida que se van ocupando los sitios de adsorción, que son limitados, se hace más difícil que el soluto encuentre un sitio libre, decreciendo el nivel de adsorción. De esta forma, a mayores concentraciones, una fracción más pequeña del compuesto en solución puede ser adsorbida. Otra explicación para esta

no-linealidad es que los sorbentes tienen sitios de adsorción con diferentes afinidades por los compuestos químicos, de manera que los sitios con mayor afinidad son ocupados primero, de modo que a concentraciones de equilibrio mayores se utilizan los sitios de adsorción con menor afinidad.

El modelo de Langmuir es el siguiente:

$$S = \frac{aK_d C_w}{1 + K_d C_w} \quad (5)$$

Donde:

a = masa del compuesto químico necesaria para saturar una unidad de masa del suelo (M/M)

El modelo de Langmuir difiere del de Freundlich en que, en este último, no existe una capacidad máxima de adsorción, mientras que en Langmuir sí.

Un método para obtener la K_d a partir de la ecuación anterior, es linealizarla, invirtiendo la ecuación y simplificando:

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{aK_d} \cdot \frac{1}{C_w} + \frac{1}{a} \quad (6)$$

La curva $1/S$ vs. $1/C_w$, da una recta en la que la ordenada al origen es $1/a$ y la pendiente es $1/aK_d$.

INTERCAMBIO IÓNICO

El intercambio iónico es un tipo de adsorción en el cual la acumulación en interfase ocurre por una afinidad de la superficie sólida por el compuesto químico, debido a que ésta está desbalanceada electrostáticamente y requiere de la acumulación de iones cerca de la interfase para neutralizar la carga de la superficie, y esta deficiencia de carga puede ser neutralizada con más eficiencia por los iones en solución que por aquellos iones que ya se encuentran adsorbidos; por ejemplo, si existen iones de sodio (iones monovalentes) adsorbidos en la superficie y de pronto aparecen iones de calcio (iones divalentes), estos últimos, por tener carga mayor, pueden neutralizar la carga negativa de la superficie con mayor eficiencia, entonces los iones de sodio serán desorbidos y se adsorberán los iones de calcio, ocurriendo así un intercambio de iones. En el medio subterráneo la fracción mineral más frecuentemente involucrada en el intercambio iónico es la fracción arcillosa [Knox *et al.*, 1993].

Composición y características de las arcillas.-

Los minerales de la fracción arcillosa de los suelos son principalmente de tipo secundario, es decir, que se han formado a partir de reacciones de baja temperatura y que han sido originados de roca sedimentaria o bien, que se han formado directamente a través del intemperismo. Los silicoaluminatos son quizás los minerales más importantes de este tipo que se encuentran en la fracción arcillosa de los suelos.

Los silicoaluminatos de la fracción arcillosa están dispuestos en capas, tienen una estructura interna que se encuentra compuesta de láminas de átomos de oxígeno unidos en coordinación por cationes metálicos de silicio (Si), aluminio (Al) o magnesio (Mg). Esta coordinación interna varía, desde tener una forma perfectamente regular (óxidos cristalinos) hasta ser irregulares, sobre todo si se encuentran presentes impurezas, siendo en este caso óxidos amorfos.

De acuerdo con el número y tipo de capas que los forman pueden distinguirse dos tipos de silicatos laminares:

a) Los silicatos tipo 2:1.- Están formados por dos capas de tetraedros SiO_4 con una capa de octaedros entre ambas. Los SiO_4 comparten entre sí sus vértices, así como con los octaedros de la capa adyacente. Estos octaedros pueden ser $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$.

b) Los silicatos tipo 1:1.- En estos silicatos una capa de tetraedros SiO_4 comparte sus vértices con una capa de octaedros, como por ejemplo el $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$.

Dependiendo de las condiciones bajo las cuales se formaron estos óxidos su superficie específica (s) puede tener varias decenas de m^2/g o bien ser muy baja. Los minerales arcillosos por lo general tienen superficies específicas muy grandes lo que unido a su constitución en capas hace que tengan una gran participación en la adsorción [Ortega, 1987].

Los minerales silicatados laminares de los suelos frecuentemente incluyen traslapes o interestratificaciones de silicatos laminares tipo 2:1, lo cual complica marcadamente su mineralogía y propiedades; sin embargo, existen grupos de minerales puros que dominan la fracción arcillosa del mayor número de los suelos agrícolas, los cuales se presentan a continuación [Bolt y Bruggenbert, 1976; Ortega, 1987]:

- **Caolines:** son silicatos tipo 1:1, se presentan comúnmente en los suelos como cristales hexagonales, con un diámetro efectivo de 0.2 a 2 μm . Su superficie específica es más bien pequeña, fluctuando entre 10 y 20 m^2/g . Tienen un grado mínimo de sustitución isomórfica, por lo que son relativamente inertes desde el punto de vista físico-químico; la mayor parte de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) que presentan (1 a 10 meq/100 g) ha sido atribuida a la disociación de los OH^- situados sobre los lados de las láminas que las forman, y se considera que es altamente dependiente del pH.

- **Esmectitas (montmorilonita):** son silicatos tipo 2:1. Son minerales finos, con cristales irregulares que tienen un diámetro efectivo de 0.01 a 1 micra. Tienen una superficie específica extremadamente grande (600-800 m^2/g) y presentan un alto grado de sustitución isomórfica, lo que hace que presente una CIC alta (80-120 meq/100 g) prácticamente independiente del pH. Dependiendo del catión octaédrico predominante y sobre cuál lámina toma lugar la sustitución

isomórfica es que se han asignado distintos nombres a los minerales del grupo de las esmectitas (beidelita, saponita, montmorilonita, hectorita), siendo el más común la montmorilonita.

- Vermiculitas: son silicatos tipo 2:1 y resultan del intemperismo de los suelos o bien, de la hidratación térmica de las micas. En ellas el ión K^+ interlamina ha sido sustituido por Mg^{+2} intercambiable. Presentan un alto grado de sustitución isomórfica, por lo que su CIC, que es alta (120-150 meq/100 g), es poco dependiente del pH. Su superficie específica es muy grande (600-800 m^2/g) cuando no están saturadas con K^+ o NH_4^+ , los cuales son iones "fijados" y no pueden ser intercambiados con soluciones salinas neutras comunes.

- Micas: son silicatos tipo 2:1 y son precursoras de las vermiculitas. La muscovita y la biotita pertenecen a este grupo. Tienen un alto grado de sustitución isomórfica que crea una carga negativa cercana a la superficie, la cual retiene fuertemente a los iones K^+ , creando un mecanismo perfecto de acoplamiento entre las placas, ya que estos cationes se ajustan entre los huecos hexagonales que quedan entre la unión de las capas tetraédricas. Este K^+ está tan fuertemente adsorbido que no participa en el intercambio catiónico, lo que resulta en una CIC baja (20-40 meq/100 g). El llamado K^+ "fijado" es liberado lentamente durante el proceso de intemperismo y se considera una fuente de reserva nativa de muchos suelos. Tienen una superficie específica grande (70-120 m^2/g).

- Cloritas: son arcillas tipo 2:1. Tienen baja capacidad de intercambio catiónico (10-40 meq/100 g) y su superficie específica es grande (70-150 m^2/g). La composición elemental de las cloritas es muy variable, pudiendo en algunos casos presentar elementos tóxicos tales como Cr y Ni (cloritas máficas).

- Arcillas del suelo: las propiedades de las arcillas del suelo difieren considerablemente de las que se han descrito en párrafos anteriores para los minerales puros. Las arcillas del suelo están menos ordenadas y son de menor tamaño que los minerales puros, y frecuentemente se traslapan con las partículas o capas cercanas, por lo que su mineralogía no es sencilla ni uniforme. Además existen capas de recubrimiento de óxidos de hierro y aluminio sobre los minerales

laminares, las cuales alteran drásticamente las propiedades de los minerales al reducir los valores de capacidad de intercambio catiónico y superficie específica.

Si durante la formación de estos minerales no hubo la cantidad necesaria de cationes de Si y/o Al, entonces estos fueron sustituidos por cationes de valencia menor. Esta sustitución isomórfica fue aceptada siempre y cuando los cationes sustitutos fueran del mismo tamaño, por ejemplo: Al^{+3} en lugar de Si^{+4} o Mg^{+2} en lugar de Al^{+3} . Como consecuencia de esta sustitución isomórfica se tiene un exceso de carga negativa en la superficie de los cristales arcillosos, ya que la valencia de los sustitutos es menor. Para neutralizar este exceso de carga negativa, a la que se llama carga permanente, se dio la adsorción de una carga equivalente positiva de otros cationes como Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^{+} , Na^{+} , etc. Estos cationes, que no forman parte de la estructura de los cristales, suelen disociarse de la superficie cuando entran en contacto con el agua, en consecuencia, las arcillas en un medio acuoso, tienen una carga superficial constante igual a la carga de sustitución que le proporcionan los cationes adsorbidos [Bolt y Bruggenwert, 1976].

Por otra parte, además de la carga permanente de las arcillas, que se debe a un desbalance de cargas a nivel de estructura de formación, existe otra carga que depende del pH al cual se hace la medición de la carga del mineral, y que precisamente recibe el nombre de carga dependiente del pH [Ortega, 1981].

La fuente principal de esta carga es la ganancia o pérdida de protones (H^{+}) de los grupos funcionales situados sobre la superficie del mineral. Entre estos grupos se incluyen: carboxilo ($-\text{COOH}$), fenólico ($-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$), amino ($-\text{NH}_2$) y, principalmente, el hidroxilo ($-\text{OH}$). Por lo general, en un medio seco, la superficie del cristal de silicoaluminato puede representarse por MOH, donde M es la estructura interna, O es la superficie del cristal con los átomos de oxígeno con valencias libres y H es el protón adsorbido. Así, las superficies de los óxidos son parcialmente hidroxilados y en contacto con el agua, los protones se disocian de la superficie, adquiriendo una carga superficial que depende del pH.

Si hay muchos protones en solución (pH bajo) la superficie atraerá un número mayor de protones de los que necesita para la neutralización de su carga negativa, adquiriendo una carga positiva. Por el contrario, si el pH es alto, no hay suficientes protones, y por lo tanto quedan cargas negativas sin neutralizar y la superficie adquiere una carga negativa. Existe un punto en el que la superficie del mineral es eléctricamente neutra, a este pH se le conoce como pH_0 o punto de carga cero. Así, la carga de superficie de un mineral puede determinarse evaluando el pH del suelo con el pH_0 . Si el pH es mayor que el pH_0 entonces el mineral tiene una carga neta superficial negativa, de lo contrario, la carga será positiva [Bolt y Bruggenwert, 1976].

Jerarquía de preferencia de los iones por los sitios de adsorción.-

Ahora bien, ya se sabe por qué las arcillas representan una superficie idónea para los fenómenos de adsorción, incluyendo el intercambio iónico, pero también es importante conocer cómo se dan las preferencias de los iones por los sitios de adsorción. En primer lugar, para el caso de las arcillas (con carga neta superficial negativa), los cationes divalentes desplazan a los cationes monovalentes debido a que los primeros pueden neutralizar el exceso de carga negativa de la superficie de adsorción con más eficiencia que los cationes monovalentes debido a que la fuerza de atracción electrostática es mayor de acuerdo con la ley de Coulomb. En segundo lugar, si los cationes que intervienen en el intercambio presentan la misma valencia, lo que determina la preferencia de la superficie del mineral por uno u otro, ya no puede explicarse por simples fuerzas electrostáticas sino que se relaciona con el tamaño relativo de los iones hidratados.

Los iones deshidratados, de radios pequeños, presentan una densidad de carga más alta por unidad de volumen, por lo tanto, atraen el agua de hidratación con mayor fuerza y, un ión hidratado con un radio pequeño es retenido con mayor fuerza por la superficie de adsorción que un ión con un radio hidratado mayor, porque un ión con radio hidratado pequeño puede acercarse a menor distancia de la superficie de adsorción; por lo tanto sus atracciones coulombicas hacia la superficie son consecuentemente aumentadas. Así, dentro de una serie de iones de una valencia dada, el grado de reemplazamiento de un ión disminuye a medida que su radio de deshidratación aumenta [Ortega, 1981].

De acuerdo con estos criterios, un ejemplo de la selectividad iónica de una superficie, de menor a mayor, es la siguiente:



Sin embargo, esta secuencia puede no darse, por efecto de la ley de acción de masas, si la concentración de los iones considerados es muy alta, por ejemplo: si se tiene una solución con una concentración alta de cloruro de sodio, el sodio puede reemplazar al calcio (un catión monovalente desplaza a uno divalente) de los sitios de adsorción, aunque era de esperarse lo contrario bajo condiciones de igual concentración.

Finalmente, aparte de las preferencias coulombicas mencionadas y las relacionadas al tamaño de los iones, algunas superficies de adsorción muestran preferencias altas por cationes específicos. Un ejemplo es el alto contenido de magnesio intercambiable en la vermiculita. El ión magnesio hidratado aparentemente se ajusta muy bien en la red de agua en las capas expandidas parcialmente de la vermiculita. Este ajuste tan perfecto hace que el magnesio sea preferido a otros cationes en un rango amplio de concentraciones [Ortega, 1981].

Otro factor que afecta el transporte de compuestos de intercambio es el nivel de adsorción de la superficie específica que contiene los sitios de adsorción. Para evaluar este parámetro se hace uso de la capacidad de intercambio catiónico.

Capacidad de intercambio catiónico (CIC).-

Se llama capacidad de intercambio catiónico a la cantidad de iones que se pueden intercambiar por unidad de masa de suelo. A veces se le llama también capacidad de adsorción, pero esto no es correcto porque a veces una fracción de cationes adsorbida en el suelo no es intercambiable. Por lo general se expresa en meq/100 g de suelo seco [Bolt y Bruggenwert, 1976]. Un valor grande de CIC indica que el mineral tiene una gran capacidad de intercambio y que por lo tanto, la movilidad de los cationes al pasar por él sufrirá un decremento considerable. Por lo general,

los suelos tienen capacidades de intercambio catiónico que caen dentro del intervalo de 0 a 100 meq/100 g de suelo seco.

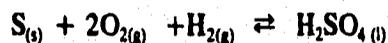
Como es de suponerse la CIC está relacionada con superficie específica (s), pues a mayor área se tiene más sitios posibles de adsorción.

REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

Las reacciones que involucran la transferencia de electrones de un reactante a otro son muy importantes en la transformación de un material en el ambiente y por lo tanto de la especiación de los metales. Los cambios que resultan de una modificación en el estado de oxidación generan productos que son muy diferentes de los reactantes en toxicidad, reactividad y movilidad. Cambios en los estados de oxidación de elementos que existen en forma natural dentro de un sistema pueden causar la disolución de minerales sólidos o la precipitación de nuevas fases minerales. Estos cambios de fase alteran las propiedades de sorción de los materiales del medio subterráneo y por lo tanto alteran la movilidad de los contaminantes y otros constituyentes del agua subterránea [Allen et al., 1993]. El estado de oxidación, que también es conocido como número de oxidación, representa la carga hipotética que un átomo tendría si el ión o molécula en cuestión, se disociara. A continuación se dan las reglas para conocer el estado de oxidación de un elemento [Freeze y Cherry, 1979]:

1. El estado de oxidación de los elementos libres, ya sea en forma atómica o molecular, es 0.
2. El estado de oxidación de un elemento en forma iónica simple, es igual a la carga del ión.
3. El estado de oxidación del oxígeno en compuestos que lo contienen es -2. Las únicas excepciones son el O_2 , O_3 (se rigen por la regla 1), OF_2 (donde es +2), y los peróxidos, como el H_2O_2 y otros compuestos con enlaces -O-O-, donde es -1.
4. El estado de oxidación del hidrógeno es +1, excepto cuando se trata del H_2 y en compuestos donde el hidrógeno está combinado con un elemento menos electronegativo.
5. La suma de los estados de oxidación en las moléculas es 0 y para pares iónicos o complejos es igual a la carga de las especies.

La **OXIDACIÓN** es la pérdida de electrones y la **REDUCCIÓN** es la ganancia de electrones. Los agentes oxidantes aceptan electrones de otras sustancias y simultáneamente se reducen. Los agentes reductores donan electrones y simultáneamente se oxidan. En las reacciones de oxidación-reducción, conocidas generalmente como reacciones REDOX, no hay electrones libres: toda oxidación va acompañada de una reducción y viceversa, de manera que siempre se mantiene el balance de electrones. Así, en la reacción:



el azufre pasa del estado de oxidación 0 a +6, y el oxígeno pasa de 0 a -2, entonces el azufre se oxidó, es un agente reductor, y el oxígeno se redujo, es un agente oxidante. Como puede verse, el azufre al cambiar su estado de oxidación, cambió también de forma física, pues pasó de un estado sólido a líquido.

La facilidad con la que ocurre una reacción redox es función del **POTENCIAL REDOX (pE)**. De la misma manera que la concentración (actividad) de protones (H^+) se utiliza para establecer la acidez o alcalinidad de un sistema, la concentración (actividad) de electrones libres se usa para determinar la tendencia oxidante o reductora de una solución.

Potencial Redox.-

El potencial redox, pE, es adimensional, y se define como el logaritmo negativo de la actividad de los electrones libres (e^-):

$$\text{pE} = -\log(e^-)$$

De la misma manera que ocurre con el pH, grandes valores de pE indican bajos valores de actividad electrónica. Así, bajos valores de actividad electrónica (pE altos) favorecen la existencia de especies pobres en electrones (oxidadas) y viceversa, altos valores de actividad electrónica (pE bajos) favorecen la existencia de especies ricas en electrones (reducidas).

Si bien es cierto que los conceptos de pE y pH son muy similares existe un punto en el cual difieren: los valores de pH no caen abajo de cero, mientras que valores de pE menores que cero son bastante comunes.

El pE puede tener valores tan altos como +13 (ambiente pobre en electrones) hasta valores de -6 (rico en electrones). El ambiente subterráneo puede dividirse en regiones redox de la manera siguiente (a pH de 7): si $pE > 7$, es una región óxica; si $2 < pE < 7$, es una región subóxica; y si $pE < 2$, es anóxica. Los suelos subóxicos difieren de los óxicos en que tienen valores de pE lo suficientemente bajos como para consumir el $O_{2(g)}$, pero no tanto como para consumir los iones sulfato. En la Figura 7 se muestra un diagrama de valores de pE en función del pH para sistemas subterráneos en donde se indican las regiones antes mencionadas. La parte sombreada corresponde a las regiones que comúnmente se encuentran en el suelo y la parte acotada entre las líneas punteadas corresponde a la región en la cual los microorganismos pueden desarrollarse correctamente, lo cual es importante, ya que algunas reacciones redox se dan a través de los microorganismos.

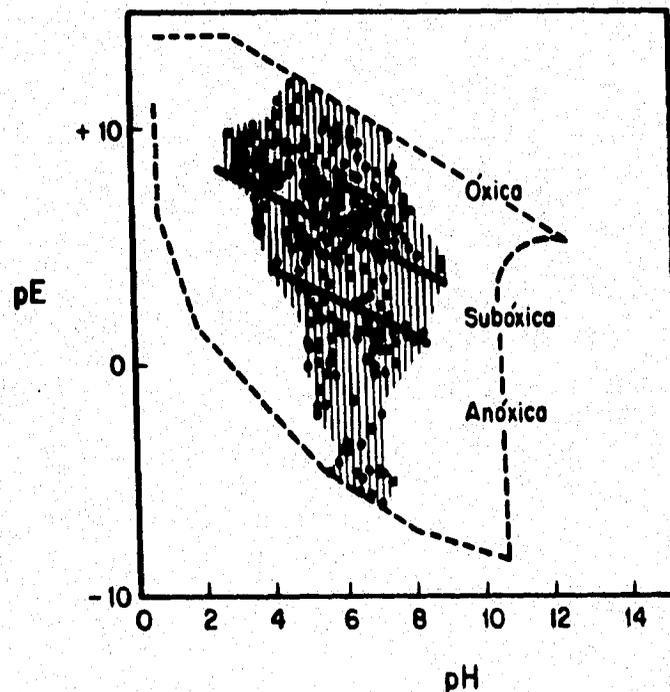


Figura 7. Diagrama Eh-pH donde se muestran las regiones óxica, subóxica y anóxica del suelo [Knox, 1993].

Por otra parte, la condición redox puede expresarse en pE (adimensional) o en Eh (volts). La ecuación 7 puede usarse para convertir de pE a Eh y viceversa.

$$Eh = \frac{RT \ln 10}{F} pE = 0.0592 pE \quad (7)$$

Donde:

Eh = potencial eléctrico (volts)

R = constante universal de los gases

T = temperatura

F = constante de Faraday

Diagramas Eh-pH.-

La conversión de pE a Eh y viceversa es importante porque muchas de las mediciones del potencial redox que se hacen en campo involucran medidas de potencial de electrodo como voltaje y, además, existen los llamados Diagramas Eh-pH (Figura 8) que muestran las especies en equilibrio para un elemento dado, para un Eh y un pH conocidos. Estos diagramas fueron desarrollados inicialmente por M. J. N. Pourbaix y colaboradores en los años 50's en el Centro para Estudios de la Corrosión de Bélgica, para emplearlos como una herramienta práctica en la química aplicada. Posteriormente otros investigadores aplicaron estos diagramas en el análisis de sistemas geológicos y actualmente se aplican ampliamente en Geología, Limnología, Oceanografía y Pedología [Freeze y Cherry, 1979].

Como ya se ha dicho, estos diagramas son de gran utilidad para conocer cuáles son las especies estables de un elemento de acuerdo con el pH y el Eh del medio, lo cual ayuda a conocer su movilidad.

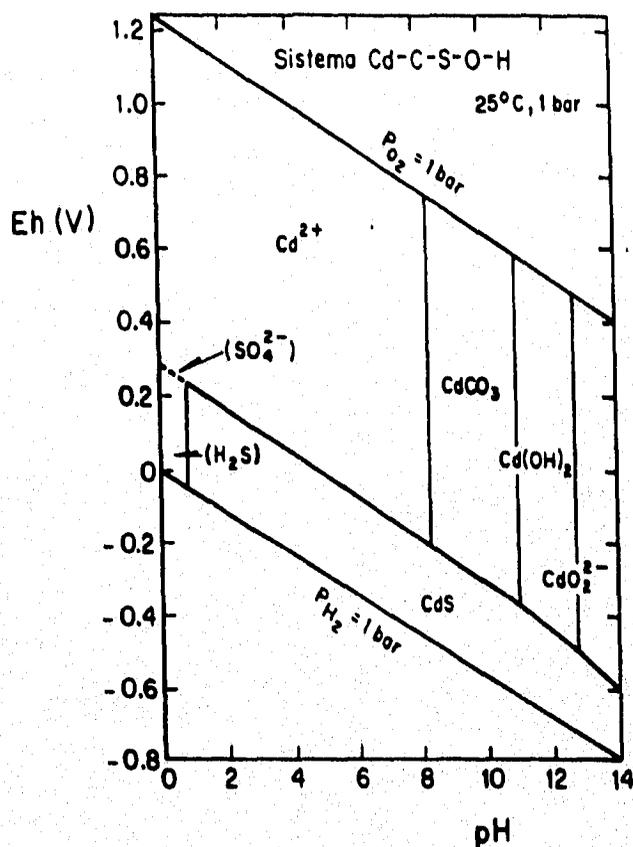


Figura 8. Diagrama Eh-pH que muestra las regiones de estabilidad para la mayoría de las especies disueltas y fases sólidas del cadmio a 25 °C y 1 bar [Brookins, 1988].

REACCIONES DE SOLUBILIZACIÓN Y PRECIPITACIÓN

La disolución y la intemperización son dos procesos que determinan la composición natural del agua subterránea. La disolución se refiere a la solubilización completa de todos los componentes dentro de un mineral. Por ejemplo, la disolución de la halita ($NaCl$) resulta en los iones sodio y cloruro en el agua subterránea, o bien la disolución del yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) resulta en los iones calcio y sulfato. La intemperización es un proceso de solubilización parcial en el cual sólo ciertos elementos son lixiviados del mineral y otros permanecen en él [Knox *et al.*, 1993].

La disolución mineral es la principal fuente de la mayoría de los iones inorgánicos que se encuentran en el agua subterránea y ambos procesos también pueden ser fuentes de contaminantes. Los lixiviados de las minas pueden acarrear arsenatos, metales tóxicos y ácidos minerales fuertes, mientras que los lixiviados de las cenizas volantes (fly-ash) pueden contribuir con selenio, arsenato, litio y otros metales tóxicos [U.S.EPA, 1992].

Lo contrario de las reacciones de solubilización es la precipitación de minerales o contaminantes de una solución acuosa. Un cambio en las condiciones ambientales (pH, potencial redox, temperatura, masa de los elementos, etc.) puede llevar a que el límite de saturación de un compuesto químico sea excedido, resultando en su precipitación. Durante la precipitación, a un pH dado, el menos soluble de los minerales será eliminado de la solución porque se satura su límite de solubilidad y se precipita. Si posteriormente la concentración de la solución cae nuevamente abajo de su límite de solubilización, el sólido precipitado comenzará a disolverse hasta que se consiga llegar al límite de solubilización nuevamente [U.S.EPA, 1992].

REACCIONES DE COMPLEJACIÓN

En las reacciones de complejación, un ión metálico reacciona con un anión que reacciona como un ligando. El metal y el ligando se unen para formar una nueva especie soluble llamada complejo o compuesto de coordinación [U.S.EPA, 1992].

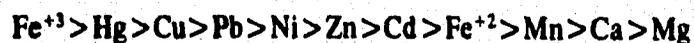
La formación de complejos es importante porque estos modifican las especies metálicas en solución, por lo general reduciendo la concentración de iones metálicos libres, de modo que los efectos y las propiedades que dependen de esta concentración se alteran.

Los complejos o compuestos de coordinación constan de uno o más átomos o iones centrales, casi siempre metales, rodeados por varios iones o moléculas llamados ligandos que están unidos a ellos. El complejo puede ser no iónico, catiónico o aniónico, dependiendo de las cargas del ión central y de los ligandos. El número total de uniones posibles a un átomo central se conoce como número de coordinación. Los ligandos están unidos al átomo central por enlaces covalentes

coordinados en donde ambos electrones que participan en el enlace pertenecen al ligando. Así, la especie central se puede considerar como un receptor de electrones y el ligando como un donador.

Los ligandos que se enlazan a un ión metálico central en un sólo punto, como son H_2O , OH^- , Cl^- y CN^- , se llaman ligandos monodentados. Los ligandos que se fijan en dos o más sitios son ligandos multidentados o agentes quelatantes, y el complejo que se forma con un agente quelatante y un ión metálico central se conoce como quelato [Snoeyink y Jenkins, 1990].

Los metales de transición forman los complejos más fuertes; los metales alcalino-térreos forman complejos débiles, mientras que los metales alcalinos no forman complejos. El orden aproximado de fuerza de acomplejamiento de los metales es el siguiente:



Los ligandos inorgánicos que más comúnmente se unen con los metales son: OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , S^{2-} , F^- , NH_3 , PO_4^{3-} , CN^- y polifosfatos. Ahora bien, la fuerza de unión entre el metal y el ligando depende del ión metálico, ya que es proporcional a su carga. Si se introduce un ligando en una solución que contiene concentraciones iguales de dos iones metálicos con los que puede formar complejos, el ligando mostrará preferencia por el ión metálico que produce el complejo con la constante de estabilidad más alta.

Los ligandos orgánicos por lo general forman complejos más fuertes que los ligandos inorgánicos. Estos ligandos pueden ser: 1) compuestos sintéticos de la basura, como aminas, piridinas, fenoles y otras bases orgánicas y ácidos débiles; y 2) materiales orgánicos naturales, principalmente materiales húmicos [U.S.EPA, 1992]. La naturaleza y el grado de formación de estos complejos están vagamente definidos, sobre todo para el caso en que los ligandos son sustancias húmicas.

Sustancias húmicas.-

Las sustancias húmicas son un grupo sumamente complejo y diverso de materiales orgánicos cuya estructura no está bien definida. Una definición que de ellas se da, es la siguiente: "sustancias amorfas, café o negras, hidrofílicas ácidas, polidispersas, cuyos pesos moleculares varían desde varios cientos hasta miles". En general están formados por una mezcla de productos de descomposición no muy biodegradables y subproductos de materia orgánica natural producida tanto por plantas como por animales, y para su estudio se les divide en ácidos húmicos y ácidos fúlvicos. Los ácidos fúlvicos son solubles tanto en ácido diluido (pH 1) como en base diluida, y los ácidos húmicos son solubles en base diluida pero se precipitan en ácido diluido.

Es muy difícil establecer la forma en que se da la asociación de las sustancias húmicas con los metales porque es difícil conocer el producto de una reacción si no se conoce la naturaleza de los reactantes y, como ya se ha dicho, no se sabe a ciencia cierta la estructura química exacta de las sustancias húmicas, la cual puede cambiar de un sistema a otro. Lo que sí es claro es que las sustancias húmicas tienen la capacidad de combinarse con cantidades considerables de iones metálicos.

Parece ser que la naturaleza de estas asociaciones presenta dos modalidades: 1) la formación de complejos o quelatos entre los grupos funcionales de la sustancia húmica y el metal; y 2) una asociación entre las sustancias húmicas y una partícula coloidal de hidróxido metálico (posiblemente por adsorción en la superficie de la partícula) por la cual las partículas coloidales se estabilizan en suspensión y se evita su coagulación y asentamiento; en ambos casos el complejo permanece en forma soluble [Snoeyink y Jenkins, 1990]. Debido a que los complejos (ligando y metal) permanecen en solución, queda una cantidad menor de iones metálicos libres que se pueden adsorber en los materiales sólidos de un acuífero o que pueden participar en reacciones de precipitación, entonces, el metal en esta forma es más soluble y puede migrar, pasando a contaminar otras zonas, pero al mismo tiempo, impidiendo que el metal permanezca en la fase estacionaria del acuífero, disminuyendo así la toxicidad para los microorganismos del sitio inicial [U.S.EPA, 1992].

3.3. PROCESOS BIÓTICOS

Los procesos bióticos de migración en el agua subterránea incluyen aquellos fenómenos biológicos que afectan el transporte y/o el destino de los compuestos (orgánicos, inorgánicos o el de los mismos microorganismos) en el medio subterráneo.

Desde siempre se pensó que el agua subterránea era una fuente confiable para el abastecimiento de agua porque estaba protegida por un "filtro viviente" de microorganismos que se encontraban en el suelo, que convertían los contaminantes orgánicos en productos inocuos resultantes de su metabolismo. Además, como se observaba que a medida que se descendía hacia los acuíferos disminuía el número de microorganismos, el agua subterránea se consideraba como un medio abiótico, que no podría restaurarse con microorganismos en caso de que se contaminara con algún compuesto orgánico. Sin embargo, posteriormente las investigaciones revelaron que sí existen microorganismos (procariotas y eucariotas) en los acuíferos, aún a grandes profundidades, por lo que fue posible pensar en la biodegradación.

La biodegradación se refiere a la completa mineralización de contaminantes orgánicos en CO_2 , agua, compuestos inorgánicos y proteína celular, haciendo así que un contaminante orgánico pierda sus características contaminantes. Sin embargo, si la degradación del contaminante no se da en forma completa, los productos intermedios que resultan pueden ser más, menos o igualmente peligrosos que los compuestos originales y lo mismo puede pasar con su movilidad. Por esto, en los procesos de biorremediación es indispensable considerar los aspectos hidrogeológicos así como las características de los contaminantes antes de llevar a cabo el diseño de la aplicación.

Las biodegradaciones que se pueden dar son aerobias, anaerobias y anóxicas. En la biodegradación aerobia (cuando existe O_2), los microorganismos aerobios toman el contaminante orgánico como sustrato, es decir, la población nativa usa al contaminante como donador de electrones y el oxígeno como receptor de electrones. La demanda de estos organismos terminará con la cantidad de oxígeno existente en el medio, y entonces se establecen condiciones

anaerobias. Cuando esto sucede los organismos aerobios desaparecen o se inhiben, dando lugar a los microorganismos anaerobios o anóxicos que toman el oxígeno para que reciba sus electrones, de otros compuestos como nitratos (NO_3^-) o sulfatos (SO_4^{2-}). En un caso de condiciones reductoras extremas, toman el CO_2 como receptor de electrones y se forma metano [U.S.EPA, 1992].

4. TRABAJO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el trabajo experimental que incluye la obtención de las curvas de avance y la especiación de los metales en los sedimentos de las columnas. Asimismo, se muestra el balance de masa de ambos metales a través de las columnas, pues con ello se demuestra que los errores en las técnicas de digestión y de lectura en el espectrofotómetro de absorción atómica son mínimos. Cabe mencionar que inicialmente se había propuesto un diseño experimental para llevar a cabo el experimento de las curvas de avance, pero debido a que no se pudo cumplir con la aleatorización de las muestras efluentes por que las diferencia en los gastos de salida de las muestras de las columnas no lo permitía, no se pudo realizar.

4.1. CURVAS DE AVANCE

El experimento se realizó con ocho columnas de 25 cm de altura y 10 cm de diámetro provenientes de las muestras inalteradas de la zona del exlago de Texcoco, entre 0 y 40 m de profundidad [Iturbe *et al.*, 1992]. A cada muestra inalterada se le eliminaron 4 cm de suelo de la parte superior a fin de tener capacidad para almacenar un volumen con la solución concentrada en caso de que el flujo a través del material poroso fuera muy lento; estos suelos se guardaron en un cuarto húmedo para posteriormente determinar la concentración de fondo antes de la experimentación. Adicionalmente se les hicieron dos conductos verticales de 1/4" de diámetro los cuales se empacaron con arena sílica; posteriormente se colocó una capa de la misma arena sílica, de 0.5 cm de espesor y sobre ella, una de gravilla, de 1 cm de espesor, para evitar deformaciones debidas al goteo del flujo de entrada. En el fondo de las columnas también se colocó una capa de arena sílica de 0.5 cm de espesor y una malla No. 50 de polipropileno con el propósito de evitar que la arcilla que pudiera desprenderse tapara el orificio de salida.

Adicionalmente a estas columnas se montaron simultáneamente otras ocho, completamente inalteradas, bajo las mismas condiciones de concentración y matriz de solución para comparar las diferencias en concentración y gasto de salida con respecto a las columnas con conductos.

Las 16 columnas de suelo se encontraban dentro de los tubos de aluminio que se usaron para los sondeos de toma de muestras inalteradas, de acuerdo con el método descrito por Iturbe *et al.*, 1992; en la parte inferior se les colocó una tapa de aluminio con un tubo de salida al centro de 1" de longitud y 1/4" de diámetro, ambas partes se revistieron con PVC para evitar que el lixiviado se contaminara con el aluminio al pasar por ellos.

En la Tabla 9 se muestran las condiciones de experimentación del conjunto de columnas probadas, las concentraciones de fondo de Pb y Cd, el pozo de muestreo del cual provienen, la profundidad, las porosidades y el contenido de agua de cada una de ellas. En la Tabla 10 se presentan otros parámetros físicos y químicos de los suelos. En la Figura 9 se muestra el plano de distribución de los pozos de muestreo de los suelos y la localización del pozo de lixiviados del cual provienen los lixiviados empleados en el experimento; asimismo, en la Tabla 8 se presenta la caracterización de estos lixiviados.

Las muestras de suelo se eligieron de forma aleatoria ya que todas tenían diferentes profundidades y no podían seleccionarse de manera tal que pertenecieran a un mismo estrato o a un mismo pozo, pues su número era insuficiente, únicamente se cuidó que todas fueran arcilla de baja o mediana consistencia, sin fracturas naturales y sin materiales extraños como vidrio volcánico o arena.

El experimento se llevó a cabo en 2 etapas, en la primera se manejaron las columnas con plomo y en la segunda las columnas con cadmio. Asimismo, junto con la primera etapa se operaron todas las columnas (plomo y cadmio) que contenían las muestras inalteradas, de acuerdo con las condiciones que se muestran en la Tabla 9, las cuales se mantuvieron con solución durante todo el tiempo que duró el desarrollo de las dos etapas de columnas con conductos verticales pues se esperaba un avance muy lento a través de ellas, como efectivamente sucedió. En la primera etapa se probaron cuatro columnas: 1 y 2 con alimentación de lixiviados y una concentración de plomo de $C_1 = 5 \text{ mg/l}$ y $C_2 = 20 \text{ mg/l}$; y las columnas 3 y 4, con una solución de agua desionizada con las mismas dos concentraciones de plomo. El estándar de plomo que se utilizó para las soluciones fue High Purity Standard (1000 ppm), preparado con $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ diluido en

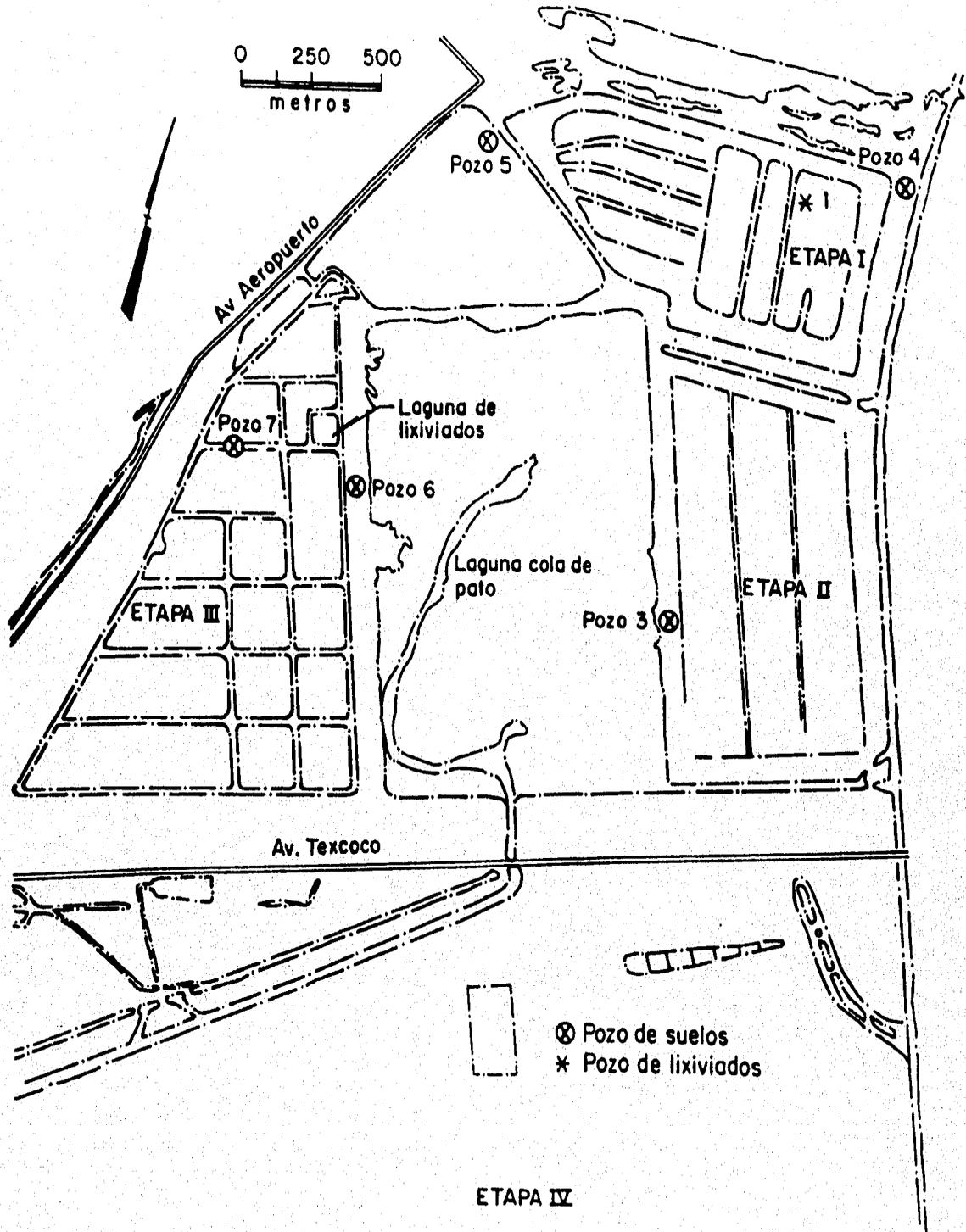


Figura 9. Plano de localización de los pozos de muestreo de los suelos y del pozo de los lixiviados empleados en el experimento.

Tabla 9. Condiciones experimentales, pozo de muestreo, profundidad, concentraciones de fondo de Pb y Cd, porosidades y contenidos de agua de las muestras de suelo usadas en el experimento.

No. COLUMNA	CONDICIONES DE EXPERIMENTACIÓN	POZO DE MUESTRO	PROFUNDIDAD (m)	Pb TOTAL (mg/g)	Cd TOTAL (mg/g)	POROSIDAD (n)	CONTENIDO DE AGUA (θ)
1	Lix. + 5 mg/l Pb (F)	5	10.95-11.20	0.0098	0.0012	0.8931	0.8543
2	Lix + 20 mg/l Pb (F)	6	11.15-11.40	0.0086	0.0078	0.8604	0.8220
3	Agua + 20 mg/l Pb (F)	4	9.45-9.70	0.0098	0.0020	0.8763	0.7754
4	Agua + 20 mg/l Pb (F)	5	15.30-15.55	0.0102	0.0018	0.8764	0.8525
5	Agua + 5 mg/l Cd (F)	4	4.50-4.75	0.0102	0.0014	0.8102	0.7398
6	Agua + 20 mg/l Cd (F)	3	27.75-28.00	0.0094	0.0012	0.8465	0.8218
7	Agua + 5 mg/l Pb (I)	5	30.50-30.75	0.0082	0.0014	0.8671	0.8221
8	Agua + 20 mg/l Pb (I)	7	9.75-10.00	0.0108	0.0016	0.8664	0.8368
9	Lix + 5 mg/l Pb (I)	5	4.25-4.50	0.0098	0.0014	0.8538	0.8283
10	Lix + 20 mg/l Pb (I)	6	38.30-38.55	0.0092	0.0014	0.8422	0.8238
11	Agua + 5 mg/l Cd (I)	6	31.70-31.95	0.0118	0.0022	0.8041	0.7776
12	Agua + 20 mg/l Cd (I)	7	39.00-39.25	0.0116	0.0020	0.8671	0.8404
13	Lix + 5 mg/l Cd (I)	4	14.10-14.35	0.0094	0.0014	0.8763	0.8062
14	Lix + 20 mg/l Cd (I)	7	39.50-39.75	0.0106	0.0014	0.8337	0.7783
15	Lix + 5 mg/l Cd (F)	5	30.00-30.25	0.0098	0.0014	0.8465	0.8183
16	Lix + 20 mg/l Cd (F)	3	14.90-15.15	0.0094	0.008	0.8860	0.8511

F = Muestra con fracturas simuladas

I = Muestra inalterada

Tabla 10. Parámetros físicos y químicos importantes de las muestras de suelo usadas en el experimento.

COLUMNA	pH EXTRACTO DE SATURACION	POTENCIAL REDOX DIRECTO (mv)	CONDUCTIVIDAD EXTRACTO DE SATURACION ($\mu\text{mhos}/\text{cm}^2$)	MATERIA VOLATIL A 550 °C (%)	CIC B.H. (meq/100 g)	GRANULOMETRIA MALLA 200 (%)	SULFATOS EN LIXIVIADO 1:5 (mg/Kg)	CLORUROS EN LIXIVIADO 1:5 (mg/Kg)	COT (mg/Kg)
1	10.10	18.21	210507.3	3.7	51.2	99.12	491	33344.7	3.167
2	9.9	20.12	192235.1	5.87	40.78	97.23	814.2	12402.2	4.658
3	9.50	17.44	248570	3.15	15.47	66.29	0	33182	2.659
4	9.8	11.52	247159.5	3.98	24.97	80.38	95.6	26717.1	3.569
5	9.9	19.52	97921	3.01	38.99	98.69	0	10483.6	2.742
6	9.5	16.11	361557	4.25	30.9	95.76	0	58011.5	3.856
7	9.8	13.87	343277	3.08	34.83	85.67	108.6	30081.5	2.748
8	9.9	21.55	215058	2.57	69.54	80.49	1479.8	29195.4	2.012
9	10.2	14.02	101610	8.29	139.42	99.22	1110.1	17657.6	7.223
10	9.8	14.87	247159.5	6.34	42.15	86.96	149	26500.2	5.421
11	9.9	15.22	194981.4	3.6	32.87	84.68	714.9	33889.8	3.148
12	10.2	16.54	168615	2.11	56.93	90.58	897.3	41478.9	1.187
13	9.5	10.21	375294	3.35	14.88	85.98	0	37974.7	3.012
14	10.2	16.54	168615	2.11	56.93	90.58	897.3	41478.9	1.187
15	9.8	13.87	343277	3.08	34.83	85.67	108.6	30081.5	2.748
16	9.7	12.57	225973	7.99	47.5	97.54	0	65861.2	6.235

HNO_3 al 1% (v/v), y los lixiviados fueron filtrados con papel Whatman No. 42 a fin de evitar el taponamiento de los poros del suelo con los sólidos que pudiera contener.

En la segunda etapa se probaron las columnas 5 y 6 con agua desionizada, y las columnas 15 y 16 con lixiviados; las concentraciones de cadmio fueron iguales a las usadas en las columnas con solución de plomo. El cadmio que se usó para las soluciones fue High Purity Standard (1000 ppm), preparado a partir del metal diluido en HNO_3 al 1% (v/v).

Cada prueba consistió en alimentar por la parte superior de las columnas la solución concentrada en volúmenes de 200 ml. La aplicación se realizó de manera intermitente 4 veces al día, si el flujo era suficientemente alto (> 0.5 ml/min) o una sola vez para flujos muy bajos (< 0.5 ml/min). En el caso de las columnas sin conductos (inalteradas) el comportamiento varió ya que hubo columnas que pasaron un volumen de 200 ml en una semana y otras en las que no pasó flujo alguno después de un mes. La evaporación en las columnas se controló con una tapa en la parte superior, sellada con cinta adhesiva. Las muestras se colectaron en matraces Erlenmeyer de polietileno conectados al tubo de salida de las columnas con una manguera (Figura 10).

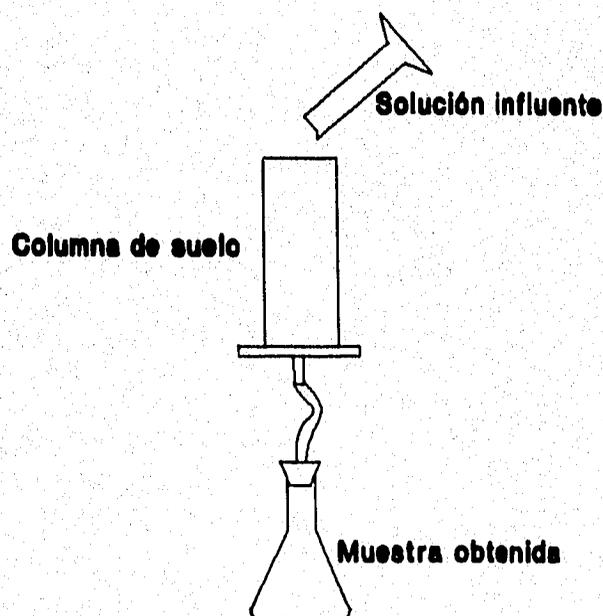


Figura 10. Esquema de la alimentación de soluciones a las columnas y toma de muestras.

Cabe mencionar que antes de comenzar cada prueba se aplicó agua desionizada a las columnas para determinar la velocidad de flujo en el efluente y calcular el tiempo de obtención de muestra suficiente para el análisis por duplicado por medio de espectrofotometría de absorción atómica; sin embargo, este flujo fue disminuyendo con el tiempo, a medida que los poros se fueron saturando.

Las muestras colectadas de los efluentes correspondientes a las columnas con conductos verticales y con lixiviados, y todas las procedentes de columnas sin conductos, se digirieron para poder determinar metales posteriormente, y así poder formar las curvas de avance de concentración relativa (C/C_0) vs. volumen de poro, donde los puntos corresponden a los efluentes colectados. Las digestiones se realizaron de acuerdo con el método NPDES (National Pollution Discharge Elimination System) de la U.S.EPA [CEM, 1995], en vasos cerrados de teflón en un horno de microondas marca CEM modelo MDS 2000. Para las columnas con conductos verticales y solución influente a base de agua no fue necesaria la digestión ya que la turbiedad y color de las muestras no lo ameritó; de acuerdo con APHA, 1992 las muestras incoloras, inodoras, transparentes y con turbiedad menor de 1 UTN, no requieren de digestión.

Se determinó la porosidad del suelo, n , así como los volúmenes de poro llenados durante la prueba completa, para cada columna. El volumen de poros considera el número de veces que los poros o huecos del suelo se llenan con la solución que está pasando a través de la columna y se determina de la siguiente forma:

$$vp = \frac{\text{efluente acumulado}}{n \cdot \text{volumen de suelo}} \quad (7)$$

Este cálculo se empleó para el caso de las columnas inalteradas que contenían únicamente arcilla, sin embargo, para el caso de las columnas con conductos verticales, que contenían arcilla y arena, se empleó la siguiente fórmula:

$$VP = \frac{\text{efluente acumulado}}{n_{\text{arcilla}} \cdot V_{\text{arcilla}} + n_{\text{arena}} \cdot V_{\text{arena}}} \quad (8)$$

Los volúmenes de la arcilla y de la arena se calcularon considerando el peso específico de ambas.

En cada columna, el experimento se detuvo cuando la concentración efluente no mostró un mayor avance en 2 muestras consecutivas, y entonces se aplicó la matriz (agua o lixiviado) sin la concentración adicional del metal que se estuviera tratando, para obtener la parte baja de la curva de avance. El experimento global se dio por concluido cuando se hubo terminado con las curvas de avance de las 8 columnas con conductos verticales, lo cual tomó 4 meses, tiempo que también permanecieron bajo experimentación las 8 columnas inalteradas. Todas las columnas fueron guardadas en un cuarto húmedo, hasta el momento en que fueron segmentadas para el análisis de metales en el suelo.

4.2. BALANCE DE MASA

El balance de masa se realizó para comprobar, de una forma sencilla, si tanto los análisis para determinar las concentraciones de las soluciones influentes y efluentes, como los análisis para determinar las concentraciones en los suelos fueron realizados de forma correcta. Para ello se determinó la masa de metal retenida en las columna mediante un balance de masa entre influentes y efluentes; esta masa debe coincidir con la cantidad de masa del metal determinada en el suelo de cada columna.

Se seleccionaron dos columnas al azar entre las columnas con conductos verticales que operaron a concentraciones de 20 mg/l (una con solución de agua y otra con solución de lixiviados) y se realizó el balance de masa. Estas columnas fueron la 2, operada con solución de lixiviados y concentración de 20 mg/l de Pb, y la columna 6, operada con solución de agua y concentración

de 20 mg/l de Cd. Se consideraron columnas con conductos verticales y concentraciones de 20 mg/l porque son las que presentan las mayores concentraciones en las soluciones y en los suelos, de manera que el manejo de los datos es más fácil. El balance de masa está dado por la siguiente ecuación:

$$M_r = M_i - M_e \quad (9)$$

Donde:

M_r = masa de metal retenida en el suelo de toda la columna (mg)

M_i = masa de metal aplicada en el influente durante todo el tiempo de experimentación (mg)

M_e = masa de metal recuperada en el efluente durante todo el tiempo de experimentación (mg)

La masa M_r se determinó de la siguiente manera:

$$M_r = \sum (w_{p_j} \cdot C_{p_j}) - (w_p \cdot C_a) \quad (10)$$

Donde:

w_{p_j} = peso seco de la j-ésima sección de suelo de la columna después del experimento (g)

C_{p_j} = concentración de la j-ésima sección de suelo de la columna después del experimento (mg/g suelo seco)

w_p = peso seco del suelo de toda la columna (g)

C_a = concentración de fondo del suelo de la columna antes del experimento (mg/g suelo seco)

La concentración de fondo, C_a , se determinó a partir del suelo que se extrajo de la parte superior de las columnas antes de comenzar el experimento (ver sección 4.1), y el peso seco w_a , se determinó sumando los pesos secos de todas las secciones de la columna.

La masa M_i se determinó de acuerdo con:

$$M_i = \sum(V_{ic_j}) \cdot C_{mc} + \sum(V_{i_k}) \cdot C_m \quad (11)$$

Donde:

V_{ic_j} = volumen de solución con concentración de 20 mg/l aplicado en cada influente j (l)

C_{mc} = concentración promedio de las soluciones influentes con concentración de 20 mg/l aplicadas a la columna durante el experimento (mg/l)

V_{i_k} = volumen de lixiviados crudos aplicado en cada influente k (l)

C_m = concentración promedio de los lixiviados crudos aplicados a la columna durante el experimento (mg/l)

La masa M_e se determinó de la siguiente manera:

$$M_e = \sum(V_{e_j} \cdot C_{e_j}) \quad (12)$$

Donde:

V_{e_j} = volumen del j -ésimo efluente recuperado durante el experimento (l)

C_{e_j} = concentración del j -ésimo efluente recuperado (mg/l)

Para la determinación de M_r , una vez concluido el experimento para obtener las curvas de avance, el suelo de las columnas se dividió en cinco segmentos cilíndricos con los siguientes espesores, partiendo de la parte superior: 3 cm, 6 cm, 3cm, 6 cm y 3 cm (Figura 11); de estos sólo se consideraron los de 3 cm (segmentos superior, medio e inferior), pues si se consideraban todos, la cantidad de muestras a analizar era excesiva. Estos segmentos a su vez se dividieron en 7 secciones (Figura 12). De todas estas secciones de cada segmento sólo se analizaron las

partes que se muestran sombreadas en las Figura 12, en la cual, las dos secciones sombreadas a rayas corresponden a las partes donde estaban ubicados los conductos verticales, las cuales se fusionaron para formar una sólo muestra, y la sección sombreada a cuadros corresponde a la parte central de la muestra de suelo, alejada de los conductos y de las paredes del tubo de aluminio que la contenía; se analizaron estas secciones de forma separada ya que se esperaba una mayor concentración en el suelo cercano a los conductos que en las partes centrales y la periferia, ya que ahí el flujo de la solución es mayor. Si bien para los fines del balance de masa sólo se consideraron las columnas 2 y 6, se tuvieron que digerir las muestras de todas las columnas usadas en el experimento para seleccionar de cada columna la muestra con la mayor concentración para realizar con ellas la especiación de los metales en el suelo (sección 4.3).

Estas muestras se secaron a 105°C por 24 horas y se pulverizaron en un mortero de ágata [Jackson *et al.*, 1987], luego se digirieron siguiendo el método 3051 aprobado por la RCRA (Resource Conservation and Recovery Act) para la digestión de sedimentos, lodos, suelos y residuos grasos por medio de horno de microondas [CEM, 1995] (ver sección 5.2.2.3), y se analizaron en el espectrofotómetro de absorción atómica antes descrito, presentando los resultados en mg de metal/g de suelo seco. En total, por columna, se analizaron 6 muestras con sus respectivos duplicados.

Ahora bien, puesto que no se analizaron todas las fracciones resultantes de la segmentación de las columnas para estimar la masa M_r se hicieron varias consideraciones: en cada segmento de 3 cm de espesor se supuso que la concentración de las partes no sombreadas en la Figura 12 era similar a la de la sección central (sombreada a cuadros) porque todas estas partes están alejadas de los conductos verticales, de manera que para cada uno de los segmentos se manejaron dos concentraciones, una correspondiente a la sección con conductos verticales, y otra para todas las demás secciones alejadas de los conductos. Por otra parte, ya que no se analizaron los segmentos medio superior y medio inferior por la cantidad de muestras que esto implicaba, se sacó un promedio respecto a los segmentos superiores e inferiores correspondientes. Así, para cada una de las columnas se tuvieron 10 secciones de suelo, a partir de las cuales se determinó M_r :

- A. Sección con conductos verticales del segmento superior
- B. Sección alejada de los conductos del segmento superior
- C. Sección con conductos verticales del segmento medio superior
- D. Sección alejada de los conductos del segmento medio superior
- E. Sección con conductos verticales del segmento medio
- F. Sección alejada de los conductos del segmento medio
- G. Sección con conductos verticales del segmento medio inferior
- H. Sección alejada de los conductos del segmento medio inferior
- I. Sección con conductos verticales del segmento inferior
- J. Sección alejada de los conductos del segmento inferior

Las concentraciones de las secciones analizadas se expresan en mg de metal/g de suelo seco, por lo que para poder aplicar estas concentraciones a las secciones no analizadas para obtener la masa M_r , se tuvieron que pesar estas secciones no analizadas (que se encontraban en base húmeda), expresar estos pesos en base seca (restándoles el porcentaje de humedad), y entonces multiplicar estos pesos por las concentraciones correspondientes.

Finalmente, para obtener las concentraciones C_{m_i} y C_{m_e} de la ecuación 11, y C_e de la ecuación 12 de la columna con solución de lixiviados (columna 2), se digirieron las muestras de acuerdo con el método descrito en la sección 5.1.2.3.

En la sección 6.2 se muestran los resultados obtenidos en los balances de masa de las columnas consideradas.

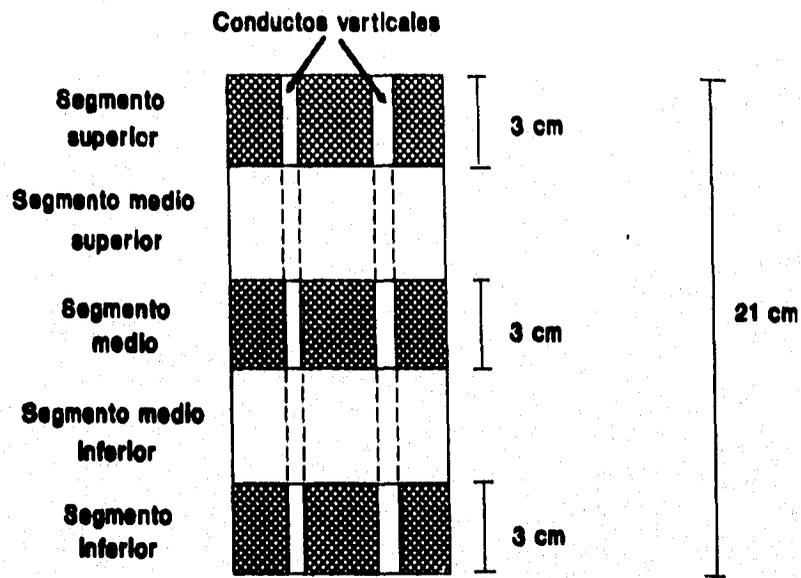


Figura 11. Segmentación de las muestras de suelo después de obtener las curvas de avance. Las partes sombreadas corresponden a los segmentos considerados para el análisis de suelo.

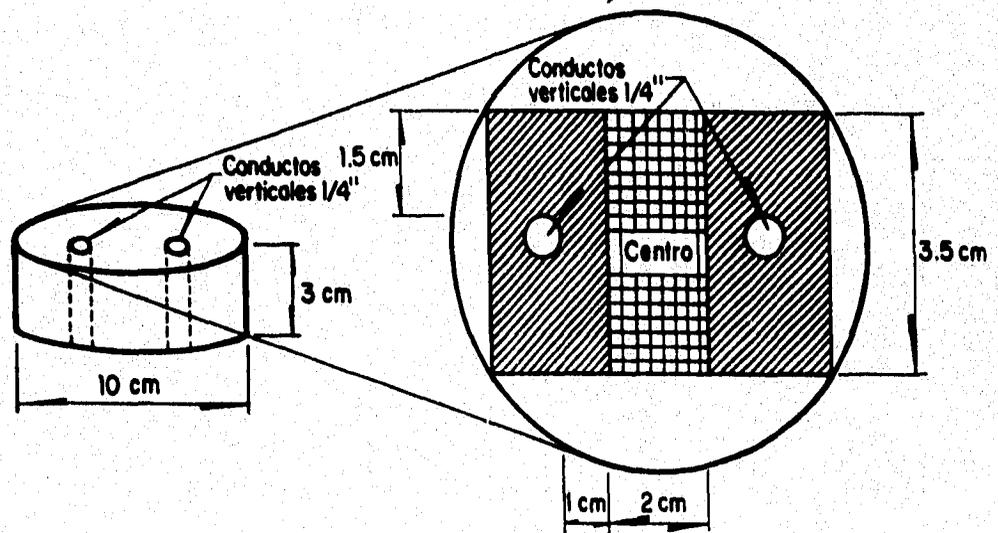


Figura 12. Seccionamiento de los segmentos superior, medio e inferior de cada columna. Las secciones sombreadas a rayas corresponden al área de influencia de los conductos verticales y la sección sombreada a cuadros corresponde al área central no influenciada por los conductos y el aluminio del tubo que contenía las muestras, las cuales fueron analizadas para la determinación de Pb y Cd.

4.3. ESPECIACIÓN DE METALES

Existen muchas secuencias de extracción de metales para su especiación en suelos y lodos como las propuestas por Baldi *et al.*, 1990, Chang *et al.*, 1984, Hickey y Kittrick, 1984, Kuo *et al.*, 1983, McLaren y Crawford, 1973, Sposito *et al.*, 1982, Stover *et al.*, 1976 y Tessler *et al.*, 1979, las cuales proponen diferentes reactivos a diferentes concentraciones y proporciones solución:suelo. Se revisó esta bibliografía y se optó por la propuesta por Baldi y colaboradores, la cual es muy similar a una de las tres secuencias de extracción propuestas por Stover *et al.*, ya que es la que cubre más especies de metales, variándose en lo referente al tiempo de contacto entre la solución extractora y el suelo, la extracción de metal en forma de sulfuros y la extracción del metal residual. En la Tabla 11 se presenta un resumen de la secuencia de extracción seguida.

Baldi y colaboradores proponen 72 horas para cada extracción y se prefirió emplear 24 horas. Se optó por 24 horas ya que por lo general se considera que este tiempo es suficiente para alcanzar el equilibrio cuando se están realizando isoterms de adsorción y no es un tiempo tan grande como el tiempo propuesto por Baldi y colaboradores, ni tan pequeño como los propuestos por los otros autores, los cuales varían desde 2 hasta 16 horas.

La extracción de metal residual, Baldi y colaboradores la realizan con HNO₃, HCl y HF, otros la llevan a cabo únicamente con HF y otros sólo con HNO₃ (considerándose en este caso que el metal residual está en forma de sulfuros); si la extracción se realiza implicando HF, lo que se hace es solubilizar la fracción de silicatos de la estructura de los minerales que forman el suelo, y es muy poco probable que en condiciones naturales se solubilicen estos metales, por lo tanto, se consideró que los metales residuales serían todos aquellos metales lixiviables no determinados en las extracciones anteriores, que debido a estas mismas extracciones anteriores se espera que se encuentren en forma de sulfuros, para lo cual se realizó una digestión para la determinación de metales totales lixiviables de acuerdo con el método aprobado por la U.S.EPA para horno de microondas (ver sección 5.1.2.3).

Además, Baldi y colaboradores no mencionan las concentraciones de EDTA (para la extracción de metales en forma de carbonatos) y de $\text{NH}_2\text{-HCl} + \text{AcOH}$ (para la extracción de metales como óxidos), por lo tanto se tomaron las concentraciones propuestas por Chang *et al.*, 1984 y Tessler *et al.*, 1979, respectivamente.

Tabla 11. Secuencia de extracción de las especies de metal en el suelo.

FRACCIÓN	REACTIVO	PROPORCIÓN SOLUCIÓN:SUELO (ml:g)	T DE AGITACIÓN (horas)
Soluble en agua	Agua desionizada	20:1	24
Intercambiable	KNO_3 1.0 M	20:1	24
Adsorbido	KF 0.5 M	20:1	24
Enlazado a materia orgánica	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0.5 M	20:1	24
En forma de carbonato	Na_2EDTA 0.05 M	20:1	24
En forma de óxidos de Fe y Mn	$\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 0.04 M en AcOH al 25% (v/v)	20:1	24
Residual	digestión con HNO_3	10:0.5	15 min

Las especies determinadas son las siguientes:

- **Metal soluble en agua:** es la forma más disponible para las plantas. Por lo general, sólo cantidades extremadamente pequeñas de metales pesados pueden ser extraídas con agua, por lo que el método analítico que se emplee debe ser muy sofisticado. Los metales enlazados en las fracciones húmicas y fúlvicas que tienen los radicales ácidos más fuertes (y por lo tanto, que tienen una capacidad de ionización mayor) permanecen en solución en agua, por lo que se espera que estos sean los metales que se detecten en solución.

- **Metal intercambiable:** esta fracción está constituida por los metales enlazados débilmente a los sitios activos que se comportan como resinas de intercambio catiónico. Los sitios activos se

saturan con soluciones salinas como $MgCl_2$, $BaCl_2$, NH_4OAc y KNO_3 , en el caso de este último, el K^+ desplaza a los metales de los sitios activos. Debe considerarse que también pueden existir metales acomplejados con radicales CH_3COO^- o Cl^- que estén en solución y que no precisamente hayan estado asociados a los sitios activos.

- **Metal Adsorbido:** esta fracción está compuesta por aquellos iones que están más fuertemente enlazados a sitios activos y que sólo pueden extraerse por la generación de complejos de fluoruros solubles con KF . La ventaja de usar este fluoruro es que minimiza la solubilización de metales enlazados orgánicamente.

- **Metal enlazado a materia orgánica:** los metales que están enlazados a materia orgánica son aquellos que forman compuestos principalmente con la fracción no soluble de ácidos húmicos en las soluciones mencionadas anteriormente. Para cuantificar esta fracción pueden usarse dos métodos: a) por oxidación con H_2O_2 y HNO_3 y b) por extracción con las soluciones quelatantes **DTPA** (ácido dietilenotriaminopentacético), $Na_4P_2O_7$ o $NaOH$. En el caso del inciso a) también se extraen los sulfuros al mismo tiempo, y en el caso b) se extraen los óxidos húmicos más débiles que no se solubilizaron de otra forma, que ya representan una muy pequeña proporción, y además, el **DTPA** también extrae la fracción de carbonatos, cosa que no sucede con $Na_4P_2O_7$ [Baldi *et al.*, 1990].

- **Metal en forma de carbonatos:** una concentración significativa de metal puede estar asociada a carbonatos de los suelos, y esta concentración puede variar con el pH. Los carbonatos en esta secuencia se extraen con **EDTA**, ya que aunque este reactivo es usado generalmente para liberar los metales enlazados a materia orgánica, si se usa antes $Na_4P_2O_7$, entonces los metales recuperados por el **EDTA** deben estar principalmente en forma de carbonatos.

- **Metal como óxidos de Fe y Mn:** se sabe que los óxidos de Fe y Mn existen como nódulos entre las partículas de suelo o simplemente como una cubierta encima de las partículas. Estos óxidos retienen por adsorción a los metales traza debido a su gran área superficial y son termodinámicamente inestables bajo condiciones anóxicas (por ejemplo a Eh bajos). Para extraer

esta porción, se involucran reactivos que reduzcan a los elementos a sus formas ferrosas y manganosas que al mismo tiempo las mantengan en solución, se ha demostrado que los citratos producen la reducción pero también los precipitan, así es que se recomienda el uso de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl} + \text{AcOH}$, el cual produce ambos efectos [Stover *et al.*, 1976, Tessler *et al.*, 1979].

- **Metal residual:** debido a su pH sumamente ácido, esta extracción con HNO_3 , debe disolver casi todos los metales en forma de sulfuros y otras especies no extraídas por $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ o EDTA.

La especiación se realizó únicamente en las columnas con conductos verticales (columnas 1, 2, 3, 4, 5, 6, 15 y 16) pues era donde se esperaban mayores concentraciones de metales que permitieran determinaciones confiables. En la sección 4.2 se explicó cómo se fragmentaron los suelos de las columnas para determinar la concentración de metal en ellos; la especiación se realizó con las secciones de suelo que presentaron las mayores concentraciones. La proporción solución:suelo fue 20:1 (20 ml de solución y 1 g de suelo). El suelo se secó a temperatura ambiente por 5 días y luego se molió con un mortero de ágata hasta pasar por una malla de 2 mm. La especiación de cada suelo se hizo por duplicado, se colocaron las muestras en tubos de centrifuga de 50 ml y se agitaron a 200 o.p.m. (oscilaciones por minuto) en un agitador G10 Gyrotory Shaker marca New Brunswick Scientific, Edison, N.J., U.S.A. por 24 horas. Posteriormente, se centrifugaron a 3000 r.p.m. (revoluciones por minuto) en una centrifuga marca SOL-BAT C-300 por 30 minutos; el sobrenadante se extrajo con una pipeta serológica de 10 ml. Después de cada extracción, los suelos se lavaron, aplicando 10 ml de agua desionizada y agitando por 30 minutos a 200 o.p.m., luego se centrifugaron a 3500 r.p.m. y se extrajo el sobrenadante. Para las digestiones con HNO_3 , los suelos se secaron por tres días a temperatura ambiente.

Los sobrenadantes obtenidos en cada extracción fueron analizados por espectrofotometría de absorción atómica y los cálculos se realizaron de acuerdo con la siguiente fórmula [APHA, 1992]:

$$C_s = \frac{C_a \cdot V_a}{W_s} \quad (13)$$

Donde:

C_s = concentración de metal en el suelo (peso seco) (mg/g)

C_a = concentración de metal en la solución (alícuota de solución extractora) (mg/l)

V_a = volumen final de la solución (alícuota de la solución extractora) (ml)

W_s = peso seco de la muestra de suelo (g)

5. TÉCNICAS Y ANÁLISIS

En esta parte se describen las técnicas empleadas para la digestión de los lixiviados y los suelos.

La técnica de digestión de lixiviados empleada en el experimento fue el método NPDES (National Pollution Discharge Elimination System) de la U.S.EPA de vasos cerrados para horno de microondas para la digestión de muestras de aguas residuales industriales influentes y efluentes [CEM, 1995]. El horno es marca CEM modelo MDS 2000; sin embargo, antes de aplicar esta técnica, se probaron las técnicas de digestión ácida en plancha de calentamiento (sistema abierto) para aguas residuales que establecen los Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas y Aguas Residuales [APHA, 1992] y la U.S.EPA. Se aplicaron las técnicas para la digestión de aguas residuales ya que no existen procedimientos específicos para los lixiviados, por lo que se hicieron algunas modificaciones que permitieran obtener resultados confiables con la menor muestra posible, pues para la determinación de metales solubles los Métodos Normalizados establecen que las muestras deben pasar a través de un filtro de membrana de 0.45 μm y los lixiviados son muy difíciles de filtrar.

Se realizaron algunas pruebas con ambos procedimientos y, con base en los pocos resultados que se obtuvieron, se establecieron las modificaciones de las técnicas que se muestran en esta sección.

En cuanto a la digestión de los suelos, en este experimento también se usó la de vasos cerrados para horno de microondas empleando el mismo horno al cual se hace referencia en el párrafo anterior, y también, al igual que con los lixiviados, se probaron previamente dos técnicas más para la digestión ácida en sistemas abiertos: el que establece la U.S.EPA y otro que propone Jackson, 1987.

El espectrofotómetro de absorción atómica usado fue marca Perkin Elmer. Las muestras de Pb obtenidas a lo largo del experimento, se analizaron con curvas de calibración de 9 y 20 mg/l (sensitivity check de 9 mg/l), y las muestras de Cd con curvas de calibración de 2.5, 5 y 500

mg/l (sensitivity check de 2.5 mg/l). La flama usada fue de aire-acetileno con flujos de 8.0 l/min y 2.5 l/min, respectivamente.

5.1. DIGESTIÓN DE MUESTRAS

Los metales en solución pueden determinarse inmediatamente por espectrofotometría de absorción atómica pero si las muestras contienen materia orgánica o partículas, como es el caso de las aguas industriales, suelos, lodos, etc., deben digerirse antes del análisis. Sólo las muestras incoloras, transparentes, con turbiedad < 1 UTN (unidad de turbiedad nefelométrica), inodoras y de una sólo fase pueden analizarse directamente, únicamente se deben acidificar a un pH < 2 con ácido nítrico concentrado.

La digestión consiste en la aplicación de calor en presencia de ácidos, con el propósito de convertir el metal asociado a partículas o materia orgánica en una forma soluble, por lo general, metal libre.

Los metales totales incluyen todos los metales combinados orgánica e inorgánicamente, tanto disueltos como en partículas, de aquí que, si se tiene partículas o materia orgánica, éstas deben solubilizarse antes por medio de la digestión. Para determinar la concentración de metales disueltos la muestra debe filtrarse a través de un filtro de membrana de 0.45 μm , luego este filtrado debe acidularse y analizarse [APHA, 1992].

Como ya se ha dicho, todas las muestras que requirieron digestión durante el experimento se procesaron en un horno de microondas; sin embargo, a continuación se presentará un resumen breve de las técnicas de digestión ácida en sistemas abiertos (plancha) que se probaron antes de poner en práctica la técnica de microondas.

5.1.1. DIGESTIÓN DE LIXIVIADOS

Para la digestión de lixiviados se probaron las técnicas para la digestión de aguas residuales propuestas por los Métodos Normalizados para el Análisis de las Aguas y las Aguas Residuales [APHA, 1992], que en lo sucesivo se referirá únicamente como Métodos Normalizados, y por la U.S.EPA. Se usaron estas técnicas ya que no existen técnicas específicas para este tipo de matriz y se hicieron algunas modificaciones en cuanto al volumen de la muestra ya que se deseaba conocer la concentración del metal disuelto, y es bastante difícil filtrar los lixiviados.

5.1.1.1. TÉCNICA DE DIGESTIÓN DE LA U.S.EPA

La técnica de digestión utilizada fue el Método 3010, "Digestión ácida de muestras acuosas y extractos para metales totales para el análisis por medio de espectroscopía de absorción atómica de flama o de emisión de plasma", el cual es un procedimiento de digestión ácida para preparar muestras acuosas, extractos y residuos que contienen sólidos suspendidos.

El procedimiento es el siguiente:

1. Colocar una alícuota de 100 ml de la muestra en un vaso de precipitado de 150 ml.
2. Agregar 3 ml de HNO_3 concentrado y cubrir la muestra con un vidrio de reloj tipo reja.
3. Colocar la muestra sobre una plancha de calentamiento y evaporar lentamente hasta que el volumen se haya reducido a aproximadamente 5 ml. Debe cuidarse que la muestra no hierva y que no se seque ninguna parte del fondo del vaso.
4. Retirar el vaso de precipitado de la plancha y permitir que se enfríe.
5. Agregar 3 ml de HNO_3 .
6. Cubrir el vaso de precipitado con un vidrio de reloj plano y colocarlo sobre la plancha de calentamiento. Incrementar la temperatura para permitir el reflujo de la muestra.
7. Continuar el calentamiento de la muestra aplicando cuanto ácido sea necesario, hasta que se complete la digestión (generalmente esto se indica por el color claro de lo digerido o cuando ya no ocurre un cambio de color con el reflujo).

8. Quitar el vidrio de reloj plano o cambiarlo por uno tipo reja y permitir que la muestra se evapore hasta un volumen aproximado de 3 ml, cuidando que no se seque el fondo del vaso de precipitado.
9. Retirar el vaso de la plancha y permitir que se enfríe.
10. Agregar un pequeño volumen de HCl 1:1 (10 ml por cada 100 ml de volumen final de solución) y calentar por 15 minutos.
11. Enfriar y transferir lo digerido a un matraz volumétrico de 100 ml, filtrando previamente únicamente en caso de que se produzcan residuos que puedan obstruir el nebulizador del espectrofotómetro, pues el proceso de filtración puede contaminar la muestra.
12. Enjuagar las paredes del vaso de precipitado y el vidrio de reloj con agua desionizada y agregar esta agua de enjuague al matraz volumétrico.
13. Aforar hasta la marca del matraz volumétrico con agua desionizada.
14. Mezclar y analizar.

En el punto 7, por lo general no fue necesario agregar más ácido, en caso de necesitarlo, se aplicaron volúmenes de 1 ml; por otra parte, en el punto 10, siempre se agregaron 10 ml de HCl 1:1 (v/v), ya que el volumen final siempre fue de 100 ml (se usaron matraces volumétricos de este volumen).

5.1.1.2. TÉCNICA DE DIGESTIÓN DE LOS MÉTODOS NORMALIZADOS

La técnica de digestión usada fue la de HNO_3 - HClO_4 , que se recomienda para muestras que contienen materia orgánica, la cual se cita a continuación [APHA, 1980; APHA, 1992]:

1. Colocar entre 50 y 100 ml de la muestra en un matraz Erlenmeyer de 125 ml y acidificar con HNO_3 hasta el punto de naranja de metilo.
2. Aplicar 5 ml de HNO_3 y algunas perlas de ebullición, y evaporar la muestra en una plancha de calor hasta obtener un volumen entre 15 y 20 ml.
3. Enfriar y aplicar 10 ml de HNO_3 y 10 ml de HClO_4 , permitiendo que la muestra se enfríe entre las aplicaciones.

4. Evaporar lentamente hasta que aparezcan humos blancos densos de HClO_4 . No permitir que se seque la muestra.
5. Si la muestra aún no está clara, cubrir el matraz con un vidrio de reloj y permitir la ebullición de la muestra hasta que esté cristalina.
6. Si no se aclara, y la muestra está a punto de secarse, agregar 10 ml más de HNO_3 .
7. Enfriar y diluir con agua desionizada hasta aproximadamente 50 ml.
8. Hervir hasta que se expelan todos los humos de óxido nitroso y cloruro.
9. Filtrar si es necesario. Transferir el filtrado a un matraz volumétrico de 100 ml, enjuagando el matraz Erlenmeyer con 2 volúmenes de agua de 5 ml, agregando estos volúmenes al matraz volumétrico.
10. Enfriar y diluir hasta la marca con agua desionizada, mezclar y analizar en el espectrofotómetro de absorción atómica.

Para realizarla se tomaron siempre alícuotas de 50 ml y el volumen final de aforación fue de 100 ml.

Los resultados obtenidos con esta técnica se compararon con los obtenidos por la técnica de la U.S.EPA, para saber cuál de las dos proporcionaba el menor error. Para ello se prepararon 10 soluciones de lixiviados con una concentración de 10 mg/l de Pb, en 10 días diferentes; se digirieron con ambas técnicas y posteriormente fueron analizadas en el espectrofotómetro de absorción atómica. También se digirieron con ambas técnicas los lixiviados crudos (sin una concentración adicional de Pb) para conocer la cantidad de Pb que los lixiviados aportan por sí mismos. Los resultados de cada técnica se compararon con las concentraciones de soluciones testigo preparadas con agua desionizada más 10 mg/l Pb (se preparó una solución para cada día). En todas las digestiones se analizaron blancos para conocer la aportación de Pb que pudiera darse por contaminación de las muestras (ya sea por parte de los ácidos, el agua desionizada que se usó o el material de laboratorio empleado) y las concentraciones de los lixiviados se corrigieron con los resultados de estos blancos. El error en cada técnica se calculó tomando como base la concentración de la solución testigo más la concentración de fondo de los lixiviados, es decir, ésta es la concentración que deberían tener las soluciones de lixiviados con

una concentración de 10 mg/l Pb; la diferencia que existió entre este valor y la concentración obtenida por la digestión de las soluciones de lixiviados más los 10 mg/l Pb, es el error de la técnica, de modo que en cada caso el error está dado por:

$$e = \left| \frac{A+CLC - CL}{A+CLC} \right| \cdot 100 \quad (15)$$

Donde:

A = concentración de la solución testigo de agua con concentración de 10 mg/l Pb

CLC = concentración de Pb de lixiviados crudos (mg/l)

CL = concentración de la solución de lixiviados más 10 mg/l Pb (mg/l)

En la Tabla 12 se presentan los resultados obtenidos para las 10 soluciones de lixiviados con una concentración de 10 mg/l de Pb y sus respectivos testigos, así como los errores calculados en cada caso. Se observa que el error es mayor en la técnica de los Métodos Normalizados; sin embargo, no es mucho mayor que el error de la técnica de la U.S.EPA, y en ambos casos el error se debe a una pérdida de metal durante el proceso de digestión debida a la volatilización.

Puesto que la diferencia en los errores de ambas técnicas no es muy grande y que es de la misma naturaleza (error por pérdida del metal durante el proceso), se considera en este trabajo que es preferible emplear la técnica de digestión $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ de los Métodos Normalizados para las digestiones de lixiviados en sistemas abiertos (por medio de plancha de calentamiento), ya que es más fácil de aplicar que el Método 3010 de la U.S.EPA (requiere menos tiempo y cuidados), y además, este último es únicamente para la determinación de metales totales. Cabe aclarar que al mencionar las bondades de este método en cuanto al tiempo, se está hablando de 3½ a 4 horas de trabajo, aunque pueden procesarse varias muestras al mismo tiempo, dependiendo del tamaño de la plancha de calentamiento y de la campana de extracción bajo la cual se esté trabajando.

Tabla 12. Comparación de las técnicas de digestión para aguas residuales de los Métodos Normalizados y la U.S.EPA, aplicados a lixiviados con una concentración de 10 mg/l de plomo.

METODOS NORMALIZADOS			U.S.EPA		
A + CLC (mg/l)	CL (mg/l)	ERROR (%)	A + CLC (mg/l)	CL (mg/l)	ERROR (%)
10.536	9.990	4.89	10.252	9.669	5.69
10.625	9.664	9.04	10.228	9.390	8.19
10.940	10.420	4.75	10.580	10.240	3.21
10.940	10.140	7.31	10.540	9.970	5.41
10.620	9.940	6.49	10.260	9.750	4.97
10.600	9.580	9.62	10.250	9.460	7.70
10.640	10.460	1.69	9.930	9.700	2.32
10.640	10.680	0.37	10.010	9.670	3.40
10.680	9.740	8.80	10.120	9.170	9.39
10.540	9.740	7.59	10.400	10.010	3.75
ERROR PROMEDIO		6.055	ERROR PROMEDIO		5.403

A = Concentración de la solución testigo de agua + 10 mg/l de plomo
 CLC = Concentración de fondo de los lixiviados
 CL = Concentración de la solución de lixiviados + 10 mg/l de plomo

Una vez establecido lo anterior se procedió a realizar algunas modificaciones en cuanto a los volúmenes de muestra y reactivos. Se trató de encontrar el menor volumen de muestra que proporcionara una concentración similar a la que se obtiene a partir de la alícuota de 50 ml que menciona la técnica. Se tomaron alícuotas de 1, 2, 5, 10 y 20 ml, cuyas concentraciones se compararon con la concentración de la muestra con alícuota de 50 ml. Las alícuotas digeridas se aforaron a un volumen de 100 ml. Se modificaron los volúmenes mencionados en la técnica por medio de una proporción resultante de una sencilla regla de tres. En la Tabla 13 se muestran las concentraciones que resultaron de estas alícuotas para una solución de lixiviados con concentración de 10 mg/l de Pb.

Tabla 13. Concentraciones de plomo total y plomo soluble obtenidas al variar la alícuota de digestión y conservando el volumen final de 100 ml.

ALÍCUOTA (ml)	VOLUMEN FINAL (ml)	FACTOR DE DILUCIÓN	CONCENTRACIÓN Pb TOTAL (mg/l)	CONCENTRACIÓN Pb SOLUBLE (mg/l)
1	100	100	20.00	21.00
2	100	50	15.00	14.00
5	100	20	12.80	11.80
10	100	10	11.30	11.50
20	100	5	10.45	10.50
50	100	2	10.84	10.59

Como puede observarse en la Tabla 13, a mayor factor de dilución fue mayor la concentración de Pb; esto puede deberse a que la aportación de Pb de los reactivos en las alícuotas menores fue más notoria debido a lo pequeño del volumen, y al verse afectada por el factor de dilución, se magnificó. De estos resultados se concluyó que el menor volumen aceptable de alícuota para la digestión es de 20 ml con un factor de dilución de 5, correspondiente a la proporción 20/50 (0.4). También puede concluirse que todo el Pb en los lixiviados está en forma soluble pese al alto pH que presentan (9.5, ver Tabla 8), ya que las concentraciones de Pb total y Pb soluble son prácticamente iguales; esto puede deberse a las altas concentraciones de cloruros que se tienen en los lixiviados (4471.16 mg/l, ver Tabla 8) lo cual propicia que el Pb reaccione con ellos para solubilizarse.

La técnica modificada es la siguiente:

1. Colocar 20 ml de la muestra en un cápsula de porcelana de 100 ml y acidificar hasta el punto de naranja de metilo con 0.8 ml de HNO₃.
2. Aplicar 2 ml de HNO₃ y algunas perlas de ebullición, y evaporar la muestra en una plancha

de calor hasta obtener un volumen aproximado de 8 ml.

3. Enfriar y aplicar 4 ml de HNO_3 y 4 ml de HClO_4 , permitiendo que la muestra se enfríe entre las aplicaciones.
4. Evaporar lentamente hasta que aparezcan humos blancos densos de HClO_4 . No permitir que se seque la muestra.
5. Si la muestra aún no está clara, cubrir la cápsula con un vidrio de reloj y permitir la ebullición de la muestra hasta que esté cristalina.
6. Si no se aclara, y la muestra está a punto de secarse, agregar 4 ml más de HNO_3 .
7. Enfriar y diluir con agua desionizada hasta aproximadamente 20 ml.
8. Hervir hasta que se expelan todos los humos de óxido nítrico y cloruro.
9. Enfriar y filtrar con papel Whatman No. 42, colectando lo filtrado en un matraz volumétrico de 100 ml, enjuagando la cápsula con 2 volúmenes de agua de 5 ml, agregando estos volúmenes al matraz volumétrico.
10. Diluir hasta la marca con agua desionizada, mezclar y analizar en el espectrofotómetro de absorción atómica.

En general, los pasos 5 y 6 no eran necesarios. Ahora bien, una vez establecido el volumen mínimo de digestión se trató de aumentar el factor de dilución mediante la dilución de los lixiviados para así facilitar su filtración. Considerando como base la concentración de Pb soluble que se obtuvo a partir de una alcuota de 20 ml aforada a un volumen final de 50 ml, aplicando la técnica de digestión modificada, se probaron 5 diluciones de una misma solución de lixiviados con una concentración de 10 mg/l: 5/100, 10/100, 20/100 y 40/100 ml, y se calcularon los errores de manera similar que en la ecuación 15. Los resultados se muestran en la Tabla 14.

$$e = \left| \frac{CSD - CD}{CSD} \right| \cdot 100 \quad (16)$$

Donde:

CSD = concentración de Pb soluble de la alícuota sin dilución (mg/l)

CD = concentración de Pb soluble de las alícuotas diluidas (mg/l)

Tabla 14. Concentraciones de plomo soluble obtenidas con diferentes diluciones de la alícuota de digestión y conservando el volumen de digestión de 20 ml.

DILUCIÓN DE LA ALÍCUOTA	ALÍCUOTA DE DIGESTIÓN (ml)	VOLUMEN FINAL (ml)	FACTOR DE DILUCIÓN	CONCENTRACIÓN Pb SOLUBLE (mg/l)	ERROR (%)
5/100	20	50	50	16.83	58.62
10/100	20	50	25	12.66	19.31
20/100	20	50	12.50	11.58	9.14
40/100	20	50	6.25	9.66	8.95
100/100	20	50	2.50	10.61	0

Como era de esperarse, de acuerdo con la Tabla 14, las diluciones mayores a las correspondientes a un factor de dilución de 5, proporcionan resultados con errores grandes; el error de la concentración del menor factor de dilución (6.25) es del 8.95%, respecto a la concentración de la muestra a la que no se le aplicó ninguna dilución adicional, mas que la que corresponde al tomar una alícuota de 20 ml y llevarla a un volumen final de 50 ml (factor de dilución de 2.50). Por consiguiente, no pudo evitarse el disminuir el tiempo de filtrado, mas que reduciendo la alícuota de digestión de 50 a 20 ml.

5.2.1.3. TÉCNICA DE DIGESTIÓN CON HORNO DE MICROONDAS

Se ha demostrado que la digestión ácida por medio de calentamiento producido por microondas es muy efectiva para la disolución de metales en materiales biológicos y geológicos. Su uso se ha incrementado porque es un sistema cerrado (las muestras se colocan dentro de vasos cerrados

de teflón) que elimina las pérdidas por volatilización y sobre todo porque el tiempo de digestión es mucho menor que el necesario para las técnicas con plancha de calentamiento. En la actualidad existen muchas marcas de hornos de microondas en el mercado pero su alto costo impide que puedan usarse en todos los laboratorios [Hewitt y Reynolds, 1990].

Las microondas tienen longitudes de onda entre 1 y 1×10^2 m, una frecuencia de 2450 (MHz) y producen la rotación molecular, lo que hace que se calienten ciertos materiales que son capaces de absorber esta energía. Los líquidos (tales como los ácidos minerales) absorben las microondas y se calientan rápidamente, además como las digestiones se realizan en vasos cerrados, se da un incremento de presión que se puede controlar, lo cual hace que las digestiones se realicen rápidamente [CEM, 1995].

En los hornos de microondas las digestiones se realizan en vasos cerrados de teflón PFA (perfluoroalcoxil) colocados dentro de contenedores de plástico montados sobre un carrusel giratorio que permite la mejor distribución de las microondas en las muestras, además cuentan con un sistema de extracción para sacar los vapores en caso de algún derrame dentro del sistema. También cuentan con un mecanismo de control de presión, el cual se conecta a uno de los vasos (el que contiene la muestra más reactiva), algunos cuentan también con un sensor de temperatura, pero por lo general las digestiones se controlan únicamente por presión. Por otra parte, los vasos están protegidos por medio de una membrana de ruptura que se coloca en las tapas, la cual se rompe en caso de que se excedan las presiones para las que fueron diseñados los vasos, y para ello, los vasos están conectados por medio de mangueras a un vaso colector situado al centro del carrusel. Los hornos que se encuentran en el mercado son programables, simplemente se necesita ingresar al programa las condiciones de presión, poder (cantidad de microondas a emitir) y tiempo de digestión necesario, así como el número de etapas en las cuales se va a realizar la digestión; esto último es necesario cuando se están tratando muestras orgánicas muy reactivas que generan gases que hacen que la presión se eleve muy rápido, en estos casos se programan varias etapas, en cada una de las cuales se va incrementando la presión poco a poco.

El horno de microondas usado para las digestiones es marca CEM modelo MDS 2000. Los vasos usados fueron del tipo LDV (lined digestion vessel) de 100 ml, que resisten temperaturas máximas de 200 °C y presiones de hasta 200 psig. La técnica usada para la digestión de lixiviados fue el método NPDES (National Pollution Discharge Elimination System) de la U.S.EPA, para la digestión de muestras de aguas residuales industriales influentes y efluentes, aprobado en septiembre de 1992 [CEM, 1995].

Las condiciones de digestión fueron las siguientes:

No. de etapas:	1
Poder (%):	100
Presión (psig):	85
Tiempo total (min):	30
Tiempo a presión (min):	20
No. de vasos:	6
Volumen de muestra por vaso (ml):	50
Ácidos:	3 ml HNO ₃ 2 ml HCl

Después de la digestión las muestras se filtraron a través de papel Whatman No. 42 y se llevaron a un volumen final de 100 ml, se mezclaron y se analizaron en el espectrofotómetro de absorción atómica.

Los cálculos se hicieron siguiendo la siguiente fórmula:

$$C = C_a \cdot V_a \quad (17)$$

Donde:

C_2 = concentración de la alícuota (mg/l)

V_2 = volumen de la alícuota (l)

Los vasos están diseñados para un volumen de muestra de 50 ml, pero en el caso de los lixiviados, si se coloca este volumen de muestra sin dilución, la presión se dispara y es necesario realizar la digestión en 2 etapas, lo cual incrementa el tiempo de digestión, así es que se optó por diluir la muestra tomando un volumen de 25 ml y llevándolo a un volumen final de 50 ml. Además esto simplifica el proceso de digestión para metales disueltos, pues es más rápido filtrar un volumen menor a través del filtro de membrana de 0.45 μm .

Si bien es cierto que la capacidad del carrusel es de 12 vasos, para muestras con materia orgánica se recomienda un máximo de 6. Como puede observarse, el tiempo total de digestión es de 30 minutos (10 minutos para alcanzar la presión de 80 psig y 20 minutos de permanencia a esta presión) lo cual comparado con las 4 horas de digestión en plancha es mínimo además tiene la ventaja de que no se necesita estar vigilando las muestras permanentemente, sólo debe vigilarse de vez en vez que la presión esté subiendo adecuadamente. El único problema que presenta esta técnica es el tiempo de enfriamiento que se necesita para abrir los vasos, el cual puede ser de varias horas si las muestras son muy reactivas; en este caso se recomienda el uso de una válvula especial que permite retirar el vaso del sistema, sin que se libere la presión del vaso controlador de presión, así puede usarse el equipo para otras digestiones mientras desciende la presión en el vaso controlador de presión. En caso de que no se cuente con este tipo de válvula, se recomienda que en el vaso de control de presión se coloque una muestra que se pueda perder, es decir, una vez que se haya realizado la digestión se abre la válvula de control de presión de este vaso, y la muestra será expulsada hacia el vaso colector, de esta forma puede desocuparse el equipo y esperar a que la presión descienda en los otros vasos de forma normal.

5.1.2. DIGESTIÓN DE SUELOS

Todas las digestiones de suelos se realizaron en horno de microondas, sin embargo, antes de usar esta técnica se usaron 2 técnicas para sistemas abiertos (en plancha de calentamiento): el método 3050 de la U.S.EPA para la digestión ácida de sedimentos, lodos y suelos; y la técnica propuesta por Jackson *et al.*, 1987.

5.1.2.1. TÉCNICA DE DIGESTIÓN DE LA U.S.EPA (MÉTODO 3050)

El método 3050, "Digestión ácida de sedimentos, lodos y suelos", es un procedimiento de digestión ácida usado para preparar muestras de sedimentos, lodos y suelos para análisis por espectroscopía de absorción de flama u horno de grafito, o por espectroscopía de plasma.

El procedimiento es el siguiente:

1. Pesar 1 ó 2 g de suelo homogenizado (peso húmedo) en un vaso de precipitado.
2. Agregar 10 ml de HNO_3 1:1, mezclar y tapar el vaso con un vidrio de reloj.
3. Calentar a 95 °C permitiendo que refluje (sin hervir) de 10 a 15 min.
4. Enfriar y agregar 5 ml de HNO_3 concentrado, volver a tapar con el vidrio de reloj y permitir que refluje otros 30 minutos.
5. Repetir el paso 4 para asegurar la oxidación completa y después de los 30 minutos de reflujo descubrir un poco el vaso de precipitado para permitir que la muestra se evapore (sin hervir) hasta un volumen de 5 ml.
6. Enfriar y agregar 2 ml de agua desionizada y 3 ml de H_2O_2 al 30%. Tapar con el vidrio de reloj y calentar para iniciar la reacción del H_2O_2 . Debe tenerse el cuidado de no perder muestra debido a una efervescencia violenta del peróxido. Debe calentarse hasta que disminuya la efervescencia.
7. Enfriar y agregar volúmenes de 1 ml de H_2O_2 con calor hasta que la efervescencia sea mínima o no cambie el aspecto de la muestra. No deben agregarse más de 10 ml de H_2O_2 .
8. Enfriar y agregar 5 ml de HCl concentrado y 10 ml de agua desionizada. Cubrir el vaso con

el vidrio de reloj y permitir que refluje (sin hervir) por 15 minutos.

9. Enfriar y filtrar con papel Whatman No. 42.

10. Llevar a un volumen final de 100 ml con agua desionizada, mezclar y analizar en el espectrofotómetro de absorción atómica.

Este método propone que el suelo se encuentre en base húmeda, sin embargo, para poder comparar los métodos fue necesario secarlos .

Por otra parte, no hubo problemas en su aplicación, excepto por lo tedioso que resulta el estar vigilando constantemente las muestras y el tiempo que se requiere para su realización (de 3 a 4 horas).

5.1.2.2. TÉCNICA DE DIGESTIÓN DE JACKSON

Para que se puedan digerir los suelos con esta técnica se requiere previamente remover piedras y materia orgánica de gran tamaño (hojas, ramas, etc.) del suelo, secarlo en un horno a 105 °C por 24 horas, molerlo manualmente con un mortero de porcelana hasta pasar por una malla de 2 mm (enjuagando el mortero entre moliendas con H₂SO₄ al 5%), y finalmente pulverizarlo en un molino de bolas.

Para la digestión se necesita seguir los siguientes pasos:

1. Pesar 1 g de suelo pulverizado en tubos Pyrex de 200 mm de largo y 24 mm de diámetro.
2. Agregar 20 ml de HNO₃ 1:1.
3. Calentar los tubos en un digestor de bloques de aluminio durante 2.5 horas a 80 °C (aproximadamente). Los tubos deben sobresalir del bloque de aluminio por más de 100 mm para que el vapor pueda enfriarse y se de el reflujó de las muestras.
4. Enfriar y aforar a 50 ml con agua desionizada (los tubos deben estar precalibrados).
5. Agitar las muestras por una noche (12 horas).
6. Permitir que reposen por una noche (12 horas).
7. Tomar el sobrenadante con una pipeta serológica y analizar en el espectrofotómetro de

absorción atómica.

Esta técnica es mucho más fácil de aplicar que el método 3050 de la U.S.EPA, ya que la digestión en sí sólo requiere de 2.5 horas y no se necesita de muchas precauciones para realizarla; sin embargo, el tiempo total del proceso es muy largo (2 días).

5.1.2.3. TÉCNICA DE DIGESTIÓN EN HORNO DE MICROONDAS

Como ya se explicó en el inciso 4.2.1.3, la digestión por horno de microondas tiene muchas ventajas en comparación con las técnicas de digestión en plancha; en lo que respecta a suelos y otros materiales geológicos, la principal ventaja, después del ahorro de tiempo y reactivos, es que con este equipo sí se pueden solubilizar los metales que se encuentran dentro de la estructura del mineral. De acuerdo con Hewitt y Reynolds, 1990, tanto el método 3050 de la U.S.EPA, como el método R9 de la USATHAMA (Agencia de Materiales Tóxicos y Peligrosos de la Armada de los Estados Unidos, por sus siglas en inglés) y la técnica de digestión con ácido nítrico para horno de microondas, únicamente extraen los metales que potencialmente pueden lixiviar en forma natural, es decir los que proceden de la contaminación antropogénica; y las técnicas en plancha con HF sí atacan los aluminosilicatos de la matriz, pero requieren de muchos cuidados.

Con el horno de microondas se pueden realizarse dos tipos de digestiones para materiales inorgánicos: uno de lixiviación con HNO_3 , y otro para la digestión total (incluyendo los aluminosilicatos de la matriz) con HF, HNO_3 y HCl. Ambos procedimientos se realizan en un tiempo total de digestión de 35 minutos.

Para los fines de este trabajo bastó con la digestión de lixiviación, ya que únicamente se necesitaba conocer la cantidad de metales que pueden solubilizarse en condiciones naturales.

Las condiciones de digestión fueron las siguientes:

No. de etapas:	1
Poder (%):	100
Presión (psig):	120
Tiempo total (min):	35
Tiempo a presión (min):	30
No. de vasos:	6
Peso de la muestra por vaso (g):	0.5
Ácidos:	10 ml HNO ₃

Después de la digestión los suelos se filtraron a través de un filtro Whatman No. 42, y el líquido recuperado se llevó a un volumen final de 100 ml, se mezcló y se analizó en el espectrofotómetro de absorción atómica.

Los cálculos se hicieron siguiendo la siguiente fórmula:

$$C = (C_a \cdot V_a) W \quad (18)$$

Donde:

C_a = concentración de la alícuota (mg/l)

V_a = volumen de la alícuota (l)

W = peso seco de la muestra (g)

No se presentan comparaciones entre estas técnicas de digestión puesto que, desafortunadamente, no se pudo llevar a cabo la técnica de digestión de Jackson cabalmente, ya que solamente se logró una temperatura máxima de digestión de 75 °C (la técnica específica 80 °C), por lo que no sería apropiado considerar representativos los resultados obtenidos. Por otra parte, no se

probaron estas técnicas con suelos con concentraciones conocidas de metal, por lo que no fue posible calcular el error entre los métodos de digestión. Únicamente pudo comprobarse que los resultados obtenidos con la técnica de digestión usando el horno de microondas son ligeramente superiores a los obtenidos por el método de digestión de la U.S.EPA. Sin embargo, Hewitt y Reynolds, 1990, obtuvieron una completa recuperación de As, Cd, Cu, Pb, Tl y Hg en sedimentos de referencia NIST (National Institute of Standards and Technology), por lo que recomiendan ampliamente este método porque es más rápido, sujeto a menores errores técnicos y poco susceptible a pérdidas de metales volátiles. Por lo anterior se decidió que esta técnica era la correcta para el manejo de los suelos.

6. RESULTADOS

En este capítulo se presentan las curvas de avance obtenidas, el balance de masas para Pb y Cd en las columnas usadas para obtener las curvas de avance y la especiación de los metales en el suelo después del experimento.

6.1. CURVAS DE AVANCE

En las Figuras 13, 14, 15 y 16 se muestran las curvas de avance de Pb y Cd de las columnas con conductos verticales, obtenidas durante el experimento. Las curvas se construyeron tanto para metal total como para metal soluble, pero los datos se analizan únicamente respecto a las concentraciones relativas de metal soluble, ya que es la fracción del metal disponible para la migración. De acuerdo con los resultados obtenidos en las pruebas preexperimentales que se realizaron, se observó que en realidad el metal en los lixiviados se encuentra casi en su totalidad como metal soluble, ya que las concentraciones obtenidas para ambas fracciones (total y soluble) proporcionan resultados muy similares y, como se explicó con anterioridad, esto puede deberse a que las concentraciones de cloruros y materia orgánica son muy altas, lo cual propicia la formación de complejos que mantienen a los metales en solución. De manera que las diferencias que se presentan en las gráficas entre el metal total y el metal soluble se deben a transporte del metal adherido a partículas de arcilla o materia orgánica que son arrastradas por la corriente de agua.

En las columnas alimentadas con lixiviados el pH de la solución influente es muy similar al pH del efluente (promedio: 8.5) debido a que tanto los lixiviados de Bordo Poniente como el suelo de la zona presentan un pH básico.

Las columnas alimentadas con agua tienen un pH ácido (2.5) en la solución influente debido a que las soluciones fueron preparadas con un estándar de fábrica que se encuentra a este pH para poder mantener el metal en solución. Después de que la solución pasa a través de la columna, el efluente presenta un pH similar al de las columnas alimentadas con lixiviados (promedio: 8.5).

El cambio se debe a que la alcalinidad del suelo amortigua la acidez de la solución influente. Este cambio se presentó en las columnas 3, 4 y 5 y en menor grado en la 6; en ésta, el valor del pH en el efluente fue disminuyendo de 9.36, al inicio de la prueba, hasta 3.5. Al interrumpir la aplicación de la solución de cadmio para agregar únicamente agua (pH = 6.5), el pH del efluente aumentó nuevamente y llegó a 8.3.

Para las columnas con conductos verticales, probadas con plomo en presencia de lixiviados, los resultados muestran que el avance de Pb es similar al del flujo de agua. La curva de avance de la columna 1, con concentración de 5 mg/l de Pb, muestra que no existe retardo con respecto a la migración del agua y por tanto no hay adsorción. El metal se comporta como un trazador no reactivo (Figura 13a). La concentración inicial se obtiene en el efluente a los tres volúmenes de poro, que implica que al agregar un volumen equivalente a tres veces los poros contenidos en el suelo de la columna 1, la concentración en el efluente igualó a la inicial. La columna 2, con una concentración inicial de 20 mg/l, presenta un comportamiento similar. La máxima concentración obtenida fue de 19.4 mg/l equivalente al 89 por ciento de la concentración inicial; esto a 1.7 volúmenes de poro. En este caso hay una retención de alrededor del 11 por ciento (Figura 13b).

Los resultados para esta misma etapa pero en presencia de agua son notablemente diferentes. Para la concentración de 5 mg/l (columna 3) el avance del plomo es irregular con aumentos y disminuciones dentro de un intervalo entre el 10 y el 50 por ciento de concentración relativa; la máxima concentración alcanzada es del 59 por ciento a los 7.2 volúmenes de poro (Figura 14a). Para la concentración de 20 mg/l (columna 4) hay mayor retención que en el caso anterior. La concentración máxima en el efluente es de únicamente el 20 por ciento con respecto a la concentración inicial, a los 8.4 volúmenes de poro (Figura 14b). Al parecer la sorción del metal es mayor a mayor concentración inicial.

La baja sorción mostrada en las columnas alimentadas con lixiviados puede deberse a que los metales en general tienden a formar complejos muy estables con ligandos orgánicos e inorgánicos [Snoeyink y Jenkins, 1990]; los lixiviados son ricos en materia orgánica y cloruros

lo cual propicia la formación de complejos y así el plomo puede migrar en forma rápida.

En la segunda etapa, las columnas alimentadas con cadmio muestran algunas diferencias con respecto a las alimentadas con plomo. La curva de avance de la columna 15, con solución de cadmio a 5 mg/l en presencia de lixiviados, muestra un avance del 69 por ciento a 2.36 volúmenes de poro (Figura 15a), mientras que la columna 16, con solución de cadmio a 20 mg/l en presencia de lixiviados, presenta un avance del 85 por ciento a los 0.57 y 2.41 volúmenes de poro (Figura 15b), entre ambos puntos el avance disminuye hasta el 73 por ciento y después de los 2.41 volúmenes de poro el avance se mantiene entre estos porcentajes (varía del 72 al 80 por ciento); sin embargo, no hubo variaciones en el pH que justifiquen este ascenso y descenso de la concentración relativa pues los pH se mantienen estables dentro de un intervalo de 8.8 a 9.1 y además las concentraciones correspondientes al 85 por ciento de avance no coinciden con los menores pH (8.8).

En las columnas con solución influente a base de agua se observó lo siguiente. En la columna 5 (Cd con agua a 5 mg/l) se obtuvo una retención del 91 por ciento ya que la curva de avance tuvo un máximo del 9 por ciento de concentración relativa a los 1.25 volúmenes de poro (Figura 16a). Sin embargo, el avance de cadmio en la columna 6, correspondiente a una concentración de 20 mg/l, sí llega a la concentración inicial ($C/C_0 = 1$), aunque esto ocurre a 13.7 volúmenes de poro. En este caso hay un retardo de casi 14 veces con respecto a la velocidad del agua, lo que indica que la adsorción y/o el intercambio catiónico son importantes (Figura 16b), pero no existe el grado de sorción que en las anteriores columnas en presencia de agua. Como ya se mencionó, en esta columna hubo una variación de pH muy grande en el efluente, y de hecho, la concentración máxima que iguala a la concentración del influente se da con el menor pH (3.5), lo cual provocó que el cadmio se solubilizara y migrara libremente. La disminución del pH en el efluente comenzó a los 9.4 volúmenes de poro y junto con ello comienzan a aumentar las concentraciones en el efluente. Este descenso del pH que provocó la escalada de la concentración se detiene en el momento en que comienza a aplicarse agua sin concentración adicional de metal. La causa del descenso del pH se ignora, ya que el pH de este suelo es alto (9.5) al igual que el de los suelos de las otras columnas, por lo que debería darse un

amortiguamiento del pH de la solución influente similar al que se dio en las otras columnas. La diferencia que se observó en esta columna con respecto a las otras, fue que al seccionarla para realizar los análisis de suelo, se encontró una piedra en su constitución, lo cual pudo influir en un mayor avance debido a que su presencia muy probablemente generó huecos por los que el soluto podría migrar por advección más rápidamente que en las otras columnas, impidiendo esto que el fluido permaneciera en contacto con el suelo el tiempo suficiente como para amortiguar el pH.

Como puede observarse en las figuras, el avance de Pb y Cd en presencia de lixiviados se ve favorecido, ya que en esta matriz el avance es superior al 69%, en tanto que el avance en las columnas alimentadas con agua, es inferior al 59%. En cuanto al nivel de concentraciones, no hay correspondencia en los resultados de Pb y Cd, pues en el primer caso hay mayor avance a mayor concentración en el influente, en tanto que para el Cd el mayor avance se tiene para las concentraciones de 5 mg/l.

Con respecto a las columnas sin conductos, el avance fue lento debido a la baja permeabilidad del suelo. Después de 4 meses de experimentación únicamente se obtuvieron 2 muestras de efluente en las columnas 8, 9, 10 y 13, y tres muestras en las 7, 11 y 14. La columna 12 presentó un flujo de salida mucho mayor, 1.88 volúmenes de poro, que es 7 veces mayor que el volumen de poros máximo de las columnas restantes (0.27), en el mismo tiempo; sin embargo, el avance obtenido fue mínimo (5 por ciento). En las columnas restantes los avances máximos obtenidos fueron 41, 24, 22 y 14 por ciento, en las columnas 7 (Pb en agua a 5 mg/l), 13 (Cd en lixiviados a 5 mg/l), 10 (Pb en lixiviados a 20 mg/l) y 9 (Pb en lixiviados a 5 mg/l), respectivamente; las columnas 8, 11 y 14 presentan avances entre el 5 y el 8 por ciento. Debido a que son muy pocos puntos, no se presentan gráficas del avance de estas columnas. El avance elevado en la columna 12, pudo deberse a una separación del suelo de las paredes del tubo que lo contenía.

El comportamiento de las columnas con arcilla inalterada indica que la migración es prácticamente nula y que, por lo tanto, la migración observada en campo en este tipo de arcillas,

es muy probable que ocurra a través de las fracturas.

La sorción en las columnas con conductos verticales, tanto en las columnas con solución influente a base de agua (alta sorción) como en las columnas con solución influente de lixiviados (baja sorción), puede atribuirse a adsorción, intercambio catiónico o reacciones de precipitación. Para definir esto se realizó la especiación de los suelos de estas columnas, cuyos resultados se muestran en la sección 6.3.

6.2. BALANCE DE MASAS

Los resultados del balance de masas para las columnas 2 y 6 son los que se presentan a continuación.

Como se explicó en la sección 4.2, el balance de masas está dado por la siguiente ecuación:

$$M_r = M_i - M_e$$

Donde:

M_r = masa de metal retenida en el suelo de toda la columna (mg)

M_i = masa de metal aplicada en el influente durante todo el tiempo de experimentación (mg)

M_e = masa de metal recuperada en el efluente durante todo el tiempo de experimentación (mg)

La masa M_r se determina de la siguiente manera:

$$M_r = \sum (w_{p_j} \cdot c_{p_j}) - (w_a \cdot c_a)$$

Donde:

W_{p_j} = peso seco de la j-ésima sección de suelo de la columna después del experimento (g)

C_{p_j} = concentración de la j-ésima sección de suelo de la columna después del experimento (mg/g suelo seco)

W_a = peso seco del suelo de toda la columna (g)

C_a = concentración de fondo del suelo de la columna antes del experimento (mg/g suelo seco)

La masa M_i se determina de acuerdo con:

$$M_i = \sum (V_{ic_j}) \cdot C_{mc} + \sum (V_{i_k}) \cdot C_m$$

Donde:

V_{ic_j} = volumen de solución con concentración de 20 mg/l aplicado en cada influente j (l)

C_{mc} = concentración promedio de las soluciones influentes con concentración de 20 mg/l aplicadas a la columna durante el experimento (mg/l)

V_{i_k} = volumen de lixiviados crudos aplicado en cada influente k (l)

C_m = concentración promedio de los lixiviados crudos aplicados a la columna durante el experimento (mg/l)

La masa M_e se determina de la siguiente manera:

$$M_e = \sum (V_{e_j} \cdot C_{e_j})$$

Donde:

V_{e_j} = volumen del j-ésimo efluente recuperado durante el experimento (l)

C_{e_j} = concentración del j-ésimo efluente recuperado (mg/l)

En las Tablas 15 y 16 se muestran los valores del producto $W_p \cdot C_p$ para las columnas 2 y 6, respectivamente, calculados a partir de las secciones de las columnas descritas en el capítulo 4.

Columna 2: Lixiviados + 20 mg/l Pb

Porcentaje de humedad: 69.77

Tabla 15. Masa total de metal en el suelo de la columna 2.

SECCIÓN	PESO HÚMEDO (g)	PESO SECO (W_p) (g)	CONCENTRACIÓN (C_p) (mg Pb/g suelo seco)	MASA ($W_p \cdot C_p$) (mg Pb)
A	68.52	20.71	0.0572	1.1844
B	138.68	41.91	0.0332	1.3914
C	138.56	41.87	0.0444	1.8592
D	273.04	82.51	0.0269	2.2196
E	75.72	22.88	0.0315	0.7208
F	183.31	55.40	0.0205	1.1356
G	93.31	28.20	0.0561	1.5818
H	261.58	79.05	0.0353	2.7904
I	61.62	18.62	0.0807	1.5028
J	137.82	41.65	0.05	2.0825
	$\Sigma(W_p)$	432	$\Sigma(W_p \cdot C_p)$	16.4648

NOTA: Las secciones están definidas en el inciso 4.2

Entonces:

$$\begin{aligned}
 M_r &= \Sigma(W_{p_j} \cdot C_{p_j}) - (W_a \cdot C_a) \\
 &= 16.4648 \text{ mg} - (432 \text{ g})(0.0078 \text{ mg/g}) \\
 &= 16.4648 \text{ mg} - 3.3696 \text{ mg} \\
 &= 13.0952 \text{ mg Pb} \dots\dots\dots (I)
 \end{aligned}$$

Por otra parte:

$$\begin{aligned} M_i &= \Sigma(V_{ic_j}) \cdot C_{mc} + \Sigma(V_{i_k}) \cdot C_m \\ &= (3.466 \text{ l})(23.3 \text{ mg/l}) + (1.195 \text{ l})(1.076 \text{ mg/l}) \\ &= 80.76 \text{ mg} + 1.29 \text{ mg} \\ &= 82.05 \text{ mg Pb} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} M_e &= \Sigma(V_{e_j}) \cdot C_{e_j} \\ &= 66.60 \text{ mg Pb} \end{aligned}$$

El balance está dado por la ecuación: $M_r = M_i - M_e$, entonces:

$$\begin{aligned} M_i - M_e &= 82.05 \text{ mg} - 66.60 \text{ mg} \\ &= 15.45 \text{ mg Pb} \dots\dots (II) \end{aligned}$$

Se observa una diferencia del 15.24 %, entre este valor de masa retenida en la columna (M_r) y el calculado a partir de la digestión de los suelos en (I).

Columna 6: Agua + 20 mg/l Cd

Porcentaje de humedad: 69.96

Tabla 16. Masa total de metal en el suelo de la columna 6.

SECCIÓN	PESO HÚMEDO (g)	PESO SECO (Wp) (g)	CONCENTRACIÓN (Cp) (mg Cd/g suelo seco)	MASA (Wp Cp) (mg Cd)
A	66.04	19.8318	0.9812	19.4590
B	194.43	58.3873	0.5832	34.0515
C	87.66	26.3243	0.8497	22.3678
D	243.92	73.2492	0.2963	21.7037
E	64.02	19.2252	0.7182	13.8075
F	186.99	56.1531	0.0093	0.5222
G	111.96	33.3813	1.0287	34.3394
H	309.66	92.8918	0.2858	26.5485
I	74.98	22.5165	1.3392	30.1541
J	200.83	60.3092	0.5622	33.9059
	$\Sigma(Wp)$	462.2697	$\Sigma(Wp_j \cdot Cp_j)$	236.8596

NOTA: Las secciones están definidas en el inciso 4.2

Entonces:

$$\begin{aligned}
 Mr &= \Sigma(Wp_j \cdot Cp_j) - (W_a \cdot C_a) \\
 &= 236.8596 \text{ mg} - (462.2697 \text{ g})(0.0012 \text{ mg/g}) \\
 &= 236.8596 \text{ mg} - 0.5547 \text{ mg} \\
 &= 236.3049 \text{ mg Cd} \dots\dots\dots (III)
 \end{aligned}$$

Por otra parte:

$$\begin{aligned}
 Mi &= \Sigma(V_{ic_j}) \cdot C_{mc} + \Sigma(V_{i_l}) \cdot C_m \\
 &= (23.91 \text{ l})(19.88 \text{ mg/l}) + (2.4 \text{ l})(0.001 \text{ mg/l}) \\
 &= 475.3308 \text{ mg} + 0.0024 \text{ mg} \\
 &= 475.3332 \text{ mg Cd}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Me} &= \Sigma(\text{Ve}_j \cdot \text{Ce}_j) \\ &= 256.1827 \text{ mg Cd} \end{aligned}$$

El balance está dado por la ecuación: $\text{Mr} = \text{Mi} - \text{Me}$, entonces:

$$\begin{aligned} \text{Mi} - \text{Me} &= 475.3332 \text{ mg} - 256.1827 \text{ mg} \\ &= 219.1505 \text{ mg Cd} \dots\dots\dots \text{(IV)} \end{aligned}$$

Se observa una diferencia del 7.26 %, entre este valor de masa retenida en la columna (Mr) y el calculado a partir de la digestión de los suelos en (III).

En ambos balances se observa una diferencia superior al 5 % en los valores de Mr, pero considerando los ajustes que tuvieron que hacerse para obtener Mr a partir de las digestiones de los suelos, se puede decir que estos resultados son buenos, y que por lo tanto, las digestiones de los lixiviados y de los suelos se realizan de manera correcta.

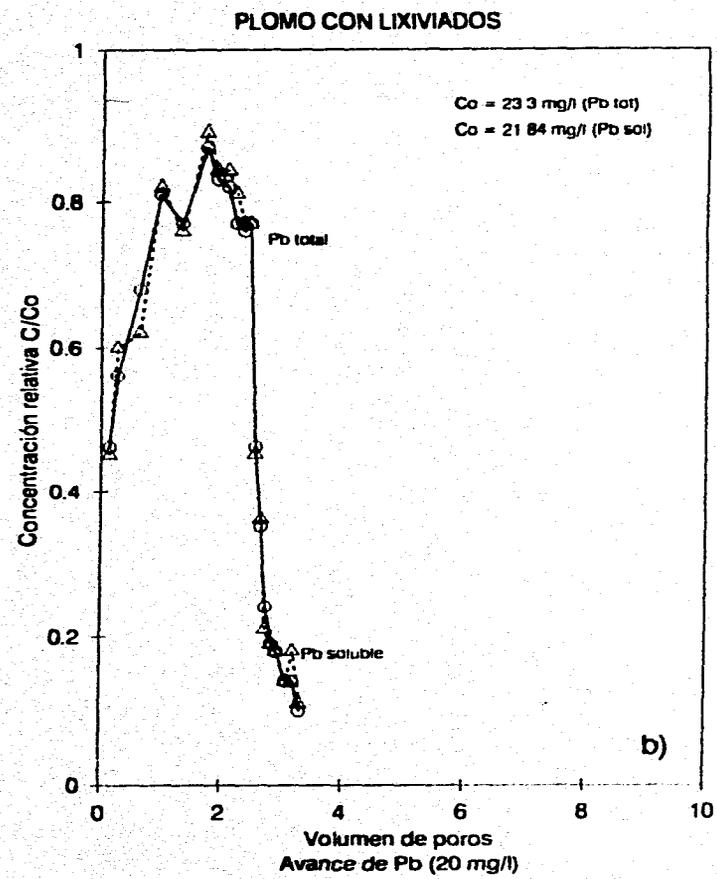
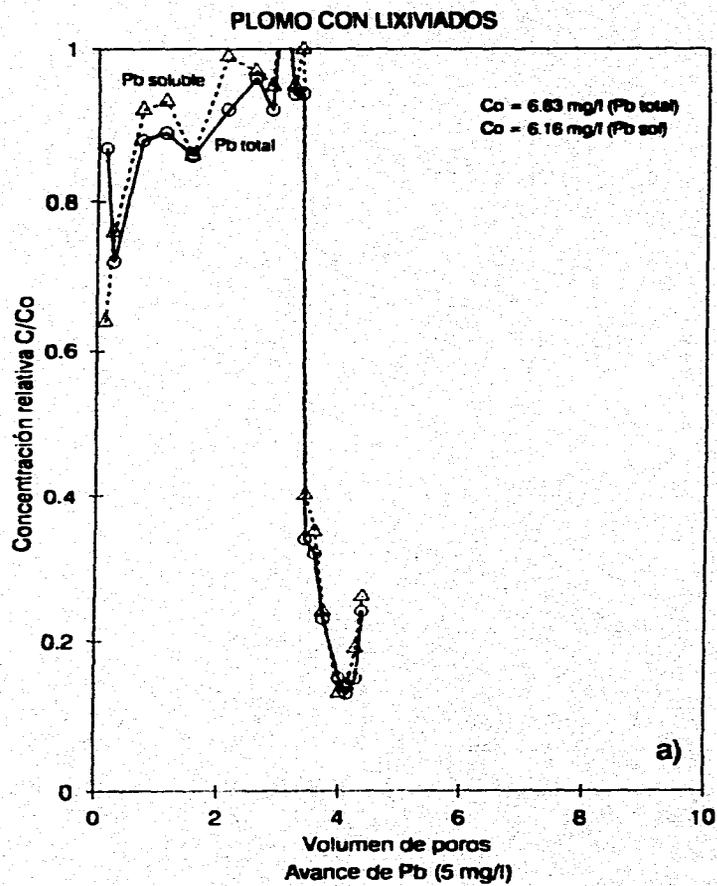


Figura 13. Curvas de avance de Plomo en Presencia de Lixiviados.
a) Influyente 5 mg/l. b) Influyente 20 mg/l

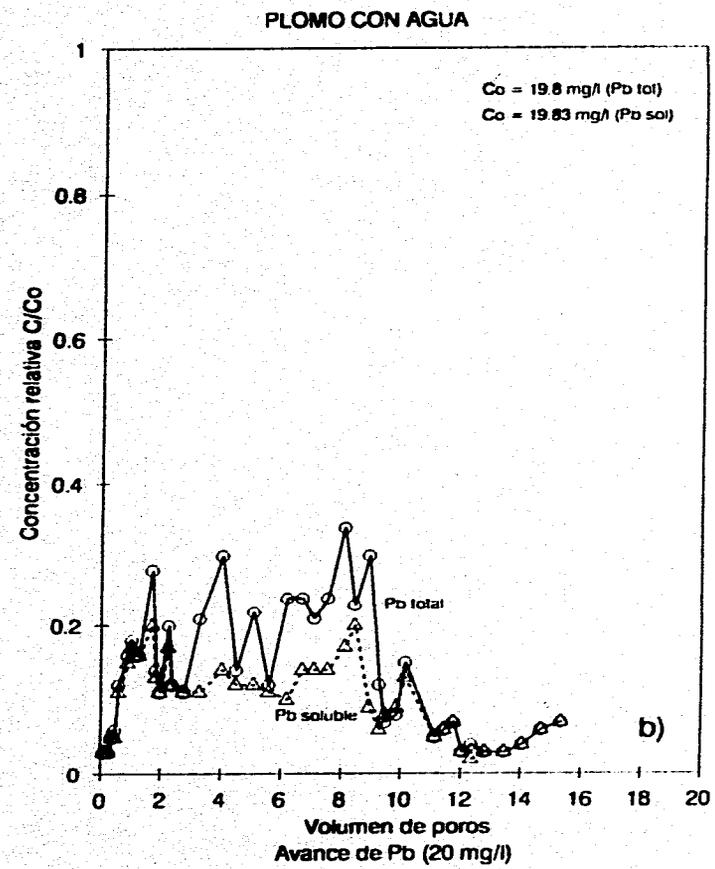
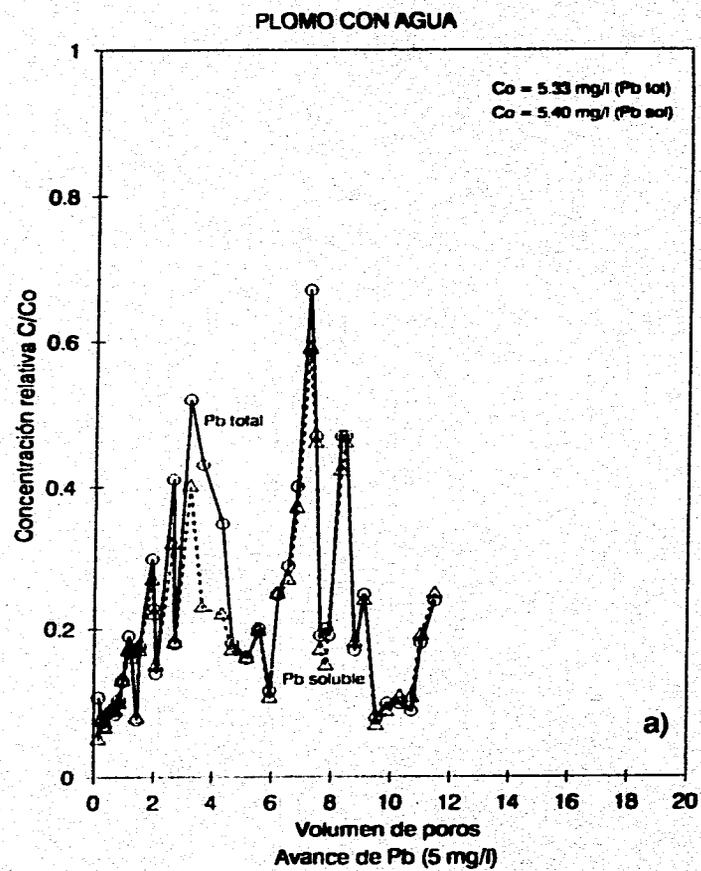


Figura 14. Curvas de avance de Pb en presencia de agua.
a) Influyente 5 mg/l. b) Influyente 20 mg/l

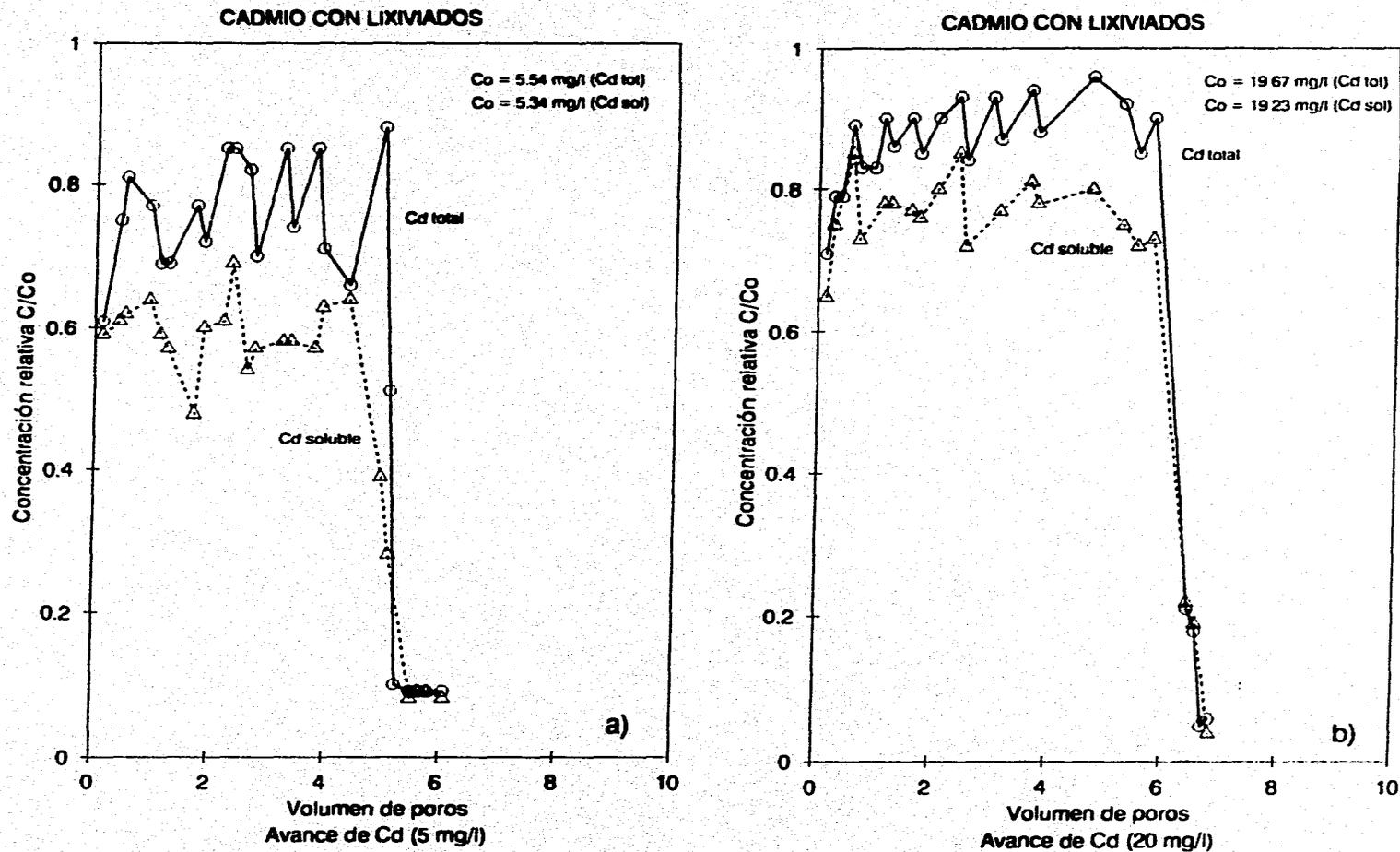


Figura 15. Curvas de avance de Cd en presencia de lixiviados.

a) Influyente 5 mg/l. b) Influyente 20 mg/l

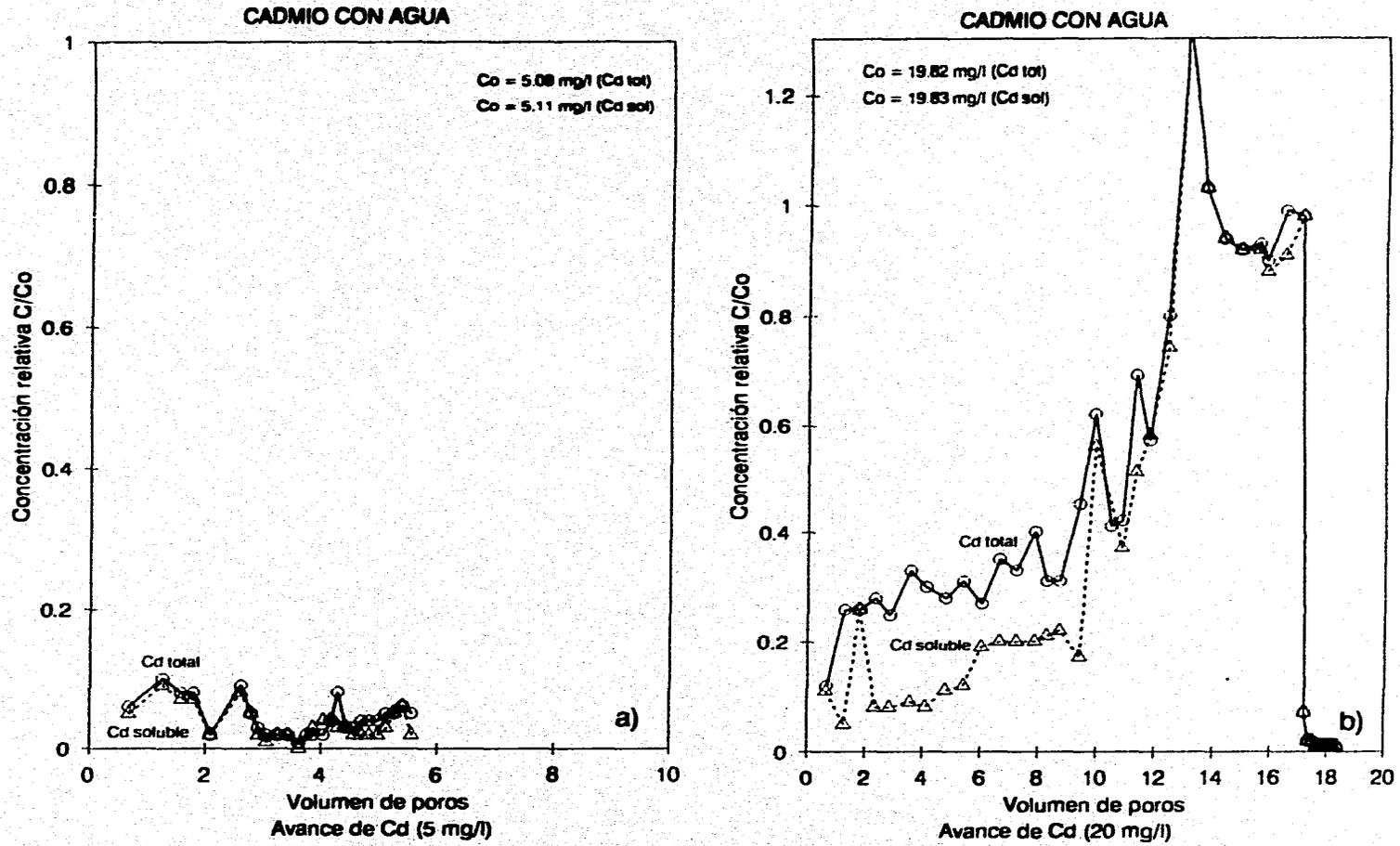


Figura 16. Curvas de avance de Cd en presencia de agua.

a) Influyente 5 mg/l. b) Influyente 20 mg/l

6.3. ESPECIACIÓN DE METALES

A continuación se presenta la distribución de las especies de Pb y Cd en porcentaje respecto a la concentración de metal total determinada por digestión del suelo con HNO₃. Por lo expresado anteriormente, sólo se presentan los resultados de las columnas con conductos verticales.

Tabla 17. Distribución de las especies de metal en el suelo de las columnas con plomo en porcentaje de metal total.

COLUMNAS CON PLOMO				
FRACCIÓN	1 (LIXIVIADOS + 5 mg/l)	2 (LIXIVIADOS + 20 mg/l)	3 (AGUA + 5 mg/l)	4 (AGUA + 20 mg/l)
Soluble en Agua	10.59	10.93	11.60	1.33
En forma intercambiable	1.085	0.17	0	0
Metal Adsorbido	4.34	1.74	2.39	0.52
Enlazado a materia orgánica	4.07	30.01	12.85	23.90
En forma de carbonato	62.77	48.27	51.88	18.26
En forma de óxidos de Fe y Mn	0	2.95	5.92	2.72
Residual (sulfuros)	34.78	22.97	32.31	5.37
TOTAL	117.63	117.04	116.95	52.10

Tabla 18. Distribución de las especies de metal en el suelo de las columnas con cadmio en porcentaje de metal total.

COLUMNAS CON CADMIO				
FRACCIÓN	5 (AGUA + 5 mg/l)	6 (AGUA + 20 mg/l)	15 (LIXIVIADOS + 5 mg/l)	16 (LIXIVIADOS + 20 mg/l)
Soluble en Agua	4.41	1.2492	8.42	1.0647
En forma intercambiable	0.284	0.0053	0	0.0319
Metal Adsorbido	0	0.0104	0	0
Enlazado a materia orgánica	2.13	42.4746	0	2.3318
En forma de carbonato	16.50	45.2031	33.69	34.5826
En forma de óxidos de Fe y Mn	5.83	4.5004	16.40	1.7994
Residual (sulfuros)	0.711	1.4531	3.99	0.5856
TOTAL	29.86	94.8961	62.50	40.3960

El plomo presenta la siguiente secuencia de especies:

Columna 1: Carbonatos > Sulfuros > Soluble > Adsorbido > Materia Orgánica > Intercambiable > Óxidos de Fe y Mn

Columna 2: Carbonatos > Materia Orgánica > Residual > Soluble > Óxidos de Fe y Mn > Adsorbido > Intercambiable

Columna 3: Carbonatos > Residual > Materia Orgánica > Soluble > Óxidos de Fe y Mn > Adsorbido > Intercambiable

Columna 4: Materia Orgánica > Carbonatos > Residual > Óxidos de Fe y Mn > Soluble > Adsorbido > Intercambiable

El cadmio presenta la siguiente secuencia de especies:

Columna 15: Carbonatos > Óxidos de Fe y Mn > Soluble > Residual > Materia Orgánica = Adsorbido = Intercambiable

Columna 16: Carbonatos > Materia Orgánica > Óxidos de Fe y Mn > Soluble > Residual > Intercambiable > Adsorbido

Columna 5: Carbonatos > Óxidos de Fe y Mn > Soluble > Materia Orgánica > Residual > Intercambiable > Adsorbido

Columna 6: Carbonatos > Materia Orgánica > Óxidos de Fe y Mn > Residual > Soluble > Adsorbido > Intercambiable

Se observa en las columnas con Pb, a excepción de la 4, que la recuperación del metal es mayor al 100%, lo cual coincide con los resultados obtenidos por Stover *et al.*, 1976, quienes siguieron la misma secuencia de extracción que en este trabajo (sólo que no determinaron metal soluble en agua), y Sposito *et al.*, 1982, quienes propusieron una secuencia un poco distinta a la usada; este comportamiento se debe probablemente, de acuerdo con Sposito *et al.*, 1982, a que el procedimiento de extracción final con HNO₃ para obtener la fracción residual (sulfuros), es más efectivo que la digestión con HNO₃ para obtener la concentración de metal total debido al preacondicionamiento del suelo con las extracciones previas a la residual.

La recuperación del cadmio es inferior al 100% en todos los casos, lo cual también coincide con lo obtenido por Stover *et al.*, 1976, sólo que para estos autores el menor porcentaje de recuperación fue del 62.2 % y el máximo fue del 94.3 %, y en este trabajo se obtuvieron valores entre el 29.86 y el 94.89%; sin embargo, no ofrecen explicación a este comportamiento, pero tal parece que el proceso de extracción es correcto en cuanto a la distribución de las especies, puesto que la investigación de estos autores se refiere precisamente a la evaluación de diferentes sustancias extractoras y secuencias de extracción, por lo que se consideran correctas las distribuciones de las especies obtenidas en cada caso.

El Pb se encuentra principalmente en forma de carbonatos. Puede observarse que en tres de los cuatro suelos estudiados, cerca del 50% del metal se encuentra en esta forma. En la columna 4, la principal especie es Pb enlazado a materia orgánica, pero sólo representa el 24% del total, y en esta columna el porcentaje de recuperación es de apenas el 52.10 %, lo cual puede indicar que hubo algún problema en las extracciones del suelo de esta columna, sobre todo en el caso de la extracción con Na₂EDTA para la solubilización de carbonatos, pues en todas las demás columnas, incluyendo las de cadmio, la principal especie recuperada fue ésta; por otra parte, en esta columna, el COT no es mayor que en el resto de ellas, por lo que no se justifica que la mayor parte del cadmio se encuentre en esta forma. Las otras especies predominantes son el PbS₂, el plomo enlazado a materia orgánica y el plomo soluble en agua. Sin considerar la columna 4 (donde en general la recuperación fue poca), un promedio del 30.02 % del Pb se encuentra como sulfuro, el 15.64 % (promedio) se encuentra enlazado a materia orgánica y el

11.04 % (promedio) se encuentra como Pb soluble en agua.

Los valores de las fracciones de Pb como carbonatos, sulfuro y soluble en agua que dan origen a los promedios presentados, son muy parecidos entre sí (tienen desviaciones estándar de 7.55, 6.23 y 0.51, respectivamente), cosa que no sucede con la fracción de Pb enlazada a materia orgánica, la cual presenta una desviación estándar de 13.20. Al parecer, existe algún tipo de interferencia en esta determinación, por lo que deben tomarse estos valores con reserva. El plomo ocluido en óxidos de Fe y Mn sólo representa menos del 6% del total, y contrario a lo que pudiera esperarse por tratarse de arcillas, las especies que corresponden a plomo adsorbido y plomo intercambiable son las menos importantes. Si se consideran las cuatro columnas (ya que la diferencia entre ellas no parece ser muy grande), se tiene que un promedio del $2.25 \% \pm 2$ del Pb se encuentra adsorbido; la gran variación entre los datos puede deberse a que las concentraciones de metal estuvieron muy cercanas al límite de detección del espectrofotómetro de absorción atómica, por lo que las lecturas pudieron ser erráticas. Respecto al metal intercambiable, en las columnas 3 y 4 esta fracción no se detectó y en las columnas 1 y 2, representó menos del 2 % del total de plomo, podría concluirse que la presencia de lixiviados favorece la retención de Pb intercambiable, pero esta especie de plomo no es importante. En cuanto a las otra especies no parece haber diferencia en su distribución en el suelo entre las columnas con lixiviados y en las columnas con agua.

En las columnas con cadmio la distribución de las especies varió un poco con respecto a las de plomo, aunque persiste el hecho de que la especie más importante es el carbonato (CdCO_3), pero con un porcentaje promedio menor ($32.49 \% \pm 11.8$); la variación tan alta se debió a la bajísima recuperación de Cd total que hubo en la columna 5; eliminando el valor correspondiente a esta columna, el porcentaje se eleva a 37.82 y la desviación estándar se reduce a 6.4. Las otras especies importantes son el cadmio enlazado a materia orgánica, el cadmio ocluido en óxidos de Fe y Mn ($7.13 \% \pm 6.4$), y el cadmio soluble en agua ($3.78 \% \pm 3.4$). En estas columnas todas las fracciones presentan grandes variaciones de una columna a otra, pero nuevamente la fracción enlazada a materia orgánica presenta la mayor desviación estándar. Si se consideran las cuatro columnas el valor medio es de 12.41, con una desviación de 21.88, esto es porque en la

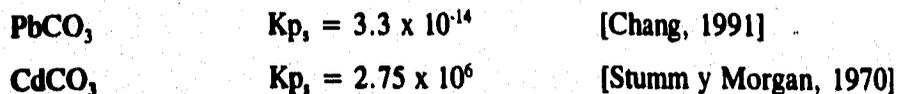
columna 15 no fue detectada esta fracción, mientras que en la columna 6 representa el 42.47 % del metal total, ocupando el segundo lugar en la distribución del metal; sin embargo, no puede decirse que esto se deba a la ausencia de lixiviados, porque en la columna 5, que al igual que la columna 6 operó con agua, esta fracción sólo representa el 2.13 %, ocupando el cuarto lugar en la distribución de las especies, y por otra parte, en la columna 16 operada con lixiviados y una concentración de 20 mg/l de Cd, el porcentaje de esta fracción es de 2.33, muy similar al de la columna 5 operada con agua y 5 mg/l de Cd. Visto esto, los resultados de esta fracción deben tomarse con reserva al igual que el de las columnas con Pb. En cuanto a las fracciones en forma de óxidos de Fe y Mn, y la soluble en agua, las variaciones también son grandes pero no de la magnitud que para el metal enlazado a materia orgánica. De manera similar que para las columnas con plomo, las fracciones intercambiable y adsorbida son las menores, como puede verse en la Tabla 18, y al contrario que en las columnas con Pb, la fracción de sulfuro, no fue muy importante, ya que tuvo un porcentaje promedio de 1.68 ± 1.6 . Como ya se dijo, la variación en los valores en todas las fracciones es muy grande y esto puede deberse, para el caso de las fracciones de metal intercambiable, metal adsorbido y metal en forma de sulfuro, a que las concentraciones estuvieron cerca del límite de detección del espectrofotómetro.

Lo que puede concluirse de los resultados de las columnas es que en el suelo de Bordo Poniente, el metal es retenido principalmente por precipitación en forma de carbonato, y esto pudo corroborarse al aplicar los diagramas Eh-pH (Figuras 17 y 18) [Brookins, 1988] a cada uno de los suelos de las columnas con los datos de potencial redox y pH que aparecen en la Tabla 10. Esto puede deberse, para el caso de las columnas con lixiviados, a que el metal (Pb o Cd) al entrar en contacto con esta matriz se precipita en esta forma, lo cual pudo comprobarse al aplicar los diagramas Eh-pH a los lixiviados, como se muestra a continuación.

Se tiene para los lixiviados un potencial redox de -0.168 a -0.173 V y un pH de 8.9 a 9.5. De acuerdo con los diagramas Eh-pH para el Pb y para el Cd a 25 °C y 1 bar de presión (Figuras 17 y 18), ambos metales bajo estas condiciones se encuentran en forma de carbonato. Cabe mencionar que estos datos deben tomarse con reserva puesto que los lixiviados no se encuentran en las condiciones ideales bajo las cuales se elaboraron estos diagramas.

Para corroborar este dato se calculó el producto de solubilidad (K) para ambos carbonatos, y se compararon los valores obtenidos con las constantes de solubilidad K_p :

Las constantes de solubilidad K_p , de estos carbonatos son:



Estos valores también deben tomarse con reserva porque los K_p no son valores estándar, sino que cada autor propone un K_p , de acuerdo con las condiciones que estableció en su experimento, y pueden variar en varios órdenes de magnitud de un autor a otro [Stumm y Morgan, 1970].

La reacción para el Pb es la siguiente:



Donde el producto de solubilidad K está dada por: $K = [\text{Pb}^{+2}][\text{CO}_3^{-}]$

La concentración molar promedio del influente de 20 mg/l es: 1.1246×10^{-4} M, que corresponde a una concentración de 23.3 mg/l.

La concentración molar promedio del influente de 5 mg/l es: 3.2965×10^{-5} M, que corresponde a una concentración de 6.83 mg/l.

Puesto que la relación entre el Pb^{+2} y el CO_3^{-} es 1 a 1, entonces los productos de solubilidad son:

Para la solución de 20 mg/l:

$$\begin{aligned} K &= [\text{Pb}^{+2}][\text{CO}_3^{-}] \\ &= (1.1246 \times 10^{-4})^2 \\ &= 1.2647 \times 10^{-8} \end{aligned}$$

$$\therefore K > K_p$$

Para la solución de 5 mg/l:

$$\begin{aligned} K &= [\text{Pb}^{+2}][\text{CO}_3^{-}] \\ &= (3.2965 \times 10^{-5})^2 \\ &= 1.0867 \times 10^{-9} \end{aligned}$$

$$\therefore K > K_p$$

Por lo tanto, en ambos casos, el PbCO_3 efectivamente se precipita.

La reacción para el Cd es la siguiente:



Donde el producto de solubilidad K está dada por: $K = [\text{Cd}^{+2}][\text{CO}_3^{-}]$

La concentración molar promedio del influente de 20 mg/l es: 1.75×10^{-4} M, que corresponde a una concentración de 19.67 mg/l.

La concentración molar promedio del influente de 5 mg/l es: 4.9288×10^{-5} M, que corresponde a una concentración de 5.54 mg/l.

Puesto que la relación entre el Cd^{+2} y el CO_3^{-} es 1 a 1, entonces los productos de solubilidad son:

Para la solución de 20 mg/l:

$$\begin{aligned} K &= [\text{Cd}^{+2}][\text{CO}_3^{-}] \\ &= (1.75 \times 10^{-4})^2 \\ &= 3.0625 \times 10^{-8} \end{aligned}$$

$$\therefore K < K_p$$

Para la solución de 5 mg/l:

$$\begin{aligned} K &= [\text{Cd}^{+2}][\text{CO}_3^{-}] \\ &= (4.9288 \times 10^{-5})^2 \\ &= 2.4293 \times 10^{-9} \end{aligned}$$

$$\therefore K < K_p$$

Por lo tanto, en ambos casos no se lleva a cabo la precipitación del Cd^{+2} como carbonato.

Para el caso del Pb el resultado fue positivo, la precipitación del plomo como carbonato de plomo sí procede, y para el caso del cadmio el resultado indicó que las concentraciones de Cd^{+2} y CO_3^{-} no propician la formación del carbonato de cadmio y, por lo tanto, no se da la precipitación. Es posible que esta sea la causa de que la fracción de CdCO_3 sea menor que para el plomo. Sin embargo, como ya se explicó, las constantes K_p , no deben considerarse como absolutas, puesto que varían los valores según las condiciones bajo las cuales fueron

determinadas, entonces es posible que la K_p , del cadmio usada en este trabajo no sea la adecuada para las condiciones del lixiviado, y efectivamente se dé la formación del carbonato de cadmio. Cabe mencionar que, además, la formación de estos carbonatos se realiza siempre y cuando la cinética de las reacciones lo permita, y se supone que así sucede.

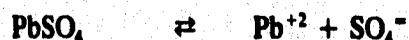
Para las columnas operadas con agua se tiene en las soluciones influentes un potencial redox de 0.409 a 0.483 V y un pH de 2.3 a 2.8. De acuerdo con los diagramas Eh-pH para el Pb y para el Cd a 25 °C y 1 bar de presión (Figuras 17 y 18), el Cd se encuentra en forma de Cd^{+2} y el Pb en forma de $PbSO_4$.

Se verificó el producto de solubilidad (K) para el sulfato de plomo y se compararon los valores obtenidos con las constantes de solubilidad K_p , para ver si esto era posible con las concentraciones de Pb que se manejaron:

Las constantes de solubilidad K_p , del sulfato de plomo es:



La reacción para el Pb es la siguiente:



Donde el producto de solubilidad K está dada por: $K = [Pb^{+2}][SO_4^{-}]$

La concentración molar promedio del influente de 20 mg/l es: 9.57×10^{-5} M, que corresponde a una concentración de 19.83 mg/l.

La concentración molar promedio del influente de 5 mg/l es: 2.606×10^{-5} M, que corresponde a una concentración de 5.4 mg/l.

Puesto que la relación entre el Pb^{+2} y el SO_4^{-} es 1 a 1, entonces el producto de solubilidad es:

Para la solución de 20 mg/l:

Para la solución de 5 mg/l:

$$\begin{aligned}
 K &= [\text{Pb}^{+2}][\text{SO}_4^{-2}] \\
 &= (9.57 \times 10^{-5})^2 \\
 &= 9.15 \times 10^{-9} \\
 \therefore K &< K_{p_s}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 K &= [\text{Pb}^{+2}][\text{SO}_4^{-2}] \\
 &= (2.606 \times 10^{-5})^2 \\
 &= 6.79 \times 10^{-10} \\
 \therefore K &< K_{p_s}
 \end{aligned}$$

Por lo tanto, en ambos casos, el Pb permanece en forma soluble.

De los resultados obtenidos se tiene que tanto el Pb como el Cd en las soluciones influentes están en forma soluble, por lo que podría esperarse que la migración fuera mayor en estas columnas; sin embargo, como puede verse en las curvas de avance, esto no sucede, a excepción de la columna 6 (concentración de 20 mg/l de Cd) que presentó variaciones en el pH del efluente. Esta mayor retención de los metales en estas columnas pudo deberse a que el metal soluble al entrar en contacto con el suelo se enlazó principalmente al carbonato presente en él, en el caso de las columnas 4, 5 y 6, y con la materia húmica en el caso de la columna 3, pues así lo indican las especies obtenidas en los suelos.

Por otra parte, como ya se vió en la sección 6.1, la migración de ambos metales es mayor en presencia de lixiviados que en presencia de agua, entonces se supone que esto se debe a que estos metales forman complejos orgánicos e inorgánicos con la fracción húmica y los cloruros de los lixiviados, respectivamente, es decir, que los metales presentan preferencia por estos compuestos y la parte de ellos que no logra acomplejarse es la que se precipita principalmente en forma de carbonatos.

En cuanto al Pb se concluye que las otras tres principales formas en que se retiene en el suelo de Bordo Poniente es como PbS_2 , enlazado a materia orgánica y soluble en agua. De estas formas la que podría representar el mayor peligro para el ambiente es la forma soluble, ya que es la que puede migrar fácilmente junto con el agua de lluvia. El porcentaje promedio de esta fracción es un poco superior al 10 %, lo cual puede representar una cantidad importante de metal si se presentara una contaminación antropogénica grande.

Respecto al cadmio, las otras fracciones importantes del metal son enlazado a materia orgánica, ocluido en óxidos de Fe y Mn, y soluble en agua. Para este metal, la fracción soluble en agua es menor al 4 % en promedio, lo cual no es muy importante pero de igual forma puede contribuir a la contaminación del sitio.

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

- a) Los lixiviados tienen una influencia importante en la migración de Pb y Cd ya que en presencia de ellos el avance de estos metales es superior al 70 %, mientras que en presencia de agua es inferior al 60%.
- b) La migración de Pb y Cd se dio a través de los conductos verticales de las columnas de suelo. Esto se comprobó porque el volumen de solución que pasó a través de las columnas sin conductos fue muy pequeño (0.27 volúmenes de poro, como máximo).
- c) El comportamiento de los metales Pb y Cd en las columnas de suelo está regido por la complejación con ligandos orgánicos y/o inorgánicos como las sustancias húmicas y los cloruros (esto es de acuerdo con la literatura), y la precipitación en forma de carbonatos (la fracción de los metales que no logra acomplejarse, se precipita).
- d) Otras especies importantes de plomo en las columnas de suelo fueron el PbS_2 , Pb enlazado a materia orgánica y soluble en agua. De estas formas la que podría representar el mayor peligro para el ambiente es la forma soluble, ya que es la que puede migrar fácilmente junto con el agua de lluvia. El porcentaje promedio de esta fracción es un poco superior al 10 %, lo cual puede representar una cantidad importante de metal si se presentara una contaminación antropogénica grande.
- e) Otras especies importantes de cadmio en las columnas de suelo son Cd enlazado a materia orgánica, Cd ocluido en óxidos de Fe y Mn, y Cd soluble en agua. Para este metal, la fracción soluble en agua es menor al 4 % en promedio.

RECOMENDACIONES

1. Sería importante establecer las condiciones de pH para la solubilización del Pb y el Cd retenidos en los sedimentos lacustres de la zona del exlago de Texcoco, ya que no obstante que los lixiviados propician la migración de estos metales, de acuerdo con los resultados obtenidos en las curvas de avance, aún permanece un porcentaje de ellos en los sedimentos. La solubilización de estos metales incrementaría la contaminación en el acuífero.
2. Sería conveniente realizar un experimento similar al presentado en este trabajo, pero empleando material proveniente de las fracturas del sitio para empacar los conductos verticales en lugar de arena sílica, pues así se tendrían condiciones que se aproximen más a las condiciones reales de campo.
3. En cuanto a las técnicas de digestión de lixiviados y de suelos se recomienda emplear la digestión ácida por medio de horno de microondas, pues requiere de mucho menos tiempo y reactivos que las técnicas de digestión en plancha de calentamiento, además de que la pérdida de metales por volatilización es mínima. Si no se cuenta con un aparato de este tipo y tiene que emplearse la digestión en plancha, se recomienda para el caso de los lixiviados la técnica de HNO₃-HCl para aguas residuales de los Métodos Normalizados descrita en este trabajo, con una alícuota de digestión no menor de 20 ml (en caso de que se cuente con poca muestra). Para el caso de los suelos, se recomienda el método 3050 de la U.S.EPA ya que, dentro del contexto de las técnicas de digestión en sistemas abiertos, es de fácil aplicación.

BIBLIOGRAFÍA CITADA

Allen, H E, Perdue, E M y Brown, D S (1993), *Metals in groudwater*, Lewis Publishers, Estados Unidos de América, 141-151.

APHA (1980), *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 15a ed, Estados Unidos de América, 141-145.

APHA (1992), *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 18a ed, Estados Unidos de América, 3-4 - 3-7.

Baldi, M, Negri, M C y Capodoglio, A G (1990), "Chemical speciation of heavy metals in soils following land application of conditioned biological sludges and raw pig manure", en Patterson, J W y Passino, R (ed), *Metals speciation, separation and recovery. Vol. II.*, Lewis Publishers, Estados Unidos de América.

Bolt, G H, y Bruggenwert, M G M (1976), *Soil chemistry. A. Basic elements*, Elsevier Scientific Publishing Company, Estados Unidos de América, 4, 5 y 44.

Bouchard, D C, Wood, A L, Campbell, M L, Nkedi-Kizza, P y Rao, P S C (1988), "Sorption non equilibrium during solute transport", *Journal of Contaminant Hydrology*, vol 2, 209-223.

Brookins, D G (1988), *Eh-pH diagrams for geochemistry*, Springer Verlag, Estados Unidos de América, 43 y 57.

Buchter, B, Davidoff, B, Amacher, M C, Hinz, C, Iskandar, I K y Selim, H M (1989), "Correlation of freundlich Kd and n retention parameters with soils and elements", *Soil Science*, vol 148, No 5, 370-379.

Canter, L W, Knox, R C y Fairchild, D M (1987). *Groundwater quality protection*, Lewis Publishers, Estados Unidos de América, 6, 22, 23 y 90.

CEM, (1995), *Microwave sample preparation workshop*, Estados Unidos de América.

Chang, A C, Page, A L, Warneke, J E, y Grgurevic, E (1984), "Sequential extraction of soil heavy metals following a sludge application", *Journal of Environmental Quality*, vol 13, No 1, 33-38.

Chang, R (1991), *Chemistry. 4th edition*, McGraw-Hill, U.S.A., 721.

Charbeneau, R J, Bedient, P B y Loehr, R C (1992), "Groundwater remediation", *Water quality management library*, vol 8, Technomic Publishing Company, Estados Unidos de América, 3.

Christensen, T H (1989), "Cadmium soil sorption at low concentrations. VII: Effect of stable solid waste leachate complexes", *Water, Air and Soil Pollution*, vol 44, No 1-2, 43-56.

Christian, G D (1981), *Química analítica*, Limusa, México.

Crittenden, J C, Hutzler, N J, Geyer, D G, Oravitz, J L y Friedman, G (1986), "Transport of organic compounds with saturated groundwater flow: model development and parameter sensitivity", *Water Resources Research*, vol 22, No 3, 271-284.

De Smedt, F y Wierenga, P J (1984), "Solute transfer columns of glass beads", *Water Resources Research*, vol 20, 225-231.

DGRS, DDF (1993), "Información proporcionada por la Dirección General de Residuos Sólidos del Departamento del Distrito Federal".

Diario Oficial de la Federación (1989), *Criterios ecológicos de la calidad del agua*, Diario Oficial de la Federación del 13 de diciembre de 1989, México.

Dudley, L M, Mc Lean, J E, Furst, T H y Jurinak, J J (1991), "Sorption of cadmium and copper from an acid mine waste extract by two calcareous soils: column studies", *Soil Science*, vol 151, No 2, 121-135.

Freeze, R A y Cherry, J A (1979), *Groundwater*, Prentice Hall, Estados Unidos de América, 388-391.

Frick, W y Thomas, F P S, (1990), *Environmental regulatory glossary*, Government Institutes Inc, Estados Unidos de América.

Garzón, G (1986), "Fundamentos de Química General. Manual de laboratorio", *Serie de Compendios Schaum*, McGraw-Hill, 2a ed, México, 285.

Gillham, R W, Robin, M J L y Ptacek, C J (1990), "A device for *in situ* determination of geochemical transport parameters 1. Retardation", *Ground Water*, vol 28, No 5, 666-672.

Glysson, E A, Packard J A y Barnes, C H (1972), *The problem of solid waste disposal*, College of Engineering, The University of Michigan, Ann Arbor, Estados Unidos de América, 34.

Hall Jr, R M, Schwartz, R E, Brysson, N S, Davis Jr, R C y Donohue, B G (1991), *RCRA hazardous waste handbook*, Government Institutes Inc, 9a ed, Maryland, Estados Unidos de América, 11-1 y 11-2.

Herrera, I, Martínez, R y Hernández, G (1989), "Contribución para la administración científica del agua subterránea de la cuenca de México", *Geofísica Internacional*, vol 28, No 2, 297-334.

Hewitt, A D y Reynolds, C M (1990), "Dissolution of metals from soils and sediments with a microwave - nitric acid digestion technique", *Atomic Spectroscopy*, vol 11, No 5, 187-192.

Hickey, M G y Kittrick, J A (1984), "Chemical partitioning of cadmium, copper, nickel and zinc in soils and sediments containing heavy metals", *Journal of Environmental Quality*, vol 13, No 3, 372-376.

Hutzler, N J, Crittenden, J C y Gierke, J S (1986), "Transport of organic compounds with saturated groundwater flow: experimental results", *Water Resources Research*, vol 22, No 3, 285-295.

Iturbe, R (1992), "Transporte de compuestos orgánicos en columnas experimentales", *Memorias del VIII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental A C*, Cocoyoc, Morelos, México.

Iturbe, R, Silva, A E y Chávez, 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, Universidad Nacional Autónoma de México, 48-50.

Jackson, K W, Eastwood, I W y Wild, M S (1987), "Stratified sampling protocol for monitoring trace metal concentrations in soil", *Soil Science*, vol 143, No 6, 436-443.

Jury, W A, Elabd, H y Resketo, M (1986), "Field study of napropamide movement through unsaturated soil", *Water Resources Research*, vol 22, No 5, 749-755.

Kabata, A y Pendias, H (1992), *Trace elements in soils and plants*, CRC Press, 2a ed, Estados Unidos de América, 42.

Knox, R C, Sabatini, D A y Canter, L W (1993), *Subsurface transport and fate processes*, Lewis Publishers, Estados Unidos de América, 9, 19, 20 y 112.

Kuhn, I P, Colberg, P J, Schnoor, J L, Wanner, O, Zehnder, A J B y Schwarzenbach, P (1985), " Microbial transformations of substituted benzenes during infiltration of river water to groundwater: laboratory column studies", *Environmental Science and Technology*, vol 19, No 10, 961-967.

Kuo, S, Heilman, P E y Baker, A S (1983), "Distribution and forms of copper, zinc, cadmium, iron and manganese in soils near a copper smelter", *Soil Science*, vol 135, No 2, 101-109.

Lanzarone, N A y McCarty, P L (1990), "Column studies on methanotrophic degradation of trichloroethene and 1-2 dichloroethane", *Ground Water*, vol 28, No 6, 910-919.

Leithe, W (1980), *La Química y la protección del medio ambiente*, Paraninfo, España, 13.

Lester, J N (1987), *Heavy metals in wastewater and sludge treatment processes. Volume I: sources, analysis, and legislation*, CRC Press Inc, Estados Unidos de América, 2, 3, 9 y 11.

McCaulou, D R, Bales, R C y McCarty, J F (1994), "Use of short -pulse experiments to study bacteria transport through porous media", *Journal of Contaminant Hydrology*, vol 1, 1-14.

McLaren, R G y Crawford, P V (1973), "Studies of soil copper I. The fractionation of copper in soils", *Journal of Soil Science*, vol 24, 172.

Newman, M E, Elzerman, A W y Looney, B B (1993), "Facilitated transport of selected metals in aquifer material packed columns", *Journal of Contaminant Hydrology*, No 14, 233-246.

Nielsen, D R, van Genuchten, M Th y Biggar, J W (1986), "Water flow and solute transport processes in the unsaturated zone", *Water Resources Research*, vol 22, No 9, 895-1085.

Ortega, E (1981), *Química de suelos*, Universidad Autónoma de Chapingo, México, 265-266.

Parker, J C (1984), "Analysis of solute transport in column tracer studies", *Soil Science Society of America Journal*, vol 48, 719-724.

Perkin Elmer (1982), *Analytical methods for atomic absorption spectrophotometry*, Norwalk, Connecticut, Estados Unidos de América.

Pettyjohn, W A (1979), "Groundwater pollution - an imminent disaster", *Ground Water*, vol 17, No 1.

Pye, V I y Kelly, J (1984), "The extent of Groundwater contamination in the United States", *Groundwater contamination*, National Academy Press, Washington DC.

Rail, C D (1989), *Groundwater contamination. Sources, control and preventive measures*, Technomic Publishing Co, Estados Unidos de América, 31-33.

Roberts, P V, Goltz M N, Summers, R S, Crittenden, J C y Nkedi-Kizza, P (1987), "The influence of mass transfer on solute transport in column experiments with an aggregated soil", *Journal of Contaminant Hydrology*, vol 1, 375-393.

Sánchez, J (1993), "Importancia del relleno sanitario en los sistemas de aseo urbano", *Notas de la Asociación Mexicana para el Control de los Residuos Sólidos y Peligrosos, A. C.*, t I, vol 3.

Sánchez, J (1993a), "Apuntes de clase", *Temas especiales de Ingeniería Ambiental: Disposición de residuos sólidos*, DEPFI-UNAM.

Silva, A E, Ramírez A, Fernández, I G y Hernández L (1992), *Disposición y precipitación química de metales en suelo y en aguas subterráneas*, Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México.

Snoeyink, V L y Jenkins, D (1990), *Química del agua*, Limusa, México, 225-230.

Smith, M S, Thomas, G W, White, R E y Ritonga, D (1985), "Transport of *Escherichia coli* through intact and disturbed soil columns", *Journal of Environmental Quality*, vol 14, No 1, 87-90.

Smith, W N, Prasher, S O, Khan, S V y Barthakur, N N (1992), "Leaching of ¹⁴C-labelled atrazine in long, intact soil columns", *Am Soc Agric Eng*, vol 35, No 4.

Southworth, G L, Watson, K W y Keller, J L (1987), "Comparisons of models that describe the transport of organic compounds in macroporous soil", *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol 6, 251-257.

Sposito, G, Lund, L J y Chang, A C (1982), "Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases", *Soil Science Society of America Journal*, vol 46, 260-270.

Stover, R C, Sommers, L E y Silveira, D J (1976), "Evaluation of metals in wastewater sludge", *Journal of Water Pollution Control Federation*, vol 48, No 9, 2165.

Stumm, W y Morgan, J J (1970), *Aquatic chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*, Wiley Interscience, Estados Unidos de América, 168.

Summers, D B (1983), *Manual de química. Tablas, constantes, fórmulas e información general*, Grupo editorial interamericana, México, 17-18.

Tchobanoglous, G, Theisen, H y Vigil, S (1992), *Integrated solid waste management. Engineering principles and management issues*, McGraw-Hill, 362-376, 382, 396, 403 y 417-420.

Tessler, A, Campbell, P G C y Bisson, M (1979), "Secuential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals", *Analytical Chemistry*, vol 51, No 7.

U.S.EPA (United States Environmental Protection Agency), Office of Research and Development Center for Environmental Research Information (1992), *Groundwater handbook*, vol 2, 2a ed, Government Institutes Inc, Estados Unidos de América, 52, 53 y 94.

Van Genuchten, M Th y Wierenga, P J (1976), "Mass transfer studies in sorbing porous media I. Analytical solutions", *Soil Science Society of America Journal*, vol 40, No 4, 473-480.

Volesky, B (1990), *Biosorption of heavy metals*, CRC Press, Estados Unidos de América, 9-11 y 13-14.

Water Technology. Directory Issue (1996), *Treating EPA regulated water contaminants*, 231-233.

Zhu, B y Alva, A K (1993), "Trace metal and cation transport in a sandy soil with various amendments", *Soil Science Society of America Journal*, vol 57, No 3, 723-727.