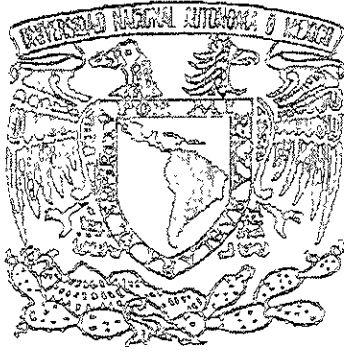


00579



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL
DE LA MIGRACIÓN DE ARSÉNICO A
TRAVÉS DE SUELOS ARCILLOSOS

T E S I S

Para obtener el grado de:
MAESTRA EN INGENIERÍA QUÍMICA
(PROCESOS)

PRESENTA:

I. Q. Sara Galván Lañado

México, D.F.

2000



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE QUÍMICA

JURADO ASIGNADO

Presidente:	Dr. Modesto Javier Cruz Gómez
Primer Vocal:	Dra. Susana Savai Bohorquez
Secretario:	M. C. Javier Audry Sánchez
Primer Suplente:	Dr. Rafael Herrera Nájera
Segundo Suplente:	Dr. Sergio Trejo Martínez

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

- Coordinación de Mecánica, Fluidos y Térmica
Instituto de ingeniería, UNAM

CON APOYO DE:

- Laboratorio de Análisis Físicos-Químicos del Ambiente (LAFQA)
Instituto de Geografía, UNAM
Dirigido: M.C. Margarita E. Gutiérrez Ruiz
- Laboratorio de Absorción Atómica
Departamento de Química Analítica
Facultad de Química, UNAM
Dirigido: Dra. Liliana Saldivar Osorio
- Programa de Ingeniería Química Ambiental y Química Ambiental (PIQAYQA)
Complejo Edificio "E", Facultad de Química, UNAM
Dirigido: Dra.-Ing. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa

ASESOR: M.I. Felipe Muñoz Gutiérrez

SUSTENTANTE: I.Q. Sara Gaiván Lañado

DEDICATORIAS

Con un profundo agradecimiento a Dios, por toda la ayuda que día con día me proporciona y que gracias a ella hoy puedo alcanzar este logro y sentirme una mujer completamente feliz y satisfecha con la vida.

A mis padres Mario y Tony, gracias por el gran amor y apoyo que siempre me han brindado, gracias a sus grandes esfuerzos hoy tengo la oportunidad de dar un paso más en mi carrera profesional, sentir una gran alegría y satisfacción personal e introducir un éxito más en nuestra familia, este logro también es de ustedes. Muchas gracias por todo.

Dedico este trabajo a mi hermano David, que Dios siempre te bendiga y que al decidir hacer tu vida, logres alcanzar la felicidad y los sueños que siempre hayas deseado.

A mis hermanos Isaac y Teresita, por la ayuda proporcionada para la realización de este trabajo, siempre luchen en la vida por sus más grandes anhelos, con fe, positivismo, esfuerzo y ayuda de Dios, todo se puede lograr. Gracias por la alegría y diversión que siempre me inyectan.

A Alex, por la paciencia tenida para que yo pudiera realizar este trabajo y el amor que me tienes, gracias por tu preocupación de que cada día yo me sienta feliz y siempre tengas un detalle para mí, eres un regalo de Dios y realmente te amo mucho.

A mis compañeras de grupo, por toda la motivación, impulso y esperanza que siempre me han brindado, gracias a ustedes tuve la fortaleza y la paciencia suficiente para alcanzar este logro y siempre inyectarme las ganas para superarme cada día y adquirir lo mejor de la vida. Un agradecimiento muy especial a Ana, Ma. Elena, Evelyn, Pili y Paty Pulido, por haber estado siempre conmigo y a la Dra. Karla Rock, por la orientación brindada.

A Aima, por los momentos tristes y alegres que hemos compartido y que el día de hoy nos une un lazo muy especial, te deseo lo mejor de la vida y que tu también alcances todos los sueños académicos, profesionales y personales que tanto anhelas, con el espíritu de superación e ingenio que tienes yo sé que lo puedes lograr y un agradecimiento especial a Alberto por tus conocimientos de inglés y computación que me permitieron contactar a la gente de Estados Unidos que me ayudó en la realización de mi tesis. Mucha gracias a los dos, hacen una muy bonita pareja.

A mis super amigas y amigos, Larisa, Miriam, Mónica, Fernanda, Paty Pérez, Conchita, Martha, Vivian, Araceli, Paty Oviedo, Lif, Carlos y Mauricio, porque a pesar del transcurso del tiempo, nuestra amistad se sigue conservando y gracias por compartir éste gran momento de mi vida conmigo. Los quiero mucho y siempre contarán conmigo.

A mi tía Sara, por el amor e interés que a mí y a mi familia siempre nos ha brindado.

A todos mis seres queridos, que Dios siempre los bendiga.

AGRADECIMIENTOS

Al Profesor Felipe Muñoz, por su gran amistad, consejos y sabiduría que siempre me ha regalado, gracias por su propuesta de que hiciera la maestría, de que haya aceptado ser mi asesor y ayudado en la obtención de la beca, así como al apoyo brindado para la participación y asistencia a los Congresos que realizamos, sin su motivación, ánimo y apoyo no lo hubiera logrado. Gracias por haberme permitido trabajar con usted, realmente aprendí mucho y por su preocupación de que en todos los aspectos de mi vida siempre me encuentre bien.

Un agradecimiento muy especial al Instituto de Ingeniería, por todas las facilidades prestadas para la realización de esta tesis y a todo el personal de la Institución que colaboró y me apoyó con la elaboración de este trabajo.

A las Profesoras M.C. Margarita E. Gutiérrez Ruiz, Dra. Lilliana Saidívar Osorio, y Dra.-Ing. María el Carmen Durán Domínguez de Bazúa, un agradecimiento especial por la orientación y asesoría dada para la realización del presente trabajo, así como el apoyo brindado en el uso de los laboratorios a su digno cargo, para el desarrollo de la parte experimental, también agradezco a todo el personal que colabora en estos tres laboratorios por su valiosa ayuda.

Agradecimientos especiales:

Al Ing. Javier Lara Arellano de la empresa Nuteck en Tehuacán, Puebla por la ayuda brindada para el establecimiento de la técnica de análisis de muestras con arsénico en el espectrofotómetro de absorción atómica.

Al M.C. Javier Audry por la orientación brindada para la resolución del modelo matemático.

Al M.I. Ricardo Pérez Camacho por el uso del laboratorio de Ingeniería Química para la trituración de los suelos.

A la Dra. Rosario Iturbe por los conocimientos proporcionados sobre el diseño de columnas y transporte de fluidos.

Al Dr. Gerardo Silva por las facilidades prestadas para la adquisición de los suelos estudiados en el presente trabajo y en su orientación sobre el diseño de columnas y pruebas de análisis de suelos.

Agradecimiento a México y a la UNAM, por darme la oportunidad de haber adquirido un desarrollo académico y ser por el día de hoy una profesionista productiva para el país.

ÍNDICE

PÁGINA

ÍNDICE DE FIGURAS	IV
ÍNDICE DE TABLAS	VI
ÍNDICE DE GRÁFICAS	IX
LISTA DE ABREVIATURAS	XII
RESUMEN	1
1. INTRODUCCIÓN	2
2. ASPECTOS FÍSICOQUÍMICOS DEL SUELO Y ARCILLAS	3
2.1. COMPOSICIÓN, REACTIVIDAD Y PROPIEDADES DEL SUELO	6
2.2. ESTRUCTURA Y CLASIFICACIÓN GENERAL DE LAS ARCILLAS	9
2.3. FENÓMENOS DE RETENCIÓN Y LIBERACIÓN DE ELEMENTOS EN EL SUELO	12
2.3.1. Adsorción	12
2.3.2. Intercambio Iónico	13
2.3.3. Oxidación – Reducción	14
2.3.4. Precipitación y Disolución	15
2.3.5. Coprecipitación	17
2.3.6. Complejación Orgánica	17
2.4. COMPORTAMIENTO GENERAL DE LA RETENCIÓN DE CATIONES Y ANIONES	18
2.4.1. Retención Catiónica	18
2.4.2. Retención Aniónica	19
3. QUÍMICA DEL ARSÉNICO	27
4. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	37
4.1. CONCEPTO DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	38
4.1.1. Isotermas de Adsorción Tipo Equilibrio	39
4.1.2. Isotermas de Adsorción Tipo Cinéticas	39
4.2. EXPERIMENTO DE ADSORCIÓN	40
4.3. CURVAS EXPERIMENTALES DE ADSORCIÓN	42
4.4. MODELOS DE ADSORCIÓN	44
4.4.1. Modelos Cinéticos	46
4.4.2. Modelos de Equilibrio de Adsorción	49
4.4.2.1. Modelo Lineal	49
4.4.2.2. Modelo de Freundlich	50
4.4.2.3. Modelo de Langmuir	51
4.4.2.4. Otros Modelos	52
4.4.3. Análisis del Ajuste de Modelos	54
4.4.3.1. Análisis Gráfico	54
4.4.3.2. Análisis de Varianza	54
4.4.3.3. Ecuaciones Finales	55

	PÁGINA
5. EXPERIMENTO DE COLUMNAS	
5.1. SELECCIÓN DEL SUELO	87
5.2. PREPARADO Y EMPAQUETADO DEL SUELO	88
5.3. INFLUENTE	89
5.4. DISEÑO DE LA COLUMNA EXPERIMENTAL	90
5.4.1. Información Bibliográfica del Diseño de Columnas	90
5.4.2. Aplicación de la Ley de Darcy	91
5.4.3. Establecimiento de Necesidades Operativas	92
5.4.4. Aplicación de los Experimentos de Permeabilidad	94
5.4.5. Desarrollo del Diseño Final de la Columna	94
5.4.6. Montaje de las Columnas	95
5.5. EFLUENTE	95
5.6. COLECCIÓN Y PROCESAMIENTO DE DATOS	95
5.6.1. Resultados al Inicio del Experimento	97
5.6.2. Colección de Datos Operativos	97
5.6.2.1. Determinación de la Concentración de Arsénico	97
5.6.2.2. Determinación de la Concentración de Nitratos	98
5.6.3. Seccionamiento de la Columna y Análisis del Contaminante	99
5.6.3.1. Obtención de los Perfiles de Profundidad	99
5.6.3.2. Determinación de Propiedades del Suelo	102
6. MODELO DE TRANSPORTE DE CONTAMINANTES	116
6.1. PREDICCIÓN DE DISTRIBUCIÓN DE CONTAMINANTES A TRAVÉS DE TÉCNICAS COLUMNA-SUELO	116
6.2. MODELO DE TRANSPORTE	118
6.3. DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO NUMÉRICO	122
6.3.1. Diferencias Finitas	122
6.3.2. Nomenclatura para una Función de dos Variables Discretas	125
6.3.3. Planteamiento de la Ecuación de Crank-Nicholson	126
6.3.4. Evaluación de Condiciones de Frontera	128
6.3.5. Programas de Computación	131
6.3.5.1. Programa "FOB1"	131
6.3.5.2. Programa "CFITM"	132
6.4. AJUSTE TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE DATOS	133
6.4.1. Curvas de Profundidad	134
6.4.2. Curvas de Efluentes	135
6.4.3. Exactitud del Método Numérico	135
7. DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	
7.1. ANÁLISIS ESPECTROFOTOMÉTRICO	169
7.2. COMPORTAMIENTO QUÍMICO DEL ARSÉNICO	169
7.3. RETENCIÓN DEL ARSÉNICO ASOCIADA CON PROPIEDADES DE LOS SUELOS	169
7.4. INSATURACIÓN DE LOS SUELOS, POSIBLE REVERSIBILIDAD	170
7.5. VALIDACIÓN DE RESULTADOS POR ANÁLISIS ESTADÍSTICO	172
7.6. RESULTADOS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	173

	PÁGINA
7.7. AJUSTE DEL MODELO MATEMÁTICO	174
7.8. EFECTOS DE LOS PARÁMETROS DEL MODELO EN EL COMPORTAMIENTO DE MIGRACIÓN	175
7.8.1. Coeficiente de Distribución (K_d)	177
7.8.2. Velocidad (v)	178
7.8.3. Coeficiente de Dispersión (D_e)	178
7.8.4. Densidad (ρ)	179
7.8.5. Contenido Volumétrico (θ)	179
7.9 ANÁLISIS DE NÚMEROS ADIMENSIONALES	179
8. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	187
9. BIBLIOGRAFÍA	191
10. APÉNDICE	196
10.1. DETERMINACIÓN ANALÍTICA DE ARSÉNICO	196
10.1.1. Optimización Analítica	196
10.1.2. Análisis de Muestras	200
10.1.2.1. Digestión de Muestras Sólidas para Extracción de Arsénico	200
10.1.2.2. Tratamiento del Extracto de Digestión o Muestras Líquidas para su Lectura en el Espectrofotómetro	200
10.1.3. Métodos de Lectura para la Determinación de Concentraciones en el Espectrofotómetro	201
10.1.3.1. Método Gráfico	201
10.1.3.2. Método de Adición de Estándares	201
10.1.3.3. Evaluación y Comparación de Métodos de Lectura	202
10.2. ANÁLISIS DE SUELOS	205
10.2.1. Pruebas de Permeabilidad	205
10.2.2. Pruebas Físicoquímicas	206
10.3. ANÁLISIS ESTADÍSTICO	209
10.3.1. Estadística Clásica: Análisis de Medidas Repetidas y Series de Datos	209
10.3.2. Regresión lineal, Correlación y Errores de Análisis Instrumental	211
10.3.2.1. Gráficas de Calibración en Análisis Instrumental	211
10.3.2.2. Recta de Regresión de Y sobre X	212
10.3.2.3. Cálculo del Coeficiente de Correlación Momento-Producto	213
10.3.2.4. Errores en la Pendiente y Ordenada en el Origen	213
10.3.2.5. Cálculo de Concentración y su Error	214
10.3.2.6. Cálculo de Concentración y su Error por el Método de Adiciones Estándar	215
10.3.2.7. Bandas de Confianza	215
10.3.3. Ajuste de Curvas	216
10.3.3.1. Programa de Computación Curve Expert (Versión 1.2)	216
10.3.3.2. Análisis de Varianza "ANOVA"	217

ÍNDICE DE FIGURAS

PÁGINA

Capítulo 2

Figura 2.1.	Clasificación de los principales compuestos que constituyen la fase sólida del suelo.	22
Figura 2.2.	Estructura general y sitios de carga superficial e intercambio típicos de una arcilla.	23
Figuras 2.3.	Estructuras químicas de algunos de los principales grupos arcillosos.	24
Figura 2.4.	Esquema de los tres principales mecanismos de adsorción de especies químicas en superficies del suelo.	25
Figura 2.5.	Diagrama pE-pH comúnmente encontrado en los suelos.	25
Figuras 2.6.	Principales tipos de reacciones de retención aniónica presentadas en suelos.	26

Capítulo 3

Figuras 3.1.	Principales transformaciones de arsénico en suelos.	34
Figuras 3.2.	Dependencia con el pH de las diferentes especies de arsénico presentes en la solución del suelo.	35
Figura 3.3.	Diagrama Eh-pH para arsénico (25°C, 1 atm., $A_{sT} = 10^{-5}$ M. $S_T = 10^{-3}$ M), principales especies presentes.	35
Figura 3.4.	Principales interacciones que presentan las diferentes especies de arsénico en suelos.	36

Capítulo 4

Figura 4.1.	Esquema de clasificación de las principales isotermas de adsorción observadas en los estudios de retención de especies químicas en suelos.	57
-------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Capítulo 5

Figura 5.1.	Diagrama de flujo del procedimiento para el estudio del transporte de un contaminante a través de un suelo por el método de columna.	106
Figura 5.2.	Prototipo de laboratorio de la columna empacada con suelo para el estudio del transporte de arsénico.	107
Figuras 5.3.	Fotografías del experimento de columnas realizado para el estudio de la migración de arsénico a través de suelos.	108

Capítulo 6

Figura 6.1.	Evaluación cualitativa de la movilidad de iones a través de diferentes tipos de suelos.	138
Figura 6.2.	Arreglo matemático para representación de variables discretas y continuas en una dimensión.	139
Figura 6.3.	Región matemática descrita por un sistema de dos variables discretas e independientes.	140
Figura 6.4.	Arreglo de puntos en variables discretas para evaluación de condiciones de frontera en un sistema de ecuaciones diferenciales parciales.	141
Figura 6.5.	Soluciones analíticas de la ecuación convección-dispersión para obtención de perfiles de profundidad.	142
Figura 6.6.	Soluciones analíticas de la ecuación convección-dispersión para cálculo de perfiles de efluentes.	143

Capítulo 7

Figure 7.1.	Gráfica adimensional del coeficiente de dispersión contra el número de Peclet .	181
-------------	---------------------------------------------------------------------------------	-----

Capítulo 10

Figura 10.1.	Efecto de la variación muestral sobre estimaciones de regresión para un conjunto fijo de X.	220
Figura 10.2.	Regresión de Y con respecto a X; fuentes de variación en Y.	220

ÍNDICE DE TABLAS

PÁGINA

Capítulo 2

TABLA 2.1. PUNTOS ISCELÉTRICOS DETERMINADOS EXPERIMENTALMENTE PARA ALGUNOS MINERALES.	8
TABLA 2.2. PROPIEDADES DE LOS PRINCIPALES GRUPOS ARCILLOSOS.	11

Capítulo 3

TABLA 3.1. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL ARSÉNICO.	28
TABLA 3.2. CONSTANTES DE EQUILIBRIO (LOG K) DE LAS PRINCIPALES REACCIONES QUÍMICAS DEL ARSÉNICO A 25°C Y 1 ATM. DE PRESIÓN.	31
TABLA 3.3. CONDICIONES QUE INFLUYEN EN LA MOVILIZACIÓN Y TRANSPORTE DE ARSÉNICO EN EL SUELO.	32

Capítulo 4

TABLA 4.1. CARACTERÍSTICAS DEL EXPERIMENTO DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.	41
TABLA 4.2. RESUMEN DE LOS PRINCIPALES MODELOS DE REACCIÓN QUE DESCRIBEN LAS REACCIONES DE RETENCIÓN Y LIBERACIÓN DE ELEMENTOS EN SUELOS.	45
TABLA 4.3. PARÁMETROS DE REACCIÓN DEL MODELO IRREVERSIBLE PARA LA RETENCIÓN DE ARSÉNICO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO.	47
TABLA 4.4. PARÁMETROS DE REACCIÓN DEL MODELO REVERSIBLE PARA LA RETENCIÓN DE ARSÉNICO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO.	48
TABLA 4.5. PARÁMETROS DE ADSORCIÓN DEL MODELO LINEAL.	50
TABLA 4.6. PARÁMETROS DE ADSORCIÓN DEL MODELO DE FREUNDLICH.	51
TABLA 4.7. PARÁMETROS DE ADSORCIÓN DEL MODELO DE LANGMUIR.	52
TABLAS 4A. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA ADSORCIÓN DE ARSÉNICO EN EL SUELO "CAFÉ OSCURO" PARA DIFERENTES TIEMPOS DE REACCIÓN.	58
TABLAS 4B. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA ADSORCIÓN DE ARSÉNICO EN EL SUELO "MEZCLA ZAMORA-ILITA" PARA DIFERENTES TIEMPOS DE REACCIÓN.	59
TABLAS 4C. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA ADSORCIÓN DE ARSÉNICO EN EL SUELO "BLANCO" PARA DIFERENTES TIEMPOS DE REACCIÓN.	60
TABLAS 4D. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA ADSORCIÓN DE ARSÉNICO EN LOS TRES SUELOS PARA MAYOR NÚMERO DE CONCENTRACIONES Y UN TIEMPO DE REACCIÓN DE 24 H.	61
TABLAS 4E. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DEL AJUSTE DE DATOS POR EL MODELO LINEAL.	62

TABLAS 4F.	ANÁLISIS ESTADÍSTICO DEL AJUSTE DE DATOS POR EL MODELO DE FREUNDLICH.	64
TABLAS 4G.	ANÁLISIS ESTADÍSTICO DEL AJUSTE DE DATOS POR EL MODELO DE LAGMUIR.	66
TABLAS 4H.	ANÁLISIS ESTADÍSTICO DEL AJUSTE DE DATOS POR EL MODELO POLINOMIAL.	67
TABLAS 4I.	ANÁLISIS ESTADÍSTICO DEL AJUSTE DE DATOS POR EL MODELO DE HOERL.	69
TABLAS 4J.	ANÁLISIS ESTADÍSTICO DEL AJUSTE DE DATOS POR EL MODELO FUNCIÓN RACIONAL.	70
TABLAS 4K.	ANÁLISIS ESTADÍSTICO DEL AJUSTE DE DATOS POR EL MODELO DE HOERL MODIFICADO.	71

Capítulo 5

TABLA 5.1.	PRINCIPALES DIFERENCIAS ENTRE CONDICIONES DE FLUJO SATURADAS E INSATURADAS.	88
TABLA 5.2.	CARACTERÍSTICAS DEL DISEÑO DE LAS COLUMNAS EXPERIMENTALES.	96
TABLA 5.3.	MONTAJE DE COLUMNAS EXPERIMENTALES, PROPIEDADES CARACTERIZADAS.	96
TABLA 5.4.	RESULTADOS DE LAS PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS OPERATIVAS QUE PRESENTARON LAS COLUMNAS EN SU EXPERIMENTACIÓN.	104
TABLAS 5A.	RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA CONCENTRACIÓN DE ARSÉNICO EN LOS EFLUENTES DE CADA COLUMNA A DIFERENTES TIEMPOS DE OPERACIÓN.	110
TABLAS 5B.	RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA CONCENTRACIÓN DE NITRATOS EN LOS EFLUENTES DE LAS COLUMNAS CON TRAZADOR A DIFERENTES TIEMPOS DE OPERACIÓN.	113
TABLAS 5C.	RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA RETENCIÓN DE ARSÉNICO A DIFERENTES PROFUNDIDADES DEL SUELO.	114

Capítulo 6

TABLA 6.1.	PARÁMETROS DEL MODELO DE TRANSPORTE Y VALORES NUMÉRICOS QUE AJUSTAN LOS DATOS DE PROFUNDIDAD Y EFLUENTES EXPERIMENTALES.	137
TABLAS 6A.	PERFILES DE PROFUNDIDAD OBTENIDOS MEDIANTE EL PROGRAMA "MOB1".	144
TABLAS 6B.	RESULTADOS ESTADÍSTICOS DEL AJUSTE DE LOS DATOS DE PERFILES DE PROFUNDIDAD.	148
TABLAS 6C.	RESULTADOS DEL AJUSTE DE CURVAS DE EFLUENTES A TRAVÉS DEL PROGRAMA "CFITIM".	150
TABLAS 6D.	RESULTADOS ESTADÍSTICOS DEL AJUSTE DE DATOS DE CURVAS DE EFLUENTES.	152
TABLAS 6E.	COMPARACIÓN DE RESULTADOS ENTRE LA SOLUCIÓN ANALÍTICA Y NÚMÉRICA DEL MODELO "CONVECTIVO-DIFUSIVO" PARA EL CASO LINEAL.	155

Capítulo 7

TABLA 7.1.	CÁLCULOS DE D/D_0 Y Pe PARA EL ANÁLISIS DEL EFECTO DE LA VELOCIDAD SOBRE EL COEFICIENTE DE DISPERSIÓN.	177
------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Capítulo 10

TABLA 10.1.	RESULTADOS DE LA OPTIMIZACIÓN ANALÍTICA PARA LA MEDICIÓN DE ARSÉNICO.	
TABLA 10.2.	DATOS ESTADÍSTICOS DE LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA EL ANÁLISIS DE ARSÉNICO EN FLAMA Y GENERADOR DE HIDRUROS.	197
TABLA 10.3.	PROPIEDADES DE PERMEABILIDAD EN SUELOS.	199
TABLA 10.4.	DESCRIPCIÓN DE LAS PRUEBAS FÍSICOQUÍMICAS APLICADAS A LOS SUELOS.	205
TABLA 10.5.	CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DE LOS TRES SUELOS EN ESTUDIO.	207
TABLA 10.6.	ANÁLISIS DE VARIANZA PARA EL AJUSTE DE DATOS EXPERIMENTALES POR UN MODELO MATEMÁTICO.	208
		219

ÍNDICE DE GRÁFICAS

PÁGINA

Capítulo 4

Gráfica 4.1.	Variación de la concentración de arsénico en función del tiempo de reacción, a diferentes concentraciones iniciales en el suelo "Café-Oscuro".	72
Gráfica 4.2.	Variación de la concentración de arsénico en función del tiempo de reacción, a diferentes concentraciones iniciales en el suelo "M. Zamora-lita".	73
Gráfica 4.3.	Variación de la concentración de arsénico en función del tiempo de reacción, a diferentes concentraciones iniciales en el suelo "Blanco".	74
Gráfica 4.4.	Variación de la retención de arsénico en función de la concentración a diferentes tiempos de reacción para el suelo "Café-Oscuro".	75
Gráfica 4.5.	Variación de la retención de arsénico a concentraciones grandes, continuación gráfica 4.4.	76
Gráfica 4.6.	Variación de la retención de arsénico en función de la concentración a diferentes tiempos de reacción para el suelo "M. Zamora-lita".	77
Gráfica 4.7.	Variación de la retención de arsénico a concentraciones grandes, continuación gráfica 4.6.	78
Gráfica 4.8.	Variación de la retención de arsénico en función de la concentración a diferentes tiempos de reacción para el suelo "Blanco".	79
Gráfica 4.9.	Variación de la retención de arsénico a concentraciones grandes, continuación gráfica 4.8.	80
Gráfica 4.10.	Curvas experimentales de isotermas de adsorción en equilibrio para los tres tipos de suelos.	81
Gráfica 4.11.	Isotermas experimentales de adsorción a concentraciones grandes, continuación gráfica 4.10.	82
Gráfica 4.12.	Comparación de los datos experimentales con el ajuste de modelos de adsorción propuestos en la serie tipo I, para el "Intervalo Completo" de concentraciones.	83
Gráfica 4.13.	Comparación de los datos experimentales con el ajuste de los modelos de adsorción propuestos en la serie tipo II, para el "Intervalo Completo" de concentraciones.	84
Gráfica 4.14.	Comparación de los datos experimentales con el ajuste de los modelos de adsorción propuestos en la serie tipo I, para el "Intervalo Inferior" de concentraciones.	85
Gráfica 4.15.	Comparación de los datos experimentales con el ajuste de los modelos de adsorción propuestos en la serie tipo II, para el "Intervalo Inferior" de concentraciones.	86

Capítulo 6

Gráfica 6.1.	Ajuste teórico-experimental de la migración de arsénico a distintas profundidades del suelo en las columnas del primer caso.	156
Gráfica 6.2.	Ajuste teórico-experimental de la migración de arsénico a distintas profundidades del suelo en las columnas del segundo caso.	157
Gráfica 6.3.	Ajuste teórico-experimental de la migración de arsénico a distintas profundidades del suelo en las columnas del tercer caso.	158
Gráfica 6.4.	Ajuste teórico-experimental de la migración de arsénico a distintas profundidades del suelo en las columnas del cuarto caso.	159
Gráfica 6.5.	Ajuste teórico-experimental de la migración de arsénico a distintas profundidades del suelo en las columnas del quinto caso.	160
Gráfica 6.6.	Ajuste teórico-experimental de la migración de arsénico a distintas profundidades del suelo en las columnas del quinto caso.	161
Gráfica 6.7.	Ajuste teórico-experimental para la variación de la migración de arsénico a través del tiempo en las columnas del primer caso.	162
Gráfica 6.8.	Ajuste teórico-experimental para la variación de la migración de arsénico a través del tiempo en las columnas del segundo caso.	163
Gráfica 6.9.	Ajuste teórico-experimental para la variación de la migración de arsénico a través del tiempo en las columnas del tercer caso.	164
Gráfica 6.10.	Ajuste teórico-experimental para la variación de la migración de arsénico a través del tiempo en las columnas del cuarto caso.	165
Gráfica 6.11.	Ajuste teórico-experimental para la variación de la migración de arsénico a través del tiempo en las columnas del quinto caso.	166
Gráfica 6.12.	Ajuste teórico-experimental para la variación de la migración de arsénico a través del tiempo en las columnas del sexto caso.	167
Gráfica 6.13.	Comparación de resultados entre la solución analítica y numérica obtenidas a partir del modelo "Convectivo-Difusivo" para el caso lineal.	168

Capítulo 7

Gráfica 7.1.	Efecto de la adsorción en la migración de arsénico a través de la profundidad del suelo.	182
Gráfica 7.2.	Efecto de la velocidad en la migración de arsénico a través de la profundidad del suelo.	183
Gráfica 7.3.	Efecto de la difusión-dispersión en la migración de arsénico a través de la profundidad del suelo.	184
Gráfica 7.4.	Efecto de la densidad en la migración de arsénico a través de la profundidad del suelo.	185
Gráfica 7.5.	Efecto de la humedad en la migración de arsénico a través de la profundidad del suelo.	186

Capítulo 10

Gráfica 10.1.	Primera curva de calibración para determinación de arsénico en flama. Intervalo concentración de 0 a 320 mg/L.	221
Gráfica 10.2.	Análisis estadístico de la porción lineal de la curva de calibración 1 (gráfica 10.1.). Intervalo de concentraciones posibles de determinar en muestras.	222
Gráfica 10.3.	Segunda curva de calibración para la determinación de arsénico en flama. Intervalo concentración de 0 a 200 mg/L.	223
Gráfica 10.4.	Análisis estadístico de la porción lineal de la curva de calibración 2 (gráfica 10.3). Intervalo de trabajo seleccionado.	224
Gráfica 10.5	Tercera curva de calibración para determinación de arsénico en generador de hidruros. Intervalo de concentración de 0 a 0.160 mg/L.	225
Gráfica 10.5.	Análisis estadístico de la porción lineal de la curva de calibración 3 (gráfica 10.5). Intervalo de concentraciones posibles de determinar en muestras.	226
Gráfica 10.7.	Cuarta curva de calibración para determinación de arsénico en generador de hidruros. Intervalo de concentración de 0 a 0.050 mg/L.	227
Gráfica 10.8.	Análisis estadístico de la porción lineal de la curva de calibración 4 (gráfica 10.7). Intervalo de trabajo seleccionado.	228
Gráfica 10.9.	Quinta curva de calibración para determinación de arsénico en generador de hidruros. Intervalo de concentración de 0 a 0.020 mg/L.	229
Gráfica 10.10.	Análisis estadístico de la porción lineal de la curva de calibración 5 (gráfica 10.9). Intervalo de trabajo seleccionado.	230

LISTA DE ABREVIATURAS

VARIABLES Y PARÁMETROS

ANOVA = Análisis estadístico y de varianza

a = Ordenada al origen de una línea recta

A_t = Área de la sección transversal de la columna

b = Pendiente de una línea recta

C = Concentración de arsénico en la solución del suelo

C_f = Concentración de arsénico en el efluente de la columna

C_o = Concentración inicial de arsénico en la solución previa al contacto con el suelo

C_i = Concentración de cualquier especie en la solución del suelo

C_{i_o} = Concentración inicial de cualquier especie en la solución previa al contacto con el suelo

C_1 = Concentración de arsénico en la solución del suelo a cierta profundidad

$C_{1,j}$ = Concentración de arsénico en la solución del suelo en cierta profundidad del suelo (i) a cierto tiempo de contacto (j)

C_1 = Concentración adimensional de arsénico en la solución del suelo

C_s = Concentración de arsénico en equilibrio o estado estacionario en la solución del suelo.

C_s = Concentración de cualquier especie en equilibrio en la solución del suelo

C_{or} = Concentración de arsénico de origen o nativa en el suelo

C/C_o = Concentración relativa

CM = Cuadrado medio de un ajuste matemático de datos

CC = Sensitividad del equipo de absorción atómica

CIC = Capacidad de intercambio catiónico

C.E. = Conductividad eléctrica

C.V. = Coeficiente de variación de un ajuste matemático de datos

d = Diámetro medio de un grano de suelo

D = Desviación estándar de la variable estimada

D_p = Desviación estándar promedio

$D(a)$ = Desviación estándar de la ordenada al origen

$D(b)$ = Desviación estándar de una línea recta

D_t = Desviación estándar respecto a la media de la variable estimada

DM = Desviación estándar media

D_o = Coeficiente de difusión del arsénico en agua pura

D_h = Coeficiente de dispersión hidrodinámica o de difusión aparente en suelo

D_m = Coeficiente de difusión molecular en suelo

D_M = Coeficiente de dispersión mecánica en suelo

$D_{y/x}$ = Desviación estándar de un ajuste matemático de datos

E = Rango estadístico

F = Prueba estadística de "F"

G = Grado de saturación del suelo

GL = Grados de libertad de un ajuste matemático o estadístico de datos

GL_p = Grados de libertad promedio

H = Carga hidráulica de agua o de cualquier líquido

H_o = Número adimensional de Homochronous

$\% h$ = Porcentaje de humedad del suelo
 k y k' = Constante de reacción para modelos cinéticos de adsorción
 k_d = Coeficiente de distribución del modelo lineal de Freundlich
 k, k_b, k_b, k_1, k_2 = Coeficientes de velocidad para los modelos cinéticos de adsorción
 K_d = Constante del modelo de adsorción de Freundlich llamado coeficiente de distribución
 K_h = Coeficiente de conductividad hidráulica o de permeabilidad
 K_{H_2O} = Permeabilidad del agua a través del suelo
 K_{As} = Permeabilidad de la solución de arsénico a través del suelo
 K, K_1, K_2, b, b_1, b_2 = parámetros de ajuste de los modelos de adsorción en equilibrio
 L = Longitud
 LC = Límites de confianza de la variable estimada
 LD = Límite de detección del equipo de absorción atómica
 LQ = Límite de cuantificación del equipo de absorción atómica
 m = Orden de reacción para los modelos cinéticos de adsorción
 n = Parámetro de ajuste del modelo de adsorción de Freundlich
 M = Incrementos de la variables en el método numérico
 N = Número de datos ajustados matemáticamente
 N_i = Concentración total de arsénico en una suspensión o lodo de suelo
 p = Porosidad
 P = Presión de un fluido
 Pe = Número de Peclet
 PC = Productos cruzados de un ajuste matemático
 q = Velocidad de flujo (Q/A_t)
 Q = Flujo volumétrico
 Q_s = Flujo volumétrico en estado estacionario
 q_D = Densidad de flujo darciano
 R = Factor de retardación
 R_f y R_b = Funciones de velocidad cinéticas
 r y r^2 = Coeficientes de Correlación
 $\% RD$ = Exactitud
 $\%RSD$ = Error relativo o porcentaje de desviación relativa (precisión)
 s = número de lecturas de una muestra en el equipo de absorción atómica
 S = Concentración de arsénico retenida por el suelo
 S_i = Concentración de cualquier especie retenida por el suelo
 SC = Suma de cuadrados
 SUM = Sumatoria de datos
 t = Tiempo
 $"t"$ = Prueba estadística de "t" student
 T = Tiempo adimensional llamado número de volumen de poro
 T_s = Tiempo de saturación
 T_t = Tiempo total de operación de la columna
 T_1 = Tiempo de pulso adimensional
 U = Cualquier función matemática
 v = Velocidad de agua de poro (q/θ)

V = Volumen de solución de arsénico
 V_t = Volumen de un recipiente
 V_w = Volumen de agua
 V_s = Volumen del suelo
 V_v = Volumen de vacíos
 W = Masa de suelo
 W_c = Masa de un recipiente
 W_w = Masa de agua contenida en el suelo
 X = Profundidad del suelo
 X_i = Valor individual del dato i ajustado perteneciente al eje X
 X_p = Promedio de los datos ajustados pertenecientes al eje X
 Y_i = Valor individual del dato i ajustado y perteneciente al eje Y
 Y_p = Promedio de los datos ajustados pertenecientes al eje Y
 Y_c = Valores teóricos estimados por un modelo matemático
 Y = Absorbancia
 Z = Profundidad del suelo adimensional
 θ = Contenido volumétrico de agua en el suelo
 ρ_w = Densidad del agua
 ρ = Densidad del suelo
 τ = Factor de tortuosidad del suelo
 λ = Dispersitividad
 ∞ = Tiempo infinito

UNIDADES

A = Amstrongs
 atm. = Atmósferas de Presión
 $^{\circ}C$ = Grados Centígrados
 cm = Centímetros
 ev = Electrovolt
 g = Gramos
 μg = Microgramos
 h = Horas
 kg = Kilogramos
 kV = Kilovolts
 L = Litros
 μL = Microlitros
 μm = Micrometros
 m = Metros
 mA = Miliamperes
 mg = Miligramos
 mL = Mililitros
 mm = Milímetros
 mV = Milivolts

meq = Miliequivalentes
min = Minutos
mmoles (+) = Milimoles de carga
M = Molar
nm = Nanómetros
ppm = Partes por millón
r.p.m. = Revoluciones por minuto
ton = Tonedadas
s = Segundos
%m/V = Porcentaje de masa en cierto volumen

SÍMBOLOS MATEMÁTICOS

\dot{a} = derivada
 Δ = Incremento o Cambio
 ∂ = derivada parcial
erfc = función error complementaria
exp = función exponencial
sen = función seno
cot = función cotangente

RESUMEN

El trabajo presenta un estudio teórico-experimental sobre la migración y atenuación del arsénico en suelos arcillosos que comúnmente se utilizan como impermeabilizantes de depósitos de desechos industriales y proporciona un panorama general de los principales fenómenos y reacciones involucrados en la interacción del elemento con los suelos. La investigación estima una movilidad mayor a la teóricamente predicha por el modelo de transporte de contaminantes convectivo-dispersivo, alcanzando realmente a profundidades de suelos de 20 cm concentraciones del 5 al 10% de la cantidad inicialmente agregada en la superficie de los mismos, en un periodo aproximado de 2 a 4 meses, quedando el restante retenido en las matrices sólidas de los suelos por diferentes mecanismos químicos. En las mismas condiciones el modelo predice una retención total del elemento aproximadamente a 10 cm de profundidad. La retención se favorece más en arcillas naturales mezcladas con otros elementos químicos existentes en los suelos como son materia orgánica, carbonatos, oxohidroxidos de fierro y aluminio que con arcillas puras, ya que estos son el móvil para la existencia de reacciones de retención del arsénico debido a que generan cargas positivas que atraen el estado aniónico del elemento, en cambio las arcillas puras tienden, en mayor grado, a formar cargas negativas que no retienen a las especies aniónicas que genera el elemento. Una solución óptima del problema requiere estudiar con más detalle las interacciones químicas arsénico-suelo en situaciones específicas y debido a que la migración del arsénico es mayor a la teóricamente esperada, este elemento a largo plazo puede causar impacto ambiental en los suelos y acuíferos si no hay existencia de medidas preventivas.

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

Por cientos de años, el suelo ha sido el reservorio de los desechos de la sociedad, estudios realizados por arqueólogos sobre la vida diaria de las civilizaciones del pasado, han mostrado que la disposición de estos se ha llevado a cabo desde la antigüedad. Sin embargo, en años recientes, el gran crecimiento de la población y su consumo ha traído como consecuencia un gran incremento de desechos municipales e industriales a disponerse; siendo las soluciones mas populares para ello, los basureros a cielo abierto o los rellenos sanitarios, los cuales en ocasiones no resultan ser suficientes para proteger al suelo y cuerpos de agua de la toxicidad de los desechos, lo que incluso ha llevado a que muchas naciones tengan que especificar las concentraciones máximas permisibles de elementos tóxicos, tales como bario, cadmio, arsénico, cromo, plomo, mercurio, etc., en dichos sistemas, existiendo además de la problemática anterior, otras principales fuentes de su contaminación como son la generación y migración de lixiviados, aplicación de lodos de aguas negras sobre la tierra, adición directa de elementos tóxicos sobre el suelo a través de prácticas agrícolas e indirecta a través de la precipitación atmosférica de contaminantes industriales y emisiones de automotores.

Por lo anterior, cada día se requieren métodos de disposición más efectivos, que involucren como mínimo una selección adecuada del sitio de disposición, una ingeniería básica y un manejo técnico. Pero existe el problema de que el desarrollo de una alta tecnología, implica altos costos de inversión y mantenimiento, por lo que una buena opción es el aprovechamiento de las propiedades fisicoquímicas de suelo y cuerpos de agua donde se realiza la disposición, así como las características de los desechos depositados; para que, a partir de éstas, se establezca el grado de contaminación que se presenta al entrar ambos sistemas en contacto y los posibles cambios que pudieran hacerse, para que dicha interacción proporcione un resultado positivo o inofensivo.

Dada la circunstancia anterior, en años recientes la retención de elementos por el suelo u otras superficies minerales ha sido foco de mucha investigación. Varios modelos matemáticos han sido desarrollados para predecir la especiación de elementos y compuestos en suelos y aguas naturales y para cuantificar su atenuación por los constituyentes orgánicos e inorgánicos del suelo (Armacher *et. al.* 1986).

Uniéndose a estas investigaciones, el Instituto de Ingeniería de la UNAM, ha venido desarrollando investigación con el fin de proponer mejoras al ambiente y ayudar a combatir la contaminación de suelos y aguas subterráneas. Los programas de trabajo han estado enfocados a diferentes aspectos de la problemática ambiental de disposición de desechos en suelos, como han sido:

- Uso y diseño de almacenes y depósitos para la disposición de desechos industriales.
- Uso de diferentes tipos de recubrimientos en el fondo de dichos almacenes, empleados como medios atenuantes e infiltrantes al transporte de contaminantes.
- Desarrollo de modelos matemáticos predecibles del transporte de elementos tóxicos a través de los horizontes y profundidad de un suelo e información acerca del comportamiento e interacción fisicoquímica de estos elementos con el suelo.
- Contaminación por elementos tóxicos provenientes de los lixiviados de la disposición de cenizas generadas como residuos en la combustión del carbón para la generación de energía eléctrica (Galvan, 1994).

Particularmente, dentro de los resultados de dichas investigaciones, se encontró que el arsénico es un contaminante contenido en varios de los desechos industriales, sobre todo en el caso de las cenizas; por lo que, debido a esta circunstancia, a su alta toxicidad y presencia en zonas aledañas a industrias, fue necesario profundizar mas en su estudio, creándose la elaboración de la presente investigación.

Justificando la importancia de estudio de este elemento, se tiene que el arsénico ha sido utilizado a lo largo de la historia por sus propiedades tóxicas y medicinales. En la Environmental Protection Agency (EPA) de los Estados Unidos, es listado como un elemento primariamente contaminante con clasificación de cancerígeno; su LD₅₀ (dosis letal) estimada es de 1 a 4 mg/kg para el caso de un adulto. Los problemas de salud conocidos de dicho elemento incluyen cáncer en la piel y la llamada "Piel Negra" descubierta en Taiwan donde fueron reportados 1056 casos, causados por la existencia de concentraciones de arsénico hasta de 2 mg/L en el agua para beber. La ingestión de arsénico concentrado en el agua causa mayores problemas en los casos de cáncer interno en hígado, pulmón, vejiga y riñón. Debido a esto la EPA ha establecido que la máxima concentración permisible de arsénico en el agua potable sea de 0.05 mg/L (Tamaki y Frankenberger, 1992).

La gran problemática de este elemento es que los desechos que lo contienen, se encuentran sujetos a diferentes agentes ambientales que propician su movilización, desde el transporte eólico hasta su lixiviación en sedimentos o depósitos de rellenos sanitarios. Las especies de arsénico pueden circular varias veces transformándose y movilizándose a través del suelo, agua, atmósfera y organismos hasta su conversión a especies termodinámicamente estables en sedimentos (Blakey, 1984).

Sin embargo los estudios realizados no han sido bien complementados debido a que existe incertidumbre sobre el comportamiento geoquímico del arsénico y su impacto como contaminante en los suelos por el difícil entendimiento de su especiación y movilidad en matrices sólidas complejas, ya que es un elemento con características metálicas y no metálicas.

Por otro lado, debido a las propiedades de superficies activas con que cuentan los suelos, se ha visto que una manera práctica de atenuar el transporte de elementos que constituyen los "lixiviados", es la utilización de un impermeabilizante de arcilla localizado en el fondo del sitio de disposición de los desechos, no obstante la literatura para este propósito está limitada a muy pocas sustancias que interaccionan con las arcillas, enfocada la mayoría a la interacción con sustancias orgánicas y debido a que los desechos, contienen sustancias inorgánicas se requiere realizar estudios enfocados a éstas, como es el caso del arsénico, que es uno de los elementos que puede interaccionar con las arcillas en forma variable (Silva, 1994).

Por los motivos anteriores, este trabajo de tesis se enfocó al estudio del comportamiento e interacción del arsénico en suelos de tipo arcilloso, con el alcance siguiente:

- o Panorama general, de cómo se presenta la migración e interacción fisicoquímica del arsénico en suelos con alto contenido de arcillas.
- o Obtención a escala de laboratorio de datos de parámetros cuantificadores de la retención de arsénico en los suelos y de variaciones de concentración del mismo en función de la profundidad del suelo y tiempo de migración.
- o Desarrollo de un modelo matemático de transporte que simula la migración del arsénico en función de la profundidad de un suelo y del tiempo; validado con los resultados experimentales obtenidos en este trabajo e interpretado mediante información de los estudios fisicoquímicos que hasta la fecha se han realizado.
- o Establecimiento de un panorama general sobre el grado de infiltración y formas principales de interacción del arsénico en los suelos arcillosos, con objeto de establecer la eficiencia de estos suelos como impermeabilizantes de soluciones de arsénico y formas geoquímicas posibles de atenuación a su transporte.

Derivado de lo anterior el contenido de este trabajo se desarrolló de la siguiente forma.

El *capítulo 2* presenta una investigación bibliográfica, sobre la fisicoquímica de suelos y arcillas, mencionándose sus propiedades y características principales, así como los fenómenos y reacciones que influyen en la retención y liberación de elementos y compuestos en dichas superficies.

En el *capítulo 3*, se continua con la investigación bibliográfica enfocada al comportamiento geoquímico del arsénico en el ambiente. Se mencionan sus principales características y reacciones químicas con los constituyentes de los suelos, los compuestos que forma y los principales fenómenos que influyen en su retención, movilización y transporte a través de los suelos, especialmente en los de tipo arcilloso.

El *capítulo 4* muestra la primera parte experimental del trabajo, que consistió en la realización de experimentos de retención de arsénico en los suelos, a partir de los cuales se construyeron isotermas de adsorción de concentración de arsénico retenido, en función de su concentración en solución y tiempos de contacto arsénico-suelo. A partir de estos resultados se desarrollaron ecuaciones matemáticas representativas de este fenómeno para ser incluidas en el modelo de transporte de contaminantes desarrollado en el *capítulo 6*.

En el *capítulo 5* se desarrolla la segunda parte experimental, consistente en la obtención de datos de variación de la concentración de arsénico en función de la profundidad de los suelos y del tiempo de migración; esto se realizó mediante experimentos en columnas, en donde se puso en contacto una solución de concentración conocida de arsénico sobre una capa de suelo con cierto espesor y altura, dejando que la solución de arsénico filtrara a través de ella.

En el *capítulo 6* se resuelve la ecuación de convección-dispersión utilizada comúnmente para representar la migración y transporte de soluciones contaminantes a través de los diferentes perfiles de los suelos. Dicha ecuación se resuelve para transporte en una dirección con dos variables independientes (profundidad del suelo y tiempo de migración) y una dependiente (concentración de arsénico en solución) en condiciones saturadas y estado no-estacionario.

En el *capítulo 7* se realiza la correlación de los resultados teóricos que arroja el modelo desarrollado en el *capítulo 6* con los resultados obtenidos en los experimentos de columnas, se evalúa la eficiencia y aplicabilidad del modelo y se realiza un análisis de resultados.

En el *capítulo 8* se presenta las conclusiones obtenidas, así como algunas recomendaciones y posibles soluciones a dicho problema de contaminación.

Finalmente en los *capítulos 9 y 10*, se especifica la literatura en la cual se basó la investigación y se desarrolla un apéndice, donde se exponen las herramientas auxiliares que se utilizaron para la realización de la parte experimental de este trabajo (técnicas experimentales para el análisis de suelos y determinación de concentraciones de arsénico y estadísticas para la validación de los resultados experimentales).

Capítulo 2

ASPECTOS FISICOQUÍMICOS DEL SUELO Y ARCILLAS

El comportamiento y las alteraciones que sufre un contaminante al infiltrarse a un suelo depende de las características fisicoquímicas de ambos sistemas, de tal forma que el conocimiento profundo de estos sistemas resulta ser importante. En este capítulo se describen las características y mecanismos del suelo más importantes que influyen en el comportamiento de los contaminantes, con objeto de que se proporcione una interpretación física de los posteriores resultados experimentales.

2.1. COMPOSICIÓN, REACTIVIDAD Y PROPIEDADES DEL SUELO

El suelo es un sistema biogeoquímico abierto multicomponente donde las tres fases de la materia (sólida, líquida y gaseosa) coexisten en equilibrio dinámico. Por ser un sistema abierto, intercambia materia y energía con el medio circundante, experimentando transformaciones químicas y biológicas.

El suelo se forma por procesos de descomposición, migración y acumulación del material parental de origen, también llamados procesos de intemperización, que forman los diferentes horizontes del suelo; el intemperismo puede ser físico debido a factores como viento, percolación de agua, temperatura, etc. y químico dado por la composición y la reactividad de los materiales que lo forman. El suelo está constituido por múltiples elementos, siendo los más abundantes, en orden decreciente: Oxígeno > Silicio > Aluminio > Hierro > Carbono > Calcio > Potasio > Sodio > Magnesio > Titanio, conocidos como macroelementos del suelo (Sposito, 1989).

Químicamente, el suelo está conformado por una fase sólida, que frecuentemente representa el 50% del volumen total del suelo y una fase libre (volumen poroso), que constituye el porcentaje restante, formado por los gases y la solución del suelo. Dentro de la fase sólida, del 40 al 95% está constituida por materia inorgánica y del 5 al 60%, respectivamente, por materia orgánica (Gutiérrez, 1994). La figura 2.1 muestra un esquema de los principales compuestos que constituyen la fase sólida del suelo.

La materia inorgánica se presenta principalmente en compuestos de estructura cristalina llamados minerales, que determinan las propiedades de la mayoría de los suelos y su total adaptabilidad como medios de crecimiento para las plantas. La composición básica de los mismos consiste en compuestos muy estables de silicio y oxígeno. La materia orgánica está formada por una gran cantidad de microorganismos vivos, plantas y residuos de origen animal y es químicamente la fracción más activa del suelo.

Dentro de la fase libre, la solución del suelo (agua del suelo) contiene iones diversos que proceden de éste o directamente del agua infiltrada. Adicionalmente puede contener sólidos en suspensión y todo tipo de contaminantes.

La fase gaseosa tiene una composición muy similar a la del aire, aproximadamente 78% de nitrógeno, 21% de oxígeno y 1% de gases raros. La difusión, el consumo de O_2 y la producción de CO_2 por los organismos vivos determinan la composición de esta fase.

De la constitución del suelo anterior, la solución del suelo y el aire son las partes más esenciales para crecimiento de la vida biológica; por lo que, en un problema de contaminación, es importante proteger la afectación de estas dos fases.

De acuerdo a su reactividad el suelo básicamente se divide en dos partes:

- Materiales gruesos poco o no reactivos: gravas, limos y arenas, formados principalmente por materiales primarios que proceden de rocas ígneas y metamórficas, del tipo de cuarzo y feldespatos, residuos vegetales y animales poco alterados.
- Materiales finos reactivos: partículas menores a $2 \mu m$ (arcillas, óxidos-hidróxidos, minerales y sales), humus y compuestos orgánicos de bajo peso molecular (ácidos, cetonas, y alcoholes).

Dos propiedades que determinan la reactividad de un suelo son el área superficial y la carga de superficie. Los componentes inertes presentan bajos valores de área superficial específica, en cambio los óxidos, oxohidroxos, minerales y arcillas, que en su mayoría forman la fracción coloidal del suelo y son químicamente activos, tienen valores muy altos. Por esta propiedad, las sustancias más pequeñas controlan básicamente la reactividad de un suelo debido a que la cantidad de área por volumen es mayor y normalmente están cubriendo a rocas y minerales de mayor tamaño (Kabata-Pendias y Pendias, 1984).

La carga total de un suelo es la suma algebraica de sus cargas positivas y negativas. La contribución de su carga permanente y su carga variable depende de la composición de los coloides del suelo y del medio iónico circundante donde se haya formado. En general, la mayoría de los suelos tienen una carga negativa debido a que las arcillas y materia orgánica tienen cargas de este mismo signo, pero suelos altamente intemperizados dominados por el alúfano y los óxidos hidratados presentan generalmente cargas positivas netas sobre todo a pH bajos (Sposito, 1989).

El punto cero de carga o punto isoeléctrico (PZC) se emplea como índice de carga positiva y negativa en los coloides del suelo. El PZC es el pH en el que ambos tipos de cargas del coloide son iguales. Si el $pH > pH_{PZC}$ la superficie mineral presentará cargas positivas y en el caso contrario presentará cargas negativas (Bowell, 1994). Algunos valores del pH_{PZC} para minerales reactivos del suelo se muestran en la tabla 2.1.

TABLA 2.1
PUNTOS ISOELECTRICOS (pH_{PZC}) DETERMINADOS
EXPERIMENTALMENTE PARA ALGUNOS MINERALES.

MINERAL	PUNTO ISOELECTRONICO (pH)
Cuarzo (SiO_2)	2.0
Gibbsite ($Al(OH)_3$)	~9.0
Goetite ($FeO(OH)$)	6-7
Hematite (Fe_2O_3)	6-7
Caolinita	~3.5
Montmorillonita	<2.5

Las principales propiedades del suelo se pueden clasificar en:

- o Propiedades físicas: espesor, color, textura, porosidad, densidad aparente, densidad real, consistencia, contenido de humedad, composición mineral, revestimientos, tipos de arcilla.
- o Propiedades químicas: pH, sales solubles, carbonatos, composición elemental, óxidos de hierro, aluminio y silicio, amorfos y cristalinos, materia orgánica, material cristalino secundario (arcillas), etc.
- o Propiedades biológicas: bacterias, hongos, fauna, plantas, algas, protozoarios, microorganismos, etc.

2.2. ESTRUCTURA Y CLASIFICACIÓN GENERAL DE LAS ARCILLAS

Debido a que en esta investigación se trabajó con suelos de tipo arcilloso, se da una descripción de las arcillas, las cuales son muy reactivas y presentan importantes características que influyen en el comportamiento del suelo y en el transporte de los contaminantes.

Las arcillas son silicatos hidratados o hidrosilicatos de aluminio. Están formadas por capas alternadas de tetraedros de sílice (SiO_4) con capas octaédricas de Al^{3+} enlazadas a O^{2-} y OH^- . Los octaedros se unen entre ellos mediante sus oxígenos y oxhidrilos y las capas de octaedros y tetraedros se enlazan a través de oxígenos.

Las arcillas se distinguen en el suelo por su tamaño (materiales con diámetro efectivo menor de $2 \mu\text{m}$), área superficial y formación de cargas, que les confiere la capacidad de adsorción e intercambio iónico. La figura 2.2 muestra esquemáticamente la estructura típica de una arcilla y sus sitios de carga superficial e intercambio (Bohn *et. al*, 1989).

La formación de cargas de una arcilla se debe a los fenómenos de sustitución isomórfica (reemplazo de un ion por otro de tamaño similar pero con diferente carga dentro de la celda cristalina de la arcilla) y disolución iónica (desprotonación y protonación de su superficie). El tipo de carga (positiva, negativa o neutra) que presente la arcilla a causa de estos fenómenos depende considerablemente del pH de la solución ambiental (Sposito, 1989).

La estructura y tipo de enlace entre capas tiene un efecto significativo en las propiedades físicas y químicas de las arcillas, como son tamaño y tipo de fractura de los cristales, dureza y magnitud de expansión. El grado de expansión y la magnitud de superficie accesible del mineral a varias moléculas polares está en proporción inversa de la energía de enlace entre capas. En los minerales que tienen enlaces débiles entre sus capas, como la montmorillonita, los cationes, agua y otras moléculas polares pueden entrar al plano basal y originar un incremento en el espaciamiento del cristal, provocando que la arcilla se expanda dependiendo de la cantidad y tipo de moléculas polares. Los minerales que presentan enlaces fuertes entre sus capas, como la mica y la clorita, el agua no puede entrar al plano basal presentándose un espaciamiento en el cristal constante y de poca expansión.

El área superficial de las arcillas, que les confiere reactividad, se relaciona con sus propiedades de expansión. La *superficie externa* se refiere a las caras y aristas de todo el cristal; la *superficie interna* se refiere al área de las superficies del plano basal. Los minerales que no se expanden presentan únicamente superficie externa, en cambio los que sí lo hacen, tienen superficie externa e interna. El área superficial interna es mucho más grande que la externa, por ejemplo, el área superficial de la montmorillonita es de $800 \cdot 10^3 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$, la caolinita, mineral que no se expande, es de $10 \text{ a } 20 \cdot 10^3 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$.

Las arcillas retienen cationes adsorbidos para balancear las cargas negativas provenientes de la capa unitaria que resulta de la sustitución isomórfica y enlaces rotos en los bordes del cristal; entonces, la magnitud de la capacidad de intercambio de la arista del cristal se relaciona con el número de enlaces rotos y, por consiguiente, tiene una relación directa con el tamaño del cristal. Donde la carga de capa es alta, como sucede en la mica, la energía de enlace es grande y las capas adyacentes se encuentran tan cercanas que los cationes adsorbidos de los minerales no son intercambiables, lo contrario sucede con la esmectita, para la cual dichos cationes son fácilmente intercambiables; por lo tanto, la capacidad de intercambio se relaciona directamente con la carga de capa hasta que ésta aumenta tanto que los cationes adsorbidos no pueden ser desplazados (Bohn *et. al.*, 1989).

Las arcillas se diferencian por:

- o Número y secuencia de las hojas tetraédricas y octaédricas.
- o Carga de capa por celda unitaria de su estructura.
- o Tipo de enlace y cationes de la capa intermedia.
- o Cationes en la hoja octaédrica.

Con esto las arcillas se clasifican en tres tipos de capas, de acuerdo al número y secuencia de las hojas tetraédricas y octaédricas y en 5 grupos diferenciados por el tipo de sustitución isomórfica del catión. Para mayor apreciación de estas descripciones en la tabla 2.2 se describen las características más importantes de los principales grupos arcillosos y en la figura 2.3 se muestra la estructura química de algunos de ellos.

- o Las arcillas de tipo capa 1:1 consisten en la superposición de una hoja tetraédrica sobre una octaédrica y son representadas por el grupo de la caolinita; normalmente no sufren sustitución isomórfica significativa y son arcillas gruesas con baja actividad coloidal, plasticidad, cohesión, encogimiento y expansión.
- o En las arcillas de tipo de capa 2:1 la capa unitaria es una hoja octaédrica entre dos hojas tetraédricas que comparte átomos de oxígeno con ellas. Los tres grupos minerales con esta estructura son las micas, vermiculitas y esmectitas. La carga de capa decrece en el orden de mica > vermiculita > esmectita.

Entre las esmectitas, aquellas en donde la sustitución isomórfica de aluminio por silicio es más frecuente que la de hierro o magnesio por aluminio son llamadas beidelitas y aquellas en donde ocurre el fenómeno inverso se llaman montmorillonitas. Estas últimas tienen alta capacidad de intercambio catiónico (CIC) y dependen poco del pH, ya que el 80% de su área superficial total se debe a la superficie interna. La montmorillonita tiene alta actividad coloidal, plasticidad, cohesión, contracción y expansión, normalmente se presenta como arcilla fina de cristales irregulares con diámetro efectivo de 0.01 a 1 μm .

Las micas son abundantes en los suelos que provienen de la roca madre por lo que frecuentemente se encuentra interestratificada con otros minerales. La mica alterada que contiene menos iones K^+ y más agua que la mica estructurada de manera perfecta se denomina *mica hidratada* o *ilita*. El K^+ de la capa intermedia es adsorbido tan fuertemente que no es intercambiado durante las determinaciones de CIC, que por consiguiente, a pesar de la elevada carga de capa, tiene baja CIC. El área superficial total es baja y sólo se limita a las superficies externas. Las micas no se expanden y son moderadamente plásticas. El K^+ fijado se libera lentamente durante el intemperismo y constituye una fuente natural de K^+ para muchos suelos.

Las vermiculitas tienen valores intermedios de carga y se encuentran entre las micas y las esmectitas en cuanto a sus propiedades de expansión se refiere. Su carga de capa genera una CIC de 1200 a 15800 mmol(+)/kg, considerablemente más alta que la montmorillonita, su CIC depende poco del pH, el mineral no es expandible cuando se encuentra saturado de iones K^+ o NH_4^+ , los cuales no pueden intercambiarse en soluciones salinas ordinarias.

TABLA 2.2
PROPIEDADES DE LOS PRINCIPALES GRUPOS ARCILLOSOS.

COMPONENTE	TIPO DE MINERAL	FÓRMULA QUÍMICA	CARGA DE CAPA	CIC (mmol (+)/kg)
Caolinita	1:1	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	~0	10-100
Montmorillonita	2:1	$Na_x[Al_{2-x}M_x]Si_4O_{10}(OH)_2$	0.25 - 0.6	800-1200
Vermiculita	2:1	$Na[Mg_3(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2]$	0.6-0.9	1200-1500
Mica	2:1	$K_x[Al_2(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2]$	1.0	200-400
Clorita	2:1:1	$[AlMg_2(OH)_6]_x[Mg_3(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2]$	~1	200-400
Alófano	-	$Si_xAl_y(OH)_{4x+3y}$	-	100-1500

COMPONENTE	ÁREA SUPERFICIAL $\times 10^3 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$	ESPACIAMIENTO C (nm)	EXPANSIÓN	DEPENDENCIA DE CARGA CON EL pH	ACTIVIDAD COLOIDAL
Caolinita	10-20	0.72	No	Elevado	Baja
Montmorillonita	600-800	Variable	Sí	Bajo	Muy alta
Vermiculita	600-800	1.0 - 1.5	No	Bajo	Alta
Mica	70-120	1.0	No	Medio	Alta
Clorita	70-150	1.4	No	Elevado	Media
Alófano	70-300	-	-	Elevado	Media

CIC = Capacidad de Intercambio Catiónico

- Las arcillas de tipo de capa 2:2 o 2:1:1 son del tipo 2:1, con una intercapa octaédrica de hidróxido $M(OH)_2O_4^{m-10}$ (con $M^{m+} = Al^{3+}, Fe^{3+}$ o Mg^{2+}), como las cloritas y son minerales que no se esponjan y con capacidades bajas de intercambio catiónico.
- Los minerales arcillosos amorfos están representados por el grupo del alófano, formado por la meteorización de cenizas volcánicas. Contienen Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 y H_2O en proporciones variables; se les considera amorfos por tener orden irregular dentro de la distribución de octaedros y tetraedros, pero con una estructura atómica establecida.

A menudo las arcillas contenidas en los suelos no se encuentran en forma pura, sino que existen capas de óxidos de hierro, aluminio y materia orgánica depositadas sobre la superficie de la mayoría de los silicatos laminares que componen a éstas; situación que complica sus características mineralógicas, ya que estos recubrimientos provocan disminución de la capacidad de intercambio catiónico y área superficial, además que restringen la expansión y contracción de minerales expandibles. Las capas de óxido aumentan el intercambio aniónico y otras propiedades relacionadas con las superficies cargadas positivamente (Bohn *et. al.*, 1989).

2.3. FENÓMENOS DE RETENCIÓN Y LIBERACIÓN DE ELEMENTOS EN EL SUELO

Los procesos químicos más importantes que afectan el comportamiento y biodisponibilidad de especies en el suelo son los relacionados con la retención de elementos de la fase líquida a la fase sólida. Estos procesos controlan las concentraciones de elementos, iones y complejos en la solución del suelo y ejercen influencia en fenómenos tales como: comportamiento dinámico del suelo, nutrición de raíces de las plantas, procesos de transformación natural, selección de sitios para la disposición de residuos, prevención y remediación de suelos contaminados; de aquí la importancia de su estudio. Los principales procesos químicos de esta naturaleza son: intercambio iónico, adsorción, complejación orgánica, precipitación, disolución, óxido-reducción y co-precipitación (Alloway, 1990).

Las principales partes del suelo que se involucran con este tipo de reacciones son:

- o Óxidos (hidróxidos, amórficos) principalmente de fierro y manganeso y en menor extensión aluminio y silicio.
- o Biota y Materia Orgánica.
- o Carbonatos, fosfatos, sulfuros y sales básicas.
- o Arcillas.

De todos estos componentes, los minerales arcillosos, óxidos metálicos hidratados y materia orgánica son considerados como los coloides del suelo y son el grupo más importante que contribuye a la retención de los diferentes elementos (Kabata-Pendias y Pendias, 1984). A continuación se da una breve descripción de los procesos de retención mencionados.

2.3.1. Adsorción

La adsorción es la acumulación neta de materia en la interfase que se forma entre la fase sólida y la solución acuosa del suelo; difiere de la precipitación en que no incluye el desarrollo de una estructura molecular tridimensional en la superficie del suelo. La materia que se agrupa en forma bidimensional en la interfase es el *adsorbato*; la superficie sólida en la cual se acumula es el *adsorbente* y la molécula o ion de la solución del suelo que potencialmente puede ser adsorbido se llama *adsortivo*. Existen 3 mecanismos de adsorción por los cuales la materia se acumula en la superficie del suelo (Sposito, 1989):

- Adsorción por complejo de esfera-interna.- Retención de un ion o molécula por su enlazamiento directo a algún grupo funcional existente en la superficie sólida del suelo.
- Adsorción por complejo de esfera-externa.- Adsorción del ion (solvatado) que a través de la molécula de agua que lo rodea se une al grupo funcional de la superficie sólida.
- Adsorción tipo ion difuso.- Atracción de un ion solvatado que no se enlaza directamente con el suelo, pero neutraliza la carga de su superficie. Involucra iones disociados de los grupos funcionales de la superficie que se mueven libremente en la solución acuosa pero permanecen en la zona de influencia de la superficie sólida.

La figura 2.4. muestra una representación de los tres mecanismos de adsorción mencionados.

La adsorción de complejos de esfera interna, que involucra formación de enlaces iónicos y covalentes, también se conoce como adsorción tipo “específica” o quimisorción, la cual no depende de la carga de superficie, sino más bien de los compuestos que se atraen por medio de fuerzas de valencia, en donde el ion se introduce en la superficie del suelo sin transferencia de su carga a ésta.

La complejación de esfera externa y ion difuso involucra formación de enlaces electrostáticos y es llamada adsorción de tipo “no específica” o fisisorción (el término “no específico” se refiere a la dependencia débil en la configuración electrónica entre el grupo de la superficie y el ion adsorbido). Estos mecanismos de adsorción provocan que haya fenómenos de intercambio iónico entre las superficies del suelo y iones en solución, debido a que éstos últimos son integrados al adsorbente por medio de enlaces electrostáticos y atracción y liberación de cargas a la superficie. Estos complejos son menos estables que los de esfera interna (Sposito, 1989).

Las reacciones de adsorción también se consideran como reacciones de complejación con grupos funcionales en las superficies sólidas que crean especies análogas a las presentes en la solución del suelo. Estos grupos (ejemplo, hidróxilos en las orillas de los minerales, oxohidróxos, cavidades ditrigonales en los planos basales de las arcillas y carboxilos, aminos y fenoxilos de las superficies de materia orgánica) son los principales adsorbentes que reaccionan con los iones para formar estos complejos de superficie (Alloway, 1990).

2.3.2. Intercambio Iónico

La mayoría de los elementos se encuentran principalmente en forma de iones en la solución del suelo, de tal forma que su retención depende de la densidad de carga presente en las superficies de los coloides del suelo. Con objeto de mantener electroneutralidad, la carga de la superficie es balanceada por una cantidad equivalente de iones con carga contraria. El intercambio iónico se refiere, entonces al intercambio entre los iones que proporcionan la superficie de carga en los coloides y los iones de la solución del suelo.

Este proceso tiene las características de ser reversible, estequiométrico, con difusión controlada y en la mayoría de los casos el adsorbente presenta selectividad o preferencia de un ion sobre otro, la cual genera un orden de remplazamiento entre los iones determinado por su valencia y grado de hidratación. Los más remplazados son los iones de valencia más alta y los menos, los de más alto grado de hidratación. Al proceso de intercambio iónico también suele llamársele fenómeno de adsorción "no específica".

El fenómeno se cuantifica por la medición de la capacidad de intercambio iónico del suelo que es el número de moles de carga del ion adsorbido que puede desorberse por unidad de masa de suelo; dada esta medición, bajo condiciones específicas de temperatura, presión, composición de la solución del suelo y relación másica suelo-solución. La capacidad de intercambio catiónico (CIC) de los suelos minerales es alrededor de 60 o menos meq/100g, para suelos orgánicos esta capacidad excede los 200 meq/100g. En suelos alcalinos, los cationes más intercambiables son Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+ , decreciendo en su contribución en el orden mostrado. En suelos ácidos, el más importante es el Al(III), en forma de Al^{3+} , AlOH^+ y Al(OH)_2^+ , seguido por Ca^{2+} y Mg^{2+} (Alloway, 1990).

La capacidad de intercambio catiónico en los suelos es más grande que la aniónica debido al mayor número de cargas negativas que presentan las superficies de los coloides del suelo, siendo estas últimas de dos tipos:

- o Cargas permanentes, independientes del pH, que se originan por sustituciones isomórficas de iones de elementos grandes dentro de minerales arcillosos tipo 2:1 y por los efectos de orilla que presenta la estructura de estos minerales.
- o Cargas dependientes del pH, generadas principalmente por la disociación de grupos carboxilos e hidroxifenólicos de polímeros húmicos y disociación de grupos oxígeno e hidróxilo que se encuentran en las superficies de oxihidroxos y orillas de los cristales de minerales arcillosos.

2.3.3. Oxidación-Reducción

Los suelos están sujetos a variaciones de estados de oxidación-reducción, las cuales afectan principalmente a los elementos carbono, nitrógeno, oxígeno, azufre, fierro y manganeso y en menor escala, plata, arsénico, cromo, cobre, mercurio y plomo.

El equilibrio óxido-reducción está controlado por la actividad del electrón libre en la fase acuosa que se expresa a través del valor de pE (logaritmo negativo de la actividad del electrón) o Eh (la diferencia en milivolt del potencial entre un electrodo de platino y uno de hidrógeno estándar). La unidad pE tiene la ventaja de permitir que los electrones sean tratados como otros reactivos o productos, permitiendo que tanto el equilibrio químico como electroquímico sean expresados en forma de una simple constante de equilibrio. El factor de conversión entre ambos parámetros es $\text{Eh (mV)} = 59 \text{ pE}$, valores grandes de pE (o Eh) favorecen la existencia de especies oxidadas y valores bajos o negativos son asociados con especies reductivas (Alloway, 1990).

En la figura 2.5 se muestra un *diagrama pE-pH*, que contiene los dominios de la actividad electrónica y protónica observados en la mayoría de los suelos tradicionales; la porción sombreada del diagrama indica el intervalo de pE más común en suelos. El valor más grande de pE se encuentra justo abajo de +13 y el más pequeño cerca de -6.0, este intervalo de pE se divide en tres partes que corresponden a suelos óxicos ($pE > +7$ a $pH = 7$), suelos subóxicos ($+2 < pE < +7$ a $pH = 7$) y suelos anóxicos ($pE < +2$ a $pH = 7$). Los suelos subóxicos difieren de los óxicos en que tienen valores de pE bastantes bajos para agotar el $O_2(g)$, pero no tan bajos para agotar a los iones sulfato (Sposito, 1989).

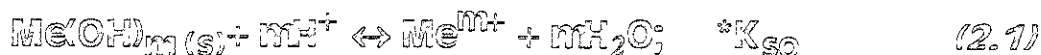
Las reacciones redox en suelos son frecuentemente lentas pero son catalizadas por microorganismos del suelo, los cuales pueden vivir dentro de un amplio intervalo de condiciones de pH y pE, encontradas normalmente en suelos (intervalo cubierto por el perímetro interlineado del polígono irregular en la figura 2.5). La respiración por microorganismos, mesofauna y raíces de plantas consume una gran cantidad de oxígeno, de tal forma que si en una zona de suelo este se agota (inundación o compactación) proliferan microorganismos con respiración anaerobia y varios elementos (Mn, Cr, Hg, Fe, Cu y Mo) quedan susceptibles a ser reducidos gradualmente (Alloway, 1990).

2.3.4. Precipitación y Disolución

La diversidad de especies iónicas en la solución del suelo y su afinidad para complejarse con ligantes orgánicos e inorgánicos hace posible la existencia de reacciones de precipitación y disolución de los diferentes elementos sobre un amplio intervalo de condiciones de pH y Eh (potencial redox). En condiciones naturales, a pH arriba de 5 e intervalos de Eh entre +0.5 y -0.1, principalmente se forman reacciones de precipitación, de tal forma que las fracciones de iones más móviles se presentan a los pH y Eh más bajos de estos intervalos.

Si el contenido de un elemento en la solución del suelo es bastante alto, se presentan precipitaciones de éste en minerales secundarios formando comúnmente: óxidos, hidróxidos, oxohidróxidos y carbonatos y en menor proporción, sulfuros, fosfatos y silicatos. Este tipo de precipitaciones son muy comunes en suelos donde se disponen desechos, ya que los componentes de elementos solubles provocan que las concentraciones de solución en equilibrio se incrementen y generen la formación de precipitados.

La forma de cuantificar la extensión de la disolución de un mineral o compuesto en agua y contrariamente su precipitación, es a través del parámetro llamado producto de solubilidad, K_{ps} , que es el producto de la actividad de sus constituyentes iónicos en solución. En estudios de suelos se ha encontrado conveniente expresar el producto de solubilidad de los minerales, en términos de las reacciones que involucran protones, siendo las más comunes las de hidrólisis que involucran al ligante OH^- , las cuales, precipitan hidróxidos y oxohidróxidos cuando la concentración del ion metálico y los iones OH^- son grandes, provocando que el producto de actividad iónica exceda el valor del producto de solubilidad, K_{ps} . Así, disolución/precipitación de un hidróxido en presencia de protones se representa por:



en donde Me = ion metálico y en el equilibrio el K_{ps} es igual a:

$$*K_{ps} = \frac{\{Me^{m+}\}}{\{H^+\}^m} \quad (2.2)$$

y expresando (2.2) en forma de logaritmos negativos se obtiene:

$$pMe^{m+} = m\text{pH} + p * K_{ps} \quad (2.3)$$

La ecuación (2.3) es la forma más general de expresar los fenómenos de precipitación/disolución a través de la cual se puede predecir y cuantificar la disolución de hidróxidos metálicos en función del pH. En general siempre se trata de que los diferentes tipos de reacciones de precipitación/disolución existentes se representen en forma de esta ecuación, incluyendo en ella las características específicas de cada reacción (Sposito, 1983).

Algunas características importantes de las reacciones de disolución-precipitación son las siguientes (Kabata-Pendias y Pendias, 1984):

- La mayoría de los metales se hidrolizan en agua, la extensión de ésta se incrementa conforme el pH aumenta.
- Los metales que pueden formar hidróxidos bajo algunas condiciones del suelo son Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} y Cd^{2+} .
- Los complejos hidróxos de algunos metales, especialmente de aluminio y fierro son extremadamente importantes para el control de su comportamiento en el suelo. Por ejemplo, la formación de $Al(OH)_4^-$ y $Fe(OH)_4^-$, incrementa la solubilidad de sus hidróxidos metálicos a pH neutro y alcalino, de tal forma que se aumenta la concentración total del metal en solución $\{Me\}_T$.
- Las concentraciones de elementos en las soluciones del suelo varían considerablemente entre los suelos y con el tiempo, debido a factores como vegetación, actividad microbiológica, saturación, heterogeneidad de la fase sólida del suelo, lluvia, evaporación, transpiración de plantas y actividades antropogénicas.
- Algunos de los factores anteriores cambian varias veces las concentraciones de elementos traza en la solución del suelo, mientras que para iones mayores (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , NO_3^- y PO_4^{3-}) las variaciones de concentración son mucho menores. Estos últimos iones influyen grandemente las cantidades de elementos traza a solubilizarse.
- El conocer la solubilidad de los elementos en el suelo es importante porque a partir de ella se puede establecer la biodisponibilidad y migración que tendrá cada elemento.

2.3.5. Coprecipitación

En las soluciones del suelo es bien conocido que la precipitación ocurre a partir de fases acuosas multicomponentes, en donde los sólidos formados a partir de estas fases son mezclas en lugar de componentes simples. El término coprecipitación se refiere a este fenómeno y se define como la precipitación simultánea de un agente químico con otros elementos por algún mecanismo y con cierta velocidad (Sposito, 1983). Existen tres categorías o formas en las que este fenómeno se presenta: formación de sólidos mezclados, adsorción e inclusión.

- o **Formación de sólidos mezclados:** es común, por ejemplo, cuando minerales tales como montmorillonita y óxidos de hierro y manganeso precipitan de la solución del suelo; los sólidos que forman se caracterizan por tener una amplia cantidad de sustituciones isomórficas, en las cuales los cationes metálicos de sus estructuras son remplazados por iones metálicos con signo de carga y tamaño comparable. En este tipo de coprecipitación, la fase sólida es una masa homogénea con sus sustituyentes menores distribuidos uniformemente y dos fenómenos que deben suceder para su presencia son la difusión libre y la relativamente alta compatibilidad estructural de sustituyentes menores dentro del precipitado conforme éste se va formando.
- o **Adsorción:** si la difusión libre dentro del precipitado no es posible para un ion este puede coprecipitarse por un proceso de adsorción; por ejemplo, si un oxohidróxido de hierro o manganeso se precipita en una solución del suelo para formar material coloidal con una área superficial específica relativamente grande y si las condiciones de pH son adecuadas, los iones metálicos pueden adsorberse en la superficie del precipitado. Este tipo de coprecipitación depende más que nada de la cinética de precipitación y de la composición de la solución del suelo a partir de la cual se forma la fase sólida. Las condiciones que favorecen esta adsorción son precipitación rápida, iniciada bajo pronunciadas condiciones de sobresaturación y un grado de incompatibilidad relativamente alto entre las especies adsorbentes y la estructura molecular del precipitado.
- o **Inclusión:** los metales que se coprecipitan naturalmente tienden a formar sólidos con estructuras moleculares muy diferentes, de tal forma que es muy común que un sólido mezclado incluya metales para formar un sistema heterogéneo en lugar de una solución sólida. Ejemplos de este tipo de coprecipitación son la inclusión de fases sólidas de CuS dentro de silicatos y de TiO₂ y ortofosfato dentro de minerales arcillosos.

2.3.6. Complejación Orgánica

Los componentes húmicos con grupos reactivos compatibles, tales como los hidróxilos, fenóxilos y carboxilos forman quelatos o complejos de coordinación con iones metálicos, provocando su adsorción en las sustancias húmicas de la fase sólida del suelo. Las constantes de estabilidad de quelatos con metales decrece de acuerdo al siguiente orden: Cu > Fe = Al > Mn=Co > Zn. Los grupos carboxilos juegan un papel predominante en el enlazamiento del metal con los ácidos húmicos y flúvicos. Se encuentra que la cantidad máxima de cualquier metal que

puede ser enlazada es aproximadamente equivalente al número de grupos carboxilos presentes (Allaway, 1990).

Los ligantes más abundantes en la fase acuosa del suelo son los componentes orgánicos y el agua, por lo que la complejación orgánica y la hidrólisis son las reacciones más comunes en las soluciones del suelo; las cuales son sensibles a los valores de pH y se correlacionan con el tamaño y carga de los cationes (Kabata-Pendias y Pendias, 1984).

Con base a las características de los fenómenos químicos presentados en esta sección, se concluye que las propiedades del suelo que afectan las reacciones de retención y liberación de los elementos y su transporte a través de él, incluyen área superficial, distribución del tamaño de partícula, densidad promedio, temperatura, pH, estado redox, capacidad de intercambio iónico, cantidad de materia orgánica, tipo y cantidad de óxidos metálicos y minerales arcillosos.

2.4. COMPORTAMIENTO GENERAL DE LA RETENCIÓN DE CATIONES Y ANIONES

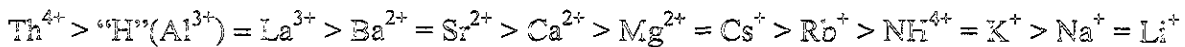
Para complemento del capítulo y mayor entendimiento e interpretación de los experimentos realizados en este trabajo, se incluye una breve descripción de las características y circunstancias mediante las cuales los cationes y aniones son retenidos o liberados por los suelos. Debido a que el arsénico en mayor número de ocasiones se comporta como una especie aniónica, la descripción sobre la retención de aniones, resulta ser de interés para el presente trabajo, pero como una aportación de éste, también se incluye información sobre la retención catiónica, para utilizarse en el caso de que el modelo desarrollado en la parte final del trabajo, se aplique a este tipo de especies, además en ocasiones al arsénico se comporta como una especie catiónica formando cationes que influyen en la retención de aniones.

2.4.1. Retención Catiónica

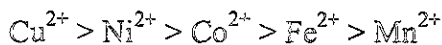
La carga predominantemente negativa de los coloides del suelo retiene cationes en la película de agua sobre la superficie del coloide, esta retención se realiza vía los tres mecanismos de adsorción mencionados anteriormente en el siguiente orden decreciente de estabilidad: complejo de esfera interna > complejo de esfera externa > ion difuso (Sposito, 1989).

La afinidad de adsorción de los cationes retenidos por complejos de esfera interna, depende de la estructura electrónica del catión metálico y el grupo funcional de la superficie del suelo; para adsorción tipo ion difuso es importante solo la valencia del catión metálico y la carga de superficie y en la adsorción de complejo de esfera externa influyen los dos fenómenos anteriores, siendo probablemente la valencia el factor más importante; de tal forma que la afinidad y magnitud de adsorción de un catión metálico se predice en función de ésta y su radio iónico (Bohn *et. al.*, 1989).

En general, los iones de mayor valencia son retenidos más fuertemente que los de menor valencia; tetravalentes > trivalentes > divalentes > monovalentes; y para una secuencia de cationes de la misma valencia, los cationes de radio más grande se adsorben mayormente. El orden de afinidad de adsorción de los principales cationes metálicos es el siguiente:



Con respecto a metales de transición además del radio iónico, la configuración electrónica juega un papel importante en su afinidad de adsorción. El orden decreciente de adsorción de algunos de estos cationes es:



Debido a la gran diversidad de suelos, los diferentes adsorbentes de cada suelo muestran diferencias en su selectividad de cationes, no cumpliéndose siempre la secuencia de selectividad mencionada. Para facilidad de esto, la selectividad relativa para cationes metálicos en forma general puede explicarse en términos de la teoría del principio "HSAB (duro-blando, ácido-base) de Lewis", la cual menciona que los ácidos duros de Lewis prefieren reaccionar o complejarse con bases duras de Lewis y ácidos blandos prefieren bases blandas. El término duro indica una alta electronegatividad, baja polarizabilidad y pequeño radio iónico y "blando" lo opuesto a esto (Puls, 1986).

Los ácidos duros incluyen los siguientes cationes: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ti^{4+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} . Los ácidos blandos incluyen Cu^+ , Ag^+ , As^+ , Cd^{2+} , Ti^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} . Los metales dudosos que no son fácilmente ajustables a esta clasificación incluyen: Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Sb^{3+} y Pb^{3+} .

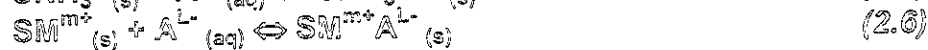
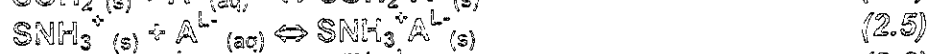
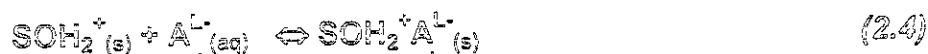
El agua y los óxidos de hierro son bases duras y los minerales arcillosos se comportan como bases blandas, consecuentemente estos últimos muestran una preferencia por cadmio en la misma proporción que los óxidos de hierro por zinc o níquel, los cuales son comparativamente ácidos duros. Otro ejemplo es el caso de la montmorillonita cuyos sitios de adsorción, que están dentro de su estructura molecular, son más duros que los grupos funcionales hidróxilo de las orillas de los cristales de caolinita, que muestran preferencia por ácidos blandos como Cd^{2+} . Además de lo anterior, la adsorción de cationes metálicos se ve afectada por el valor de pH y la presencia de ligantes en la solución del suelo, que forman complejos con el metal (Bohn *et. al.*, 1989).

2.4.2. Retención Aniónica

Los aniones son atraídos por sitios cargados positivamente. Las arcillas de los suelos, normalmente se encuentran con carga negativa, de manera que los aniones tienden a ser repelidos por ellas, sin embargo los suelos contienen diversos sólidos, además de las arcillas que forman cargas positivas y negativas (con frecuencia de manera simultánea, pero en lugares diferentes); por lo tanto, un anión introducido a sólidos del suelo que contengan arcilla puede ser al mismo

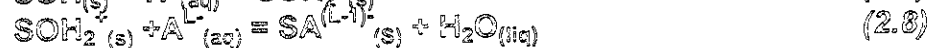
tiempo repelido por las superficies con carga negativa y atraído por los sitios con carga positiva localizados en los bordes de las arcillas, óxidos hidratados y el alófono (Bohn *et. al.*, 1989).

Los principales aniones presentes en la solución del suelo son: Cl^- , HCO_3^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , CO_3^{2-} , OH^- , F^- , H_2BO_3^- y MoO_4^- , CrO_4^{2-} , HAsO_4^{2-} y HSeC_3^- , los cuales pueden ser adsorbidos, al igual que los cationes, por los mecanismos de complejación y ion difuso. La complejación de aniones en la superficie en forma de esfera externa involucra coordinación del anión a un grupo amino o hidroxilo protonado o a una superficie de un catión metálico mediante la forma siguiente:



donde $\text{A}^{\text{L}-}$ = anión, S = adsorbente y para cada producto del lado derecho, existe una molécula de agua interpuesta entre el grupo positivo de la superficie y el anión complejado.

La complejación de aniones en superficies por esfera interna involucra coordinaciones que originan sitios de ácidos de Lewis; cuyo mecanismo casi siempre es por intercambio de un grupo hidroxilo, entonces para un anión $\text{A}^{\text{L}-}$ reaccionante con un sitio de ácido de Lewis, el esquema de reacción es:



Si el sitio de ácido de Lewis previamente está presente o si la concentración del anión es muy grande, no se requiere la protonación de la reacción (2.8) (Sposito, 1989).

L

Los factores principales que influyen en la adsorción aniónica son:

- o Carga y concentración del anión.
- o Variedad de cationes intercambiables.
- o pH
- o Tipo de aniones y competencia con otros.
- o Naturaleza y carga de la superficie del coloide.

En forma análoga al intercambio catiónico existen dos tipos de adsorción de aniones:

- o No específica.- Adsorción a cargas positivas de los adsorbentes con carga variable. Se presenta por debajo del punto isoelectrico (bajo condiciones ácidas), los iones son adsorbidos débilmente y por lo tanto fácilmente disponibles y transportados al manto acuifero. Ejemplo: Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} .

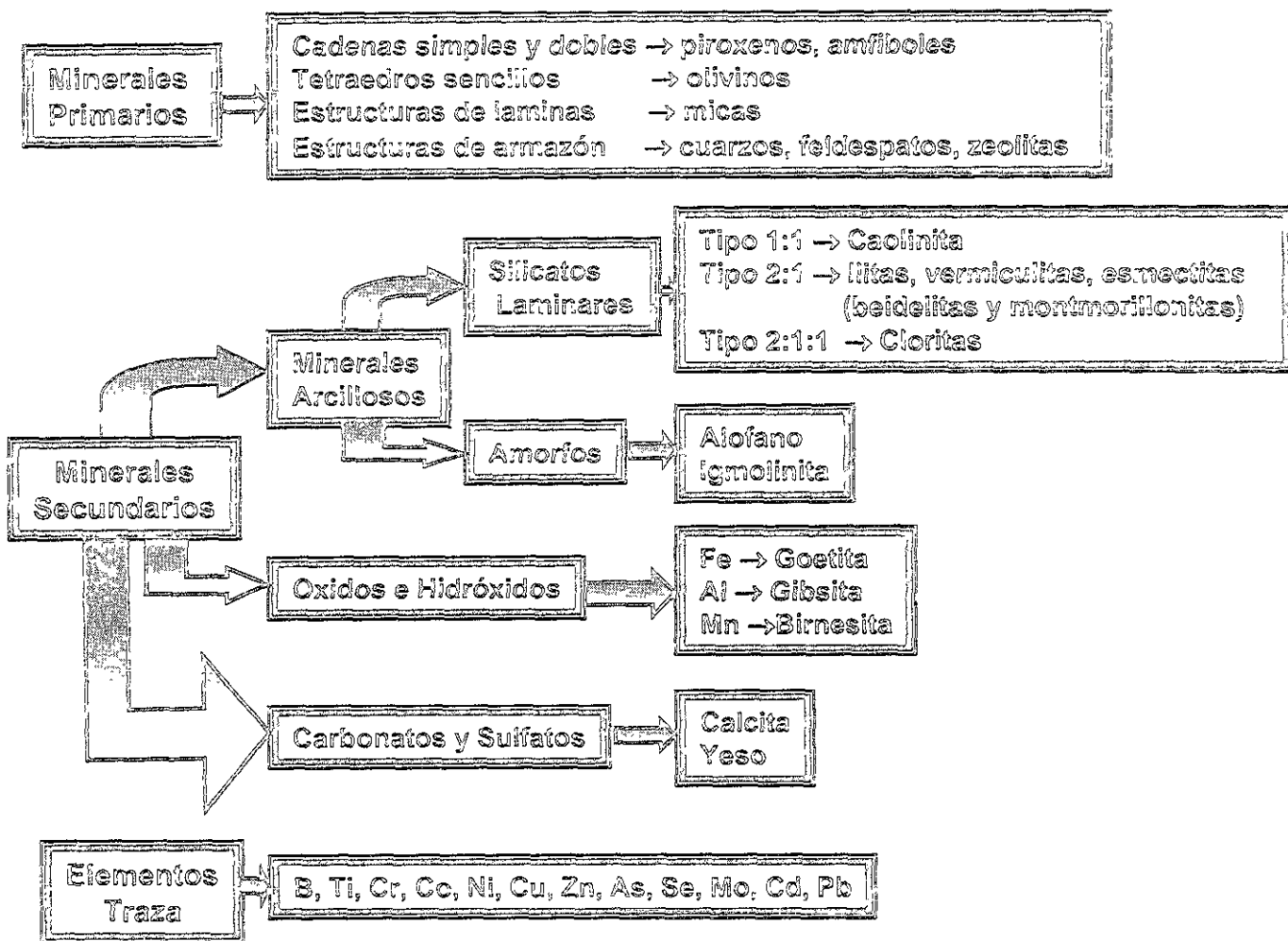
- o Específica.- Basada en la relación específica entre el anión y el adsorbente (óxidos de hierro, aluminio y algunas arcillas); los iones se adsorben fuertemente, transportándose poco a los cuerpos de agua, sin ser fácilmente disponibles para las plantas. Ejemplo: arsenatos, fosfatos y molibdatos.

La figura 2.6 ilustra estos dos tipos de reacciones en una interfase sólido/solución. Los efectos de la concentración iónica, la valencia y los iones complementarios en la distribución de aniones intercambiables, influyen de manera similar a la adsorción de cationes, siendo el orden decreciente de fuerza y magnitud de adsorción el siguiente:

fosfatos > arsenatos > silicatos > molibdato > sulfato > selenatos > nitratos = cloruros

La repulsión aniónica, expresada en número de moles repelidos por área unitaria de superficie de sólido, se incrementa con la carga del anión. Si la carga negativa de una superficie coloidal permanece constante y si no se presentan otras reacciones, los aniones de carga más alta son repelidos más que los de menor carga. La repulsión aniónica puede tener consecuencias importantes durante el transporte de solutos a través de los suelos. Cuando se desecha a los aniones de una parte del volumen que rodea a las partículas del suelo, puede parecer que estos viajan a través del suelo más rápido que el agua en la que originalmente estaba disuelta la sal correspondiente (Alloway, 1990).

FASE INORGÁNICA



FASE ORGÁNICA

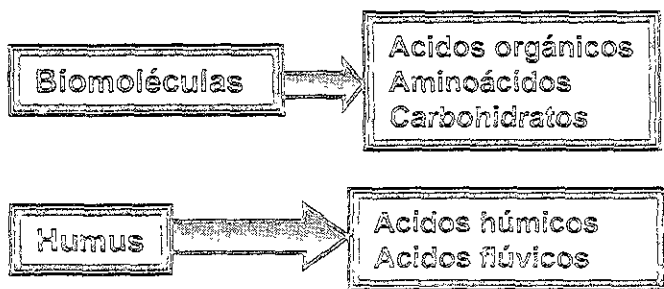


Figura 2.1. Clasificación de los principales compuestos que constituyen la fase sólida del suelo.

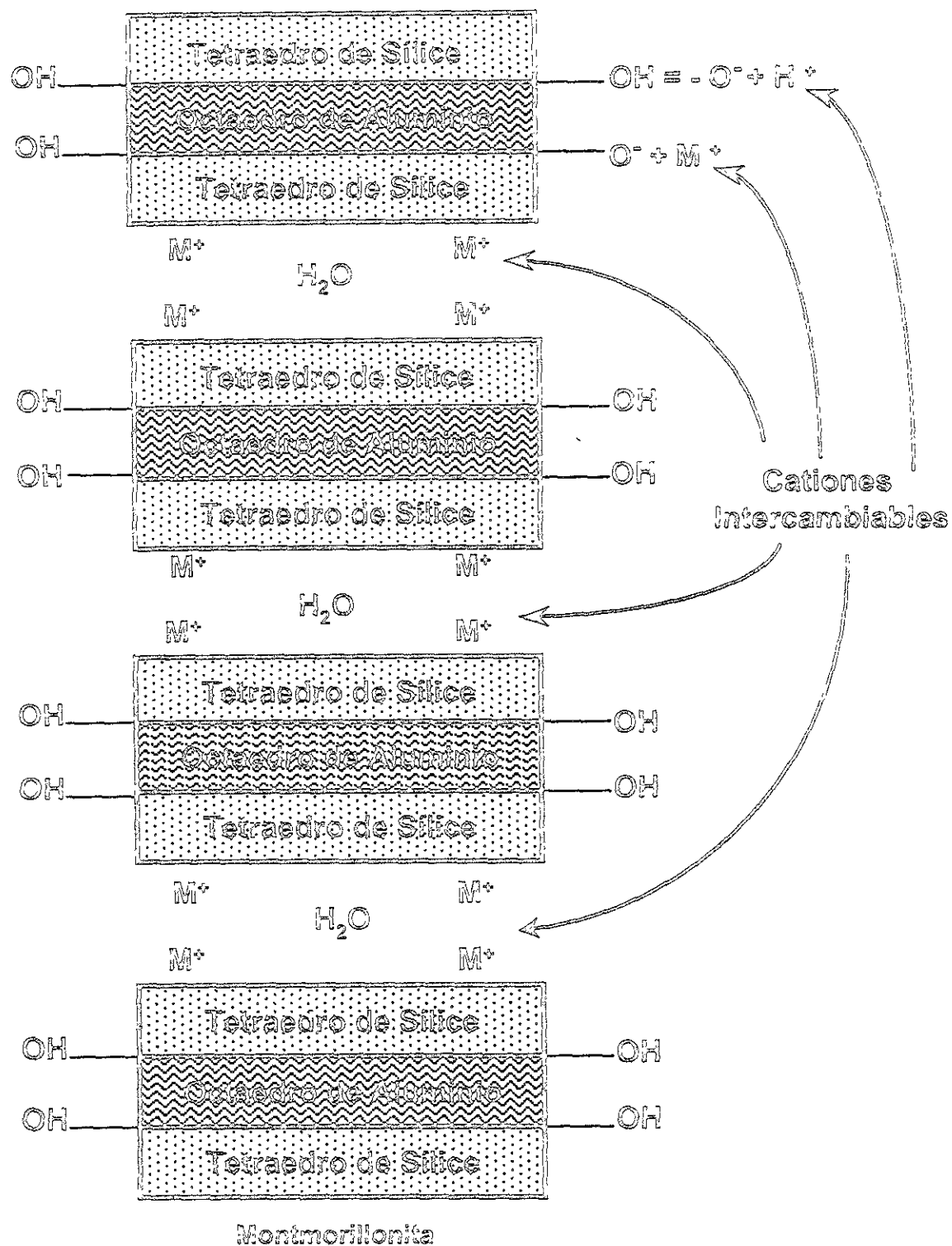


Figura 2.2. Estructura general y sitios de carga superficial e intercambio típicos de una arcilla.

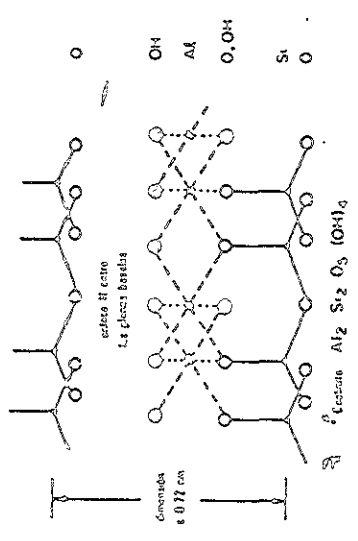


Figura 2.3a. Estructura esquemática de la Caolinita.

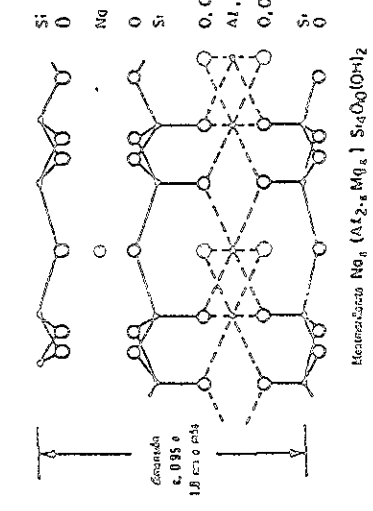


Figura 2.3c. Estructura esquemática de la Montmorillonita.

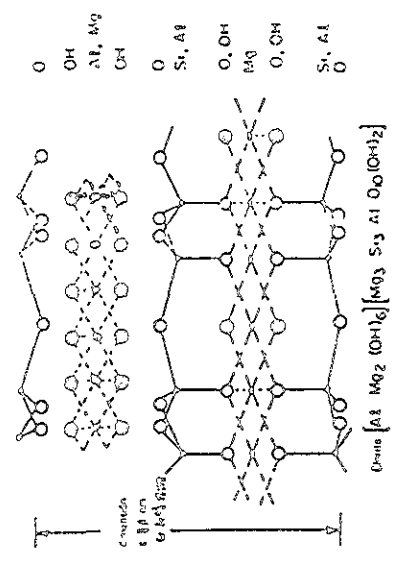


Figura 2.3b. Estructura esquemática de la Clorita.

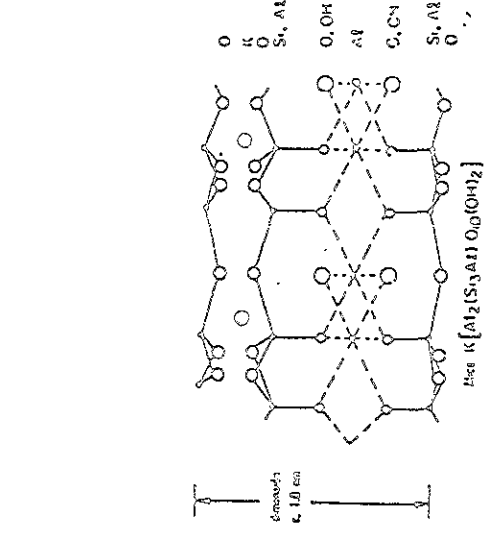


Figura 2.3e. Estructura esquemática de la Mica.

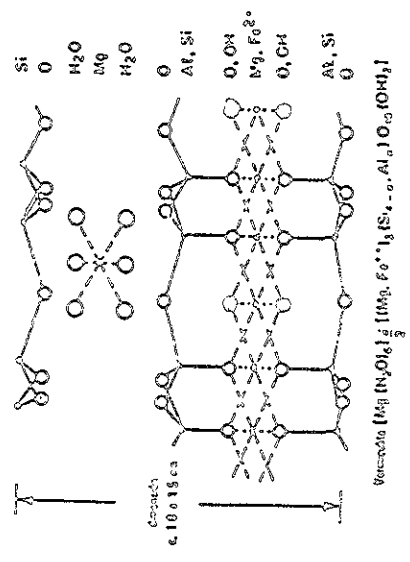


Figura 2.3d. Estructura esquemática de la Vermiculita.

Figuras 2.3. Estructuras químicas de algunos de los principales grupos arcillosos.

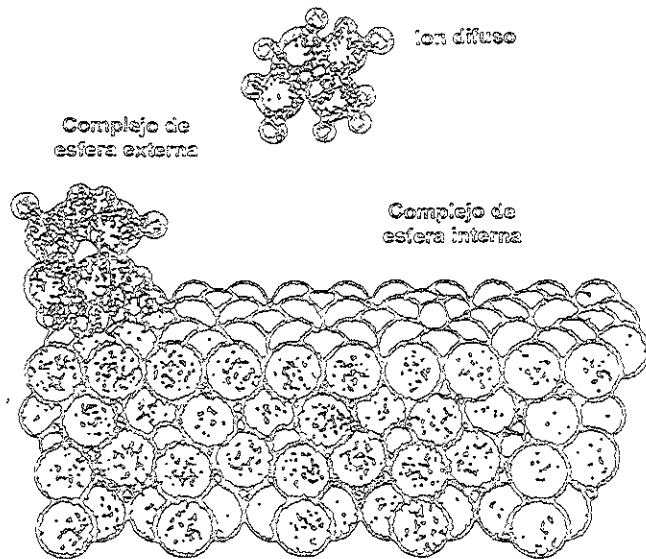
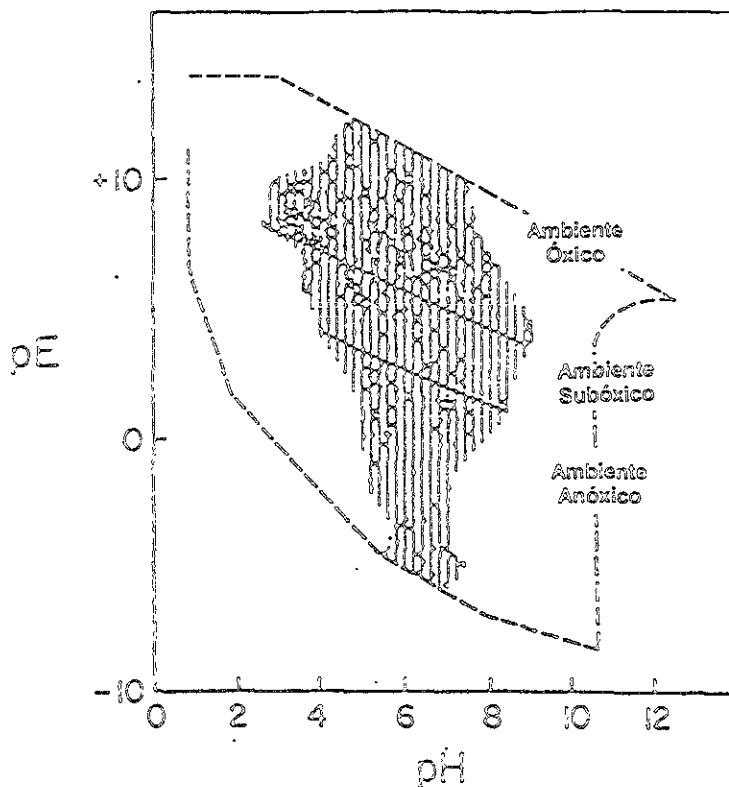


Figura 2.4. Esquema de los tres principales mecanismos de adsorción de especies químicas en superficies del suelo.



Perímetro punteado: dominio accesible para existencia de microorganismos.
 Área sombreada: concentración de condiciones ácido - básicas y óxido -reducción.
 Puntos: datos experimentales.

Figura 2.5. Diagrama pE-pH comúnmente encontrado en los suelos.

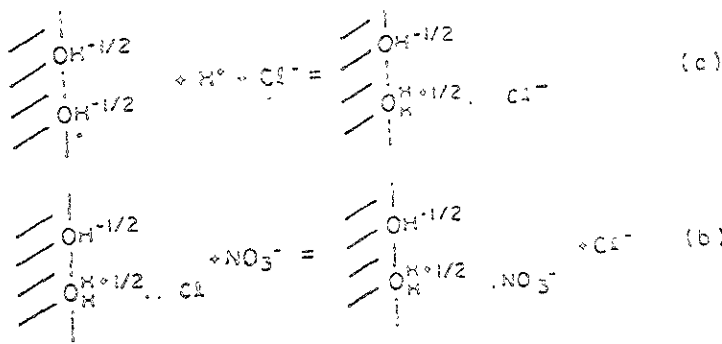


Figura 2.6a. Reacciones de aniones no específicos en una interfase sólido/solución:
 a) Adsorción.
 b) Intercambio aniónico.

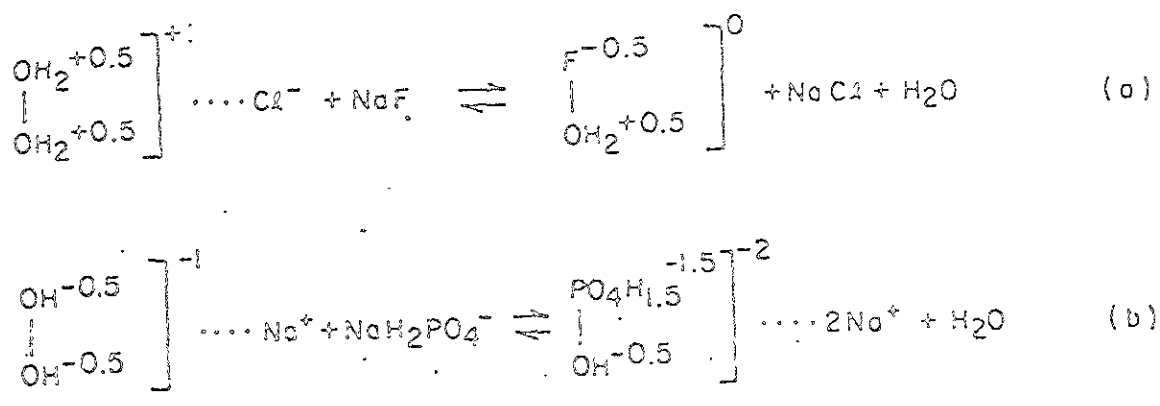


Figura 2.6b. Reacciones de aniones específicos en una superficie sólido/solución:
 a) Neutralización de la carga positiva.
 b) Ionización de un protón de un anión ácido adsorbido.

Figuras 2.6. Principales tipos de reacciones de retención aniónica presentadas en suelos.

Capítulo 3

QUÍMICA DEL ARSÉNICO

El arsénico es un elemento químico que se encuentra en el grupo VB de la familia del nitrógeno, con número atómico 33 y configuración electrónica [Argón]3d¹⁰4s²4p³. Esta configuración electrónica, el decrecimiento de electronegatividad en su grupo y su posición en la tabla periódica, hace difícil que logre una configuración estable por ganancia de electrones para adquirir un carácter metálico y formar cationes simples; de tal forma que el arsénico es un elemento de frontera con características de metal y no-metal, que le imprimen un comportamiento químico especial, en la tabla 3.1 se muestran sus principales propiedades físicas y químicas.

El arsénico presente en el ambiente proviene de fuentes naturales y derivado de actividades humanas. Estudios recientes sobre su ciclo global mencionan que la generación de éste por fuentes naturales es alrededor de 45,000 ton/año y por las antropogénicas de 28,000 ton/año.

En forma natural el arsénico proviene del intemperismo de rocas ígneas y sedimentarias, encontrándose en una proporción de 1 a 40 mg/kg; su concentración media en esquistos, rocas ígneas y areniscas es de 13, 2 y 1 mg/kg, respectivamente, y en rocas arcillosas de grano fino y fosforitas es de 10 a 15 mg/kg. Principalmente se encuentra en forma de óxidos y sulfuros; se han identificado más de 200 minerales que contienen arsénico, constituidos un 60% por arsenatos, 20% por sulfuros y sulfosales y 20% restante por arsenuros, arsenitos, óxidos y arsénico elemental; los minerales más comunes son arsenopirita (FeAsS), orpimentita (As₂S₃), realgar (AsS), arsenolita (As₂O₃), olivenita (Cu₂OHAsO₄) y enargita (Cu₃AsS₄).

En la actividad humana el arsénico se genera por prácticas agrícolas, fundido y procesado metalúrgico de oro, plata, cobre y zinc, combustión de combustibles fósiles, descargas de residuos industriales y de extracción de minas de oro, lixiviados de depósitos de residuos industriales y de cenizas de carbón, que contienen a este elemento en forma de óxidos: As_2O_5 y As_2O_3 (Alloway, 1990).

Se considera que el arsénico es un elemento contaminante debido a que es potencialmente tóxico para la vida y sus estados de oxidación cambian fácilmente en función del pE y pH; por ejemplo, puede migrar en formas solubles y contaminar aguas subterráneas en situaciones donde el pH del agua sea mucho mayor o menor que el intervalo normal (6-8).

TABLA 3.1
PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL ARSÉNICO.

PROPIEDADES FÍSICAS	
Número atómico	33
Configuración electrónica externa	$4s^2 4p^3$
Fórmula molecular (gas)	$As_4 \leftrightarrow 2As_2$
Peso atómico	74.91
Densidad del sólido, g/cm^3	5.7
Volumen atómico del sólido, cm^3	13.13
Punto de fusión, $^{\circ}C$	814.5 (36 atm.)
Punto de ebullición, $^{\circ}C$	610 (sublima)
Radio covalente, A	1.21
Potencial de ionización, ev	± 10
Electronegatividad	2
Radio cristalino (A):	
As^{3-}	2.22
As^{3+}	0.69
As^{5+}	0.47
E°_{298} para $AsH_3 \leftrightarrow As + 3H^+ + 3e^-$, Volts	0.54
E°_{298} para $As + 3H_2O \leftrightarrow AsO_3H_3 + 3H^+ + 3e^-$, Volts	-0.25
Aspecto físico	Sólido plateado gris, quebradizo, se oscurece con el aire.
PROPIEDADES QUÍMICAS	
$xAs + yM \leftrightarrow As_xM_y$	
$2As + 3H_2 \leftrightarrow 2AsH_3$	Hidruros
$4As + 3O_2 \leftrightarrow (As_2O_3)_2$	Óxidos
$2As + 3X_2 \leftrightarrow 2X_3Z$	Halogenuros
$2As + 3S \leftrightarrow S_3As_2$	Sulfuros

X = Halógeno, M = Metal

Con relación a su comportamiento geoquímico en el suelo, en las condiciones ambientales más comunes, forma diversos oxianiones, aniones y cationes (compuestos iónicos, solubles e insolubles) y compuestos covalentes y orgánicos, encontrándose en 4 estados de oxidación como son: arsenito (+3), arsenato (+5), forma gaseosa o compuesto orgánico reducido (-3) y como elemento.

Las especies presentes y sus transformaciones dependen de los fenómenos de óxido-reducción, hidratación e hidrólisis que presente el arsénico en el medio natural; provocados principalmente por la materia orgánica, el nivel de oxígeno y azufre, presencia y tipo de cationes hidrolizables y efectos antropogénicos y naturales (Kabata-Pendias y Pendias, 1984).

Los oxianiones, arsenitos y arsenatos, se presentan generalmente como ácidos protolíticos en solución o sales ácidas cuyo grado de disociación depende del pH y pE de la solución del suelo, existiendo en forma de arsénico (V): H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, AsO_4^{3-} y en arsénico (III): AsO_2^- , $HAsO_2$, AsC_3^{3-} , $HAsC_3^{2-}$, $H_2AsC_3^-$ y H_3AsC_3 . Los gases generalmente se presentan en forma de haluros, como son $AsBr_3$, AsF_3 , $AsCl_3$ y AsH_3 y los sólidos en forma de minerales, compuestos cristalinos, óxidos y sulfuros, por ejemplo As_2O_3 , As_2O_5 , AsS , As_2S_2 , As_2S_3 , $Ca_3(AsO_4)_2$, $Cd_3(AsO_4)_2$, $FeAsO_4$, $AlAsO_4$, $Mn_2(AsO_4)_2$.

La tabla 3.2 muestra las principales reacciones químicas del arsénico en los suelos, originadas por las diversas especies del elemento acabadas de mencionar, también se adjuntan los valores de las constantes de equilibrio, a través de las cuales se puede determinar la facilidad con que ocurre cada reacción. En la actualidad, la predicción del movimiento y avance de soluciones de arsénico en suelos y acuíferos aún no son bien conocidos, debido, como se acaba de ejemplificar, a la complejidad de las reacciones químicas que se llevan a cabo entre la fase sólida del suelo y las soluciones de arsénico (Sadiq *et. al.*, 1983).

Entre la información más actual acerca del tema, se ha encontrado que las reacciones de las cuales depende la química, movilidad y transporte del arsénico en el suelo son solubilización, precipitación, óxido-reducción y adsorción, gobernadas por la cantidad de materia orgánica, arcillas y minerales amorfos presentes, así como de las propiedades fisicoquímicas del suelo como son pH, pE, concentración de sulfuros (iones y metálicos) y fierro, temperatura, salinidad, distribución y composición de la biota.

En la tabla 3.3 se muestra un resumen de las diferentes condiciones que influyen en la movilización y transporte del arsénico en suelos y a continuación se hace referencia de las que mayormente pueden influir en el comportamiento que adquiera este elemento en los experimentos de esta investigación (Masscheleyn, 1991a y 1991b; Alloway, 1990; Sposito, 1989 y Bowell, 1994).

La presencia de materia orgánica influye en la movilidad y tipo de especie presente, ya que es un agente natural reductor que se enlaza con el arsénico formando compuestos organoarsenicales (enlaces tipo C-As-C); además de que ésta aumenta la vida microbiana (catalizadores) la cual influye en el comportamiento del arsénico debido a que los microorganismos metilan los oxianiones de arsénico para formar compuestos como metilarsenato (CH_3HAsO_3) y dimetilarsenato ($(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2$), también ésta amortigua el pH y adsorbe sustancias iónicas y covalentes del arsénico y generalmente los microorganismos acuáticos reducen los arsenatos, especies más predominantes en las aguas superficiales, a arsenito y a una gran variedad de arsenicales metilados. La figura 3.1a. muestra el típico ciclo biológico de transformaciones del arsénico.

La existencia de arcillas y amorfos influye en su movilidad ya que producen partículas sólidas positivas que adsorben especies aniónicas de arsénico presentes en la solución del suelo. En la figura 3.1b, se muestra el principal ciclo de transformación de las fases de compuestos inorgánicos del arsénico.

Como se aprecia en la tabla 3.3, la movilidad y solubilidad del arsénico depende fuertemente de los valores de pH + pE, como en las circunstancias siguientes:

- El arsénico es muy móvil en condiciones ácidas ($\text{pH} < 4$) debido a la disolución de las fases adsorbentes y en básicas ($\text{pH} > 9$) debido a la competencia de los OH^- por los sitios de adsorción y solubilidad de los minerales de fierro.
- A pH neutro o ligeramente ácido o alcalino ($4 < \text{pH} < 9$) se encuentra precipitado y/o adsorbido, principalmente en óxidos de fierro, teniendo que su movilidad se incrementa conforme decrece la relación Fe/As y aumenta el pH, por ejemplo la solubilidad varía de 0.05 mg/L en una relación molar Fe:As de 16:1 a un máximo de 510 mg/L con cantidades equimolares de fierro y arsénico.
- En suelos alcalinos y oxidados, donde hay alta presencia de carbonato de calcio (CaCO_3), principalmente se encuentra precipitado.
- En condiciones reducidas y pH mayor que 6 precipita en forma de sulfuros.

En general, las condiciones oxidantes forman los compuestos de As(V) (suelos óxicos), las condiciones moderadas a reducidas, los compuestos de As(III) (suelos subóxicos y anóxicos) y las muy reducidas, gases y sulfuros (suelos anóxicos).

En las figuras 3.2a y 3.2b se muestra la dependencia de las diferentes especies de arsénico en función del pH de la solución del suelo y la figura 3.3 muestra la dependencia de estas especies con el pH+pE (Rodie *et.al.*, 1995).

Debido a que el arsénico, generalmente se encuentra como una especie aniónica, su adsorción depende mucho de la capacidad de intercambio aniónico relacionada con las partículas coloidales de carga positiva, por ejemplo, aluminio e hidróxidos de fierro, arcillas aluminosilicatadas y materia orgánica.

TABLA 3.2
CONSTANTES DE EQUILIBRIO (LOG K) DE LAS PRINCIPALES REACCIONES
QUÍMICAS DEL ARSÉNICO A 25°C Y 1 ATM. DE PRESIÓN.

No. REACCIÓN QUÍMICA	LOG K
<i>A: Haluros de arsénico.</i>	
1) $\text{AsBr}_3(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HAsO}_4^{2-} + 7\text{H}^+ + 3\text{Br}^- + 2\text{e}^-$	-14.32
2) $\text{AsCl}_3(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HAsO}_4^{2-} + 7\text{H}^+ + 3\text{Cl}^- + 2\text{e}^-$	-15.24
3) $\text{AsF}_3(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HAsO}_4^{2-} + 7\text{H}^+ + 3\text{F}^- + 2\text{e}^-$	-50.44
<i>B: Hidruros, óxidos y sulfuros de arsénico.</i>	
4) $\text{AsH}_3(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HAsO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^-$	-28.92
5) $\text{As}_2\text{O}_3(\text{arsenolita}) + 5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{HAsO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	-58.65
6) $\text{As}_2\text{O}_3(\text{claudelita}) + 5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{HAsO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	-58.78
7) $\text{As}_2\text{O}_5(\text{c}) + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{HAsO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	-11.63
8) $\text{AsS}(\text{realgar}) + 8\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HAsO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + 15\text{H}^+ + 11\text{e}^-$	-83.13
9) $\text{As}_2\text{S}_2(\text{orpimentita}) + 16\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{HAsO}_4^{2-} + 2\text{SO}_4^{2-} + 23\text{H}^+ + 22\text{e}^-$	-180.42
10) $\text{As}_2\text{S}_3(\text{c}) + 20\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{HAsO}_4^{2-} + 3\text{SO}_4^{2-} + 38\text{H}^+ + 30\text{e}^-$	-219.14
11) $\text{AlAsO}_4(\text{c}) + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{HAsO}_4^{2-}$	-4.76
12) $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{c}) + 2\text{H}^+ \leftrightarrow 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{HAsO}_4^{2-}$	-1.91
13) $\text{Cd}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{c}) + 2\text{H}^+ \leftrightarrow 3\text{Cd}^{2+} + 2\text{HAsO}_4^{2-}$	-8.97
14) $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{c}) + 2\text{H}^+ \leftrightarrow 3\text{Cu}^{2+} + 2\text{HAsO}_4^{2-}$	-14.97
15) $\text{FeAsO}_4(\text{c}) + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HAsO}_4^{2-}$	-8.59
16) $\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{c}) + 2\text{H}^+ \leftrightarrow 3\text{Mn}^{2+} + 2\text{HAsO}_4^{2-}$	-8.51
17) $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{c}) + 2\text{H}^+ \leftrightarrow 3\text{Ni}^{2+} + 2\text{HAsO}_4^{2-}$	-2.21
18) $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{c}) + 2\text{H}^+ \leftrightarrow 3\text{Pb}^{2+} + 2\text{HAsO}_4^{2-}$	-9.07
19) $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{c}) + 2\text{H}^+ \leftrightarrow 3\text{Zn}^{2+} + 2\text{HAsO}_4^{2-}$	-8.20
<i>C: Especies de arsénico en solución.</i>	
20) $\text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HAsO}_4^{2-} + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-19.31
21) $\text{HAsO}_2^\circ + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HAsO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-28.60
22) $\text{AsO}_2^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HAsO}_2^\circ$	-9.29
23) $\text{AsO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HAsO}_4^{2-} + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-6.13
24) $\text{HAsO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HAsO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-7.27
25) $\text{H}_2\text{AsO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HAsO}_4^{2-} + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-19.40
26) $\text{H}_3\text{AsO}_3^\circ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HAsO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-28.63
27) $\text{AsO}_3^{3-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HAsO}_3^{2-}$	-12.71
28) $\text{HAsO}_2^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{AsO}_3^-$	-12.13
29) $\text{H}_2\text{AsO}_3^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3^\circ$	-9.23
30) $\text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HAsO}_4^{2-}$	-11.50
31) $\text{HAsO}_4^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{AsO}_4^-$	-6.94
32) $\text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4^\circ$	-2.24

TABLA 3.3
CONDICIONES QUE INFLUYEN EN LA MOVILIZACIÓN Y TRANSPORTE DE
ARSÉNICO EN EL SUELO.

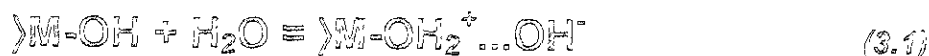
CONDICIONES	ESPECIES DOMINANTES	MOVILIDAD
pH < 4	H_3AsO_4 , H_3AsO_3	Soluble
pH > 9	$HAsO_4^{2-}$, AsO_4^{3-} , $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$, AsO_3^{3-}	Soluble
4 < pH < 9	$H_2AsO_4^-$ y $HAsO_4^{2-}$ enlazados a oxihidróxidos de Fe, Mn y Al ($FeAsO_4$, $AlAsO_4$)	Precipitado y/o absorbido
CaCO ₃ y presencia de cationes hidrolizables (oxidantes)	$Ca_3(AsO_4)_2$, $Mn_3(AsO_4)_2$, $Pb_3(AsO_4)_2$, $Cu_3(AsO_4)_2$	Precipitado
S ²⁻ (reductoras)	ácidas: AsH_3 (g), neutras: As_2S_5 , alcalinas: AsS y sulfosales de As^{3+}	Precipitado en forma gaseosa
Materia Orgánica	ácidos monometilarsénico y dimetilarsénico, óxido trimetilarsénico, trimetil y dimetil-arsina.	Precipitado y/o absorbido
Arcillas	Adsorción de aniones tipo específica, en forma de complejos de esfera interna y ion difusos.	Absorbido

Para complemento e ilustración de la información anterior, la figura 3.4 muestra un diagrama de un modelo conceptual general de los procesos biogeoquímicos que controlan la movilidad del arsénico en lagos y suelos (Rodie *et. al.*, 1995).

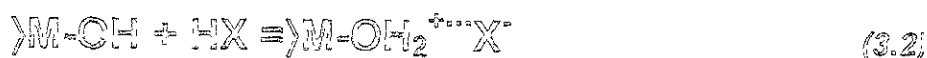
Ampliando más la información con relación a la adsorción aniónica de arsénico en suelos arcillosos, por ser el fenómeno principal en la experimentación de este trabajo, a continuación se muestran más detalles acerca del tema. La referencia Frost y Griffim (1977) presenta un estudio de adsorción de arsénico en arcillas proveniente de los lixiviados de sitios de relleno (principalmente caolinita y montmorillonita), sus resultados experimentales reportan que la cantidad y tipo de especies de arsénico retenidas depende del pH de la solución; encontrando que la máxima cantidad de As(V) que se retiene es a un pH=5 siendo la principal especie adsorbida el ion $H_2AsO_4^-$; para el caso de As(III) se adsorbe más a medida que aumenta el pH en el intervalo de 3 a 9, siendo los iones adsorbidos $As_3O_5^-$ en pH de 5 a 6, $H_2AsO_3^-$ o $As_2O_4^{2-}$ en pH de 7 a 9 y $HAsO_3^{2-}$ por arriba de pH=10; siendo la especie de As (III) más adsorbida el ion $H_2AsO_3^-$.

Para explicación de estos resultados, los autores proponen que la cantidad de adsorción aniónica por minerales arcillosos es usualmente más pequeña comparada con su capacidad de intercambio catiónico; sin embargo la red de iones OH⁻ de la segunda capa de la estructura cristalina de las arcillas, puede ser desplazada por iones F⁻, de tal forma que la cantidad de F⁻ adsorbida sea más grande que su capacidad de intercambio catiónico; además otros autores, basándose en un gran número de observaciones, han concluido que los sitios de adsorción aniónicos de los minerales arcillosos se asocian con los cationes octaédricos expuestos en los bordes quebradizos de la arcilla, presentando varios mecanismos simples para explicación de la adsorción aniónica en partículas minerales y oxihidróxidos, a continuación se muestran los fenómenos más representativos.

Primeramente se asume que los sitios de adsorción aniónica son inicialmente ocupados por un anión tal como OH^- o activados por:



y en soluciones ácidas por:



Donde >M es el catión octaédrico exterior que forma parte de un compuesto. De un simple balance de masa, la extensión de la superficie de activación depende del pH de la solución. Aplicando esto, el posible mecanismo de adsorción del H_2AsO_4^- sería como sigue:



Las ecuaciones (3.1) y (3.2) son representantes de una adsorción tipo no-específica y la ecuación (3.4) es una adsorción de intercambio no-específica. Con base en los experimentos anteriores, la forma de las curvas de adsorción en función del pH para As(V) sugiere que la cantidad adsorbida por minerales arcillosos depende simplemente de la concentración de iones H_2AsO_4^- presentes en solución, ya que su configuración tetraédrica y aparente alta energía de enlace asociada con el enlace de superficie $\text{M-H}_2\text{AsO}_4$ son favorables para que sean adsorbidos por las arcillas sin una superficie activada por iones H^+ .

Para el caso de As(III) si HAsO_3^- es el principal anión presente en la solución por debajo de $\text{pH}=10$, éste puede sustituirse en lugar de H_2AsO_4^- en la ecuación (3.3), sin embargo, otros autores escogen la fórmula para HAsO_3^- como As(OH)_4^- la cual únicamente se ajusta a la ecuación (3.4).

Finalmente de estos estudios se concluye que en general el As(V) es más móvil que el arsénico(III), sobre todo en condiciones básicas, en las cuales ambas especies pueden lixivarse a través de suelos e impermeabilizantes de arcillas puras utilizados para los depósitos de residuos, dándose la contaminación de aguas subterráneas por arsénico.

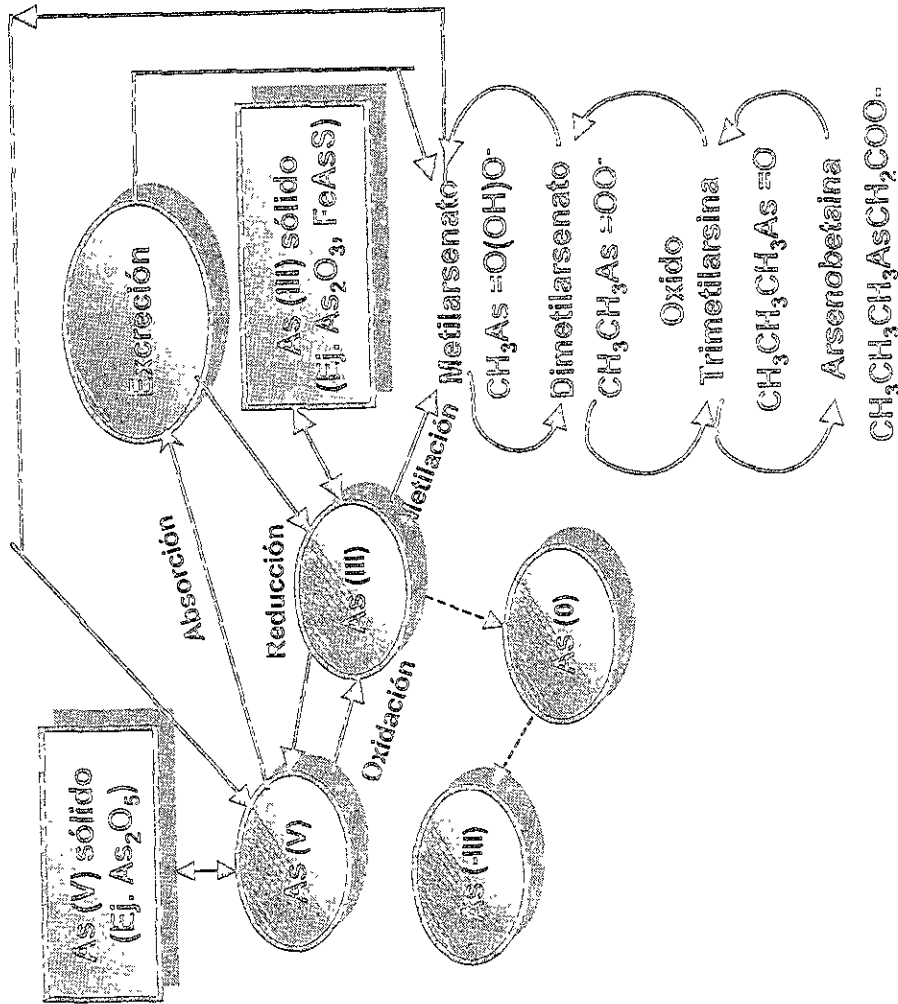


Figura 3.1a. Ciclo de transformación orgánica.

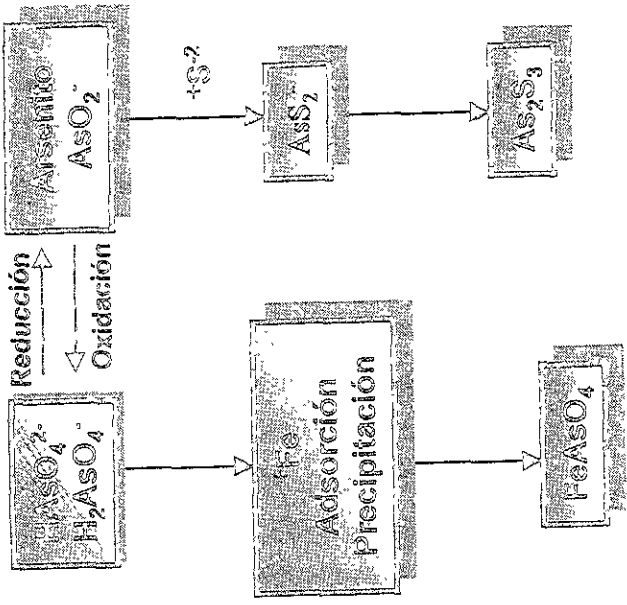


Figura 3.1b. Ciclo de transformación inorgánica.

Figuras 3.1. Principales transformaciones del arsénico en suelos.

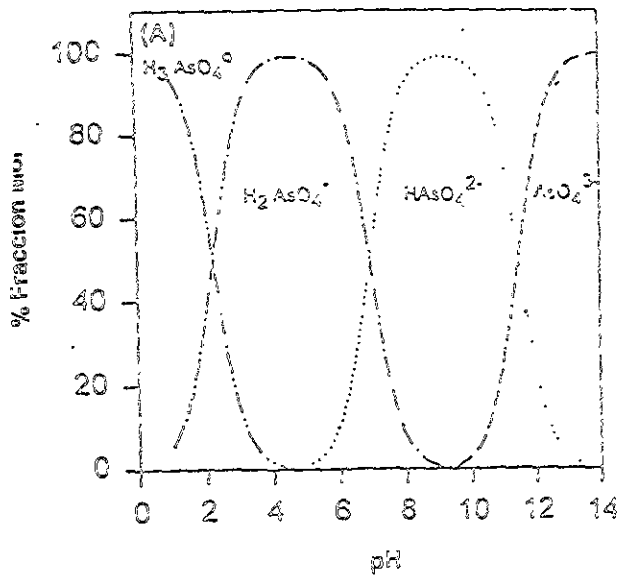


Figura 3.2a. Especies del Ácido Arsénico, As (V).

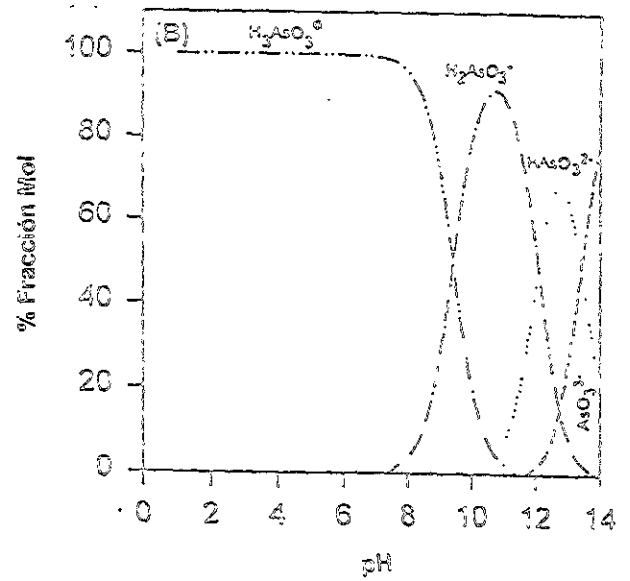


Figura 3.2b. Especies del Ácido Arsenioso, As(III).

Figuras 3.2. Dependencia con el pH de las diferentes especies de arsénico presentes en la solución del suelo.

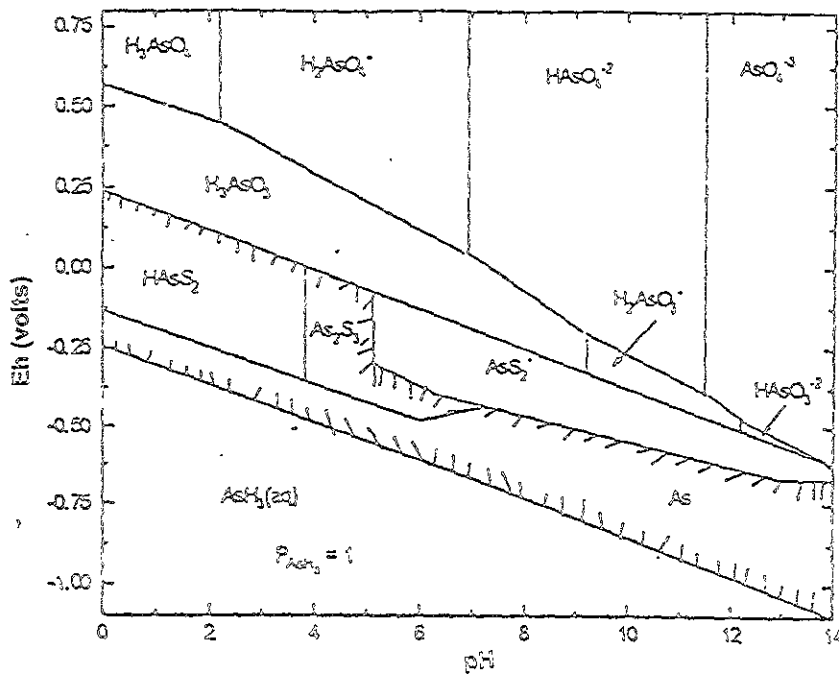
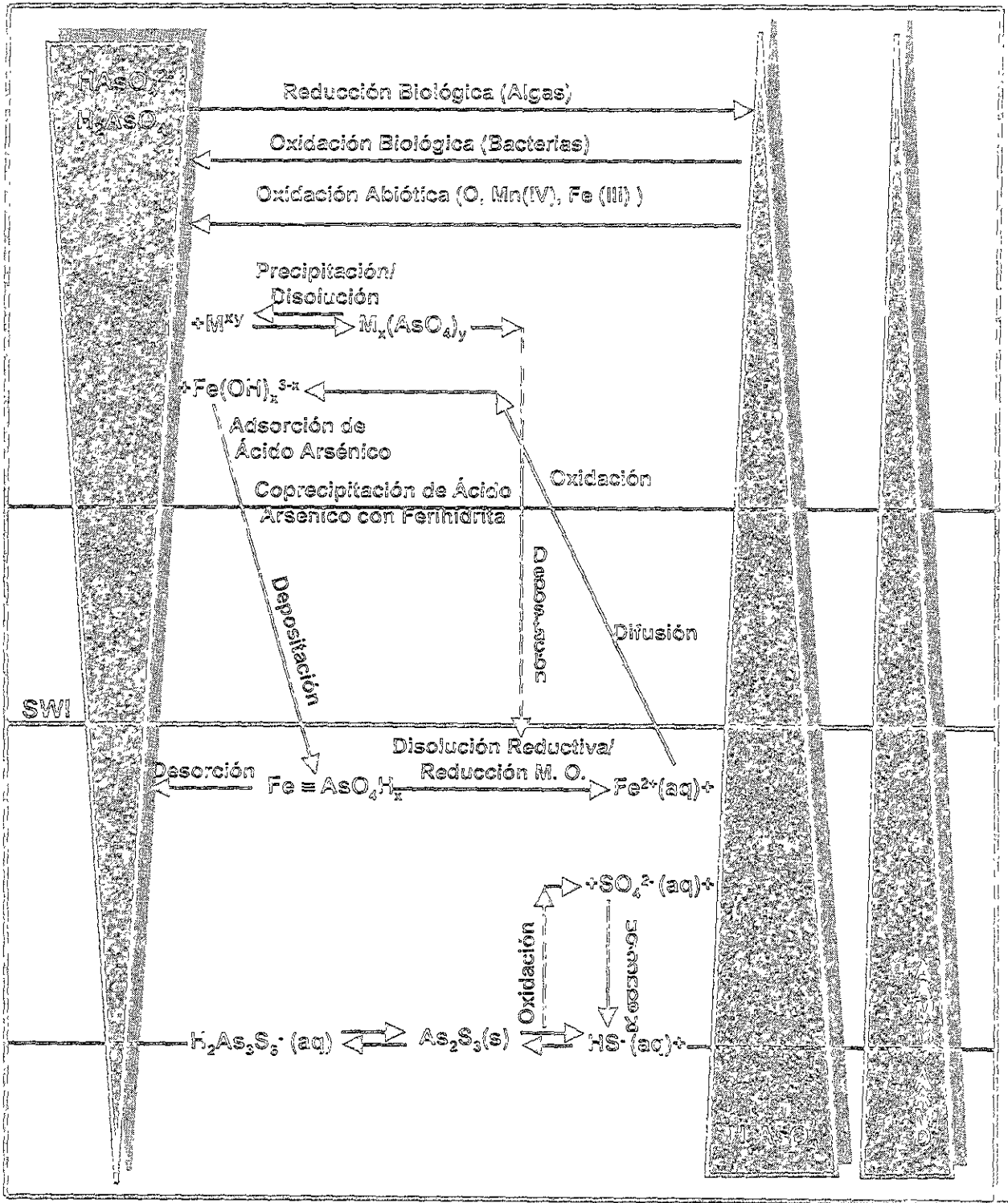


Figura 3.3. Diagrama Eh-pH para arsénico (25°C, 1 atm., $As_T = 10^{-5}M$, $S_T = 10^{-3}M$), principales especies presentes.

COMPORTAMIENTO BIOGEOQUÍMICO



SWI = Interfase sólido-solución
M. O. = Materia Orgánica

Figura 3.4. Principales interacciones que presentan las diferentes especies de arsénico en suelos.

Capítulo 4

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Un modelo teórico, como el que se desarrolla en el capítulo 6, capaz de predecir el transporte de elementos tóxicos, como el arsénico, a través de los perfiles del suelo debe incluir términos matemáticos representativos de las reacciones de retención y liberación que ocurren entre el elemento tóxico y la superficies del suelo. Los métodos experimentales son necesarios para el estudio de dichas reacciones y determinación de parámetros que componen parte de los términos matemáticos, de aquí la necesidad de realización del presente capítulo.

Los principales procesos de retención y liberación de elementos tóxicos en suelo incluyen reacciones de precipitación/disolución, intercambio iónico y adsorción/desorción (Amacher *et al.*, 1986). Las reacciones de precipitación/disolución involucran fases sólidas discretas y/o adsorbidas en los componentes de la superficie del suelo, las de intercambio iónico normalmente involucran intercambio entre especies iónicas de la solución del suelo y especies enlazadas en los sitios de cargas permanentes de las superficies del suelo y las de adsorción/desorción consisten en la acumulación de materia en la interfase que está entre la fase sólida y la solución del suelo y difiere de la precipitación en que es un proceso bidimensional, ya que la precipitación consiste en la formación de estructuras moleculares tridimensionales en la superficie del suelo y además forma fases sólidas bien definidas, mientras que la adsorción genera otro tipo de fenómenos, como son: crecimientos de cristales y/o difusiones dentro la fase sólida y nucleaciones heterogéneas para formación de fases sólidas nuevas (Puls, 1986). Las reacciones de adsorción abarcan todo tipo de especies (iónicas y moleculares) y típicamente involucran sitios de carga dependientes del pH en la superficie del suelo, existiendo estos sitios en los oxihidroxos de hierro, aluminio y manganeso, minerales arcillosos y la materia orgánica presentes en el suelo.

Sin embargo, no siempre es clara la distinción entre los tres tipos de reacción, por lo que estrictamente hablando, el término retención, o también llamado "sorción" se usa cuando el mecanismo de remoción del soluto por el suelo no se conoce y el término "adsorción" se aplica sólo para describir el fenómeno descrito en el párrafo anterior; pero generalmente el término de "adsorción" se usa para incluir todos los procesos mencionados anteriormente (Buchter, *et. al.*, 1989), aun cuando éstos no puedan ser distinguidos en la mayoría de los experimentos. Los resultados de este capítulo se aplican a este último caso, por lo que al referirnos al término de adsorción, se está hablando de la retención del arsénico debida a alguno(os) de los tres fenómenos anteriores.

En este capítulo se reportan los resultados del estudio realizado a nivel experimental de la retención e interacción de arsénico con los suelos arcillosos, con el propósito de obtener y aportar información acerca de la interacción del arsénico con el suelo, así como la determinación de los principales parámetros matemáticos de retención que requiere el modelo de transporte de contaminantes desarrollado más adelante.

4.1. CONCEPTO DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Los procesos de adsorción se pueden estudiar por una variedad de métodos. Los más importantes son la construcción de isotermas de adsorción (o desorción) de tipo equilibrio y cinéticas y los análisis infrarrojos. A continuación se analizan los dos primeros. La aplicación de espectroscopia infrarroja para el estudio de los procesos de adsorción es altamente compleja y quedó fuera del alcance de este trabajo.

La adsorción en arcillas y suelos se puede estudiar experimentalmente mediante dos operaciones básicas (Sposito, 1989):

1. Reacción del suelo o arcilla con una solución de elementos de concentración conocida, a temperatura y presión constantes. Esta reacción puede tomar lugar ya sea por "*procesos intermitentes*" (mezclado uniforme de la solución con las partículas del suelo) o "*procesos de flujo*" (solución en movimiento uniforme vertical a través de una columna o cojín de partículas de suelo).
2. Análisis químico de la solución y del suelo al término del proceso anterior, para determinación de las concentraciones de ambas fases. Así en los procesos intermitentes la solución sobrenadante se separa de las partículas del suelo por fuerza centrífuga o gravitacional y en los procesos de flujo se analiza la solución del efluente para determinar los cambios causados por adsorción.

Con los resultados obtenidos a través de este tipo de experimentación se pueden construir dos tipos de curvas de isotermas de adsorción, que se describen a continuación.

4.1.1. Isotermas de Adsorción Tipo Equilibrio

La curva o línea geométrica que proporciona una gráfica de soluto adsorbido contra concentración del soluto en equilibrio es llamada una "Isoterma de Adsorción en Equilibrio". Estas isotermas describen de manera conveniente y cuantitativa la adsorción de un soluto en sólidos si las variables como pH y fuerza iónica son controladas junto con la presión y temperatura. Hay gran variedad de formas de estas isotermas, dependiendo de la afinidad del adsorbente (sólido) por el adsorbato (Sposito, 1989).

En general, existen 4 principales clases de isotermas de adsorción comúnmente observadas en estudios con suelos, nombradas como tipo "S", "L" ("Langmuir"), "H" ("alta afinidad") y "C" ("partición constante") y diseñadas con base en la forma de la pendiente inicial que presenta la curva de la isoterma, además cada clase se compone por una serie de subgrupos descritos con base a la geometría y partes superiores que presenta cada curva, en la figura 4.1 se muestran las diferentes formas de isotermas de adsorción comúnmente observadas en los estudios de retención de especies químicas en suelos (Sposito, 1989). La forma de la pendiente inicial, que presenta cada una de estas isotermas, se relaciona con la velocidad de cambio de la disponibilidad de los sitios de adsorción y su magnitud con el calor de solución. La curva de una isoterma puede ser seccionada y estudiada en partes, teniendo que el inicio de cada parte tendrá la misma forma de la pendiente inicial que forma a toda la isoterma.

4.1.2. Isotermas de Adsorción Tipo Cinéticas

Experimentos con cationes y aniones adsorptivos han mostrado que las reacciones de adsorción en suelos son típicamente rápidas, operando en escalas de tiempo de minutos u horas, pero algunas de ellas pueden presentar cambios después de largos tiempos extendiéndose por días y semanas. Así, se tiene que los iones realmente intercambiables se adsorben y desorben muy rápidamente con una velocidad de reacción gobernada por un mecanismo de difusión de película (Sposito, 1989), en cambio, los iones específicamente adsorbidos muestran un comportamiento mucho más complicado, se adsorben y desorben por múltiples mecanismos, siendo los de adsorción diferentes a los de desorción, por lo que las velocidades de adsorción o desorción son descritas por más de una ecuación durante el curso de un proceso a otro, presentando cambios después de un largo tiempo. Con base a estos comportamientos a veces resulta importante estudiar la adsorción en función del tiempo.

La cinética de adsorción de cationes y aniones se representa, matemáticamente por la diferencia de dos términos, como sigue:

$$\frac{d\Delta C_i}{dt} = R_f - R_b \quad (4.1)$$

donde $\Delta C_i = C_{i0} - C_i$ es el cambio de concentración del adsorptivo i causado por el fenómeno de adsorción y R_f y R_b son las funciones de velocidad de adsorción ("reacción hacia adelante") y desorción ("reacción hacia atrás").

Con respecto a las funciones, no existen leyes de velocidad que puedan ser aplicadas a estos modelos; diferentes formulaciones empíricas aparecen en la literatura de la química del suelo, por ejemplo, una que se utiliza mucho en estos fenómenos es la ley cinética de primer orden, para la cual:

$$R_f = k_f C_i \quad (4.2)$$

$$\text{y} \\ R_b = k_b \Delta C_i \quad (4.3)$$

donde k_f y k_b son las constantes de velocidad hacia adelante y hacia atrás, respectivamente.

La figura geométrica obtenida a partir de una gráfica de $\ln C_i$ ó C_i contra tiempo t es llamada una "Isoterma de Adsorción Tipo Cinética", la cual, principalmente, se usa para calcular las constantes cinéticas k_f o k_b .

La ley de velocidad primer orden no es el único mecanismo de adsorción o desorción que se puede utilizar, sino como se verá más adelante existen de otros tipos; por otro lado las ecuaciones anteriores son modelos matemáticos empíricos cuyo significado molecular puede establecerse mediante experimentos que detallen la naturaleza de las superficies de reacción que describen estas ecuaciones (Sposito, 1989). En la siguiente sección se describe la metodología experimental de la presente investigación, que se aplicó al estudio de la adsorción cinética y en equilibrio de arsénico en suelos.

4.2. EXPERIMENTO DE ADSORCIÓN

La adsorción de arsénico fue estudiada usando el método de equilibrio por lotes propuesto en las referencias Amacher *et. al* (1986), Buchter *et. al.* (1989), ASTM-D4319 (1990) y ASTM-D4646 (1990), que a continuación se describe.

En la sección 5.1 se proporciona la descripción de los suelos seleccionados para la realización de esta investigación, los cuales básicamente, son suelos arcillosos calcáreos y básicos, dos de ellos provenientes de sitios de disposición de residuos de cenizas de carbón, denominados suelo "Café Oscuro" y suelo "Blanco" y uno proveniente de un sitio de disposición de desechos del estado de Michoacán, mezclado con una arcilla comercial tipo "Iilita", denominado "Mezcla Zamora -Iilita". En la tabla 10.5 del apéndice se muestran las principales características fisicoquímicas de estos suelos. Para el presente experimento los suelos fueron previamente secados, molidos y tamizados a través de una malla No. 10 con abertura para partículas de 2 mm.

Muestras de 5 g de suelo, se mezclaron con alícuotas de 50 mL de soluciones de arsénico de diferentes concentraciones. Las mezclas fueron agitadas a diferentes tiempos de reacción, centrifugadas a 2000 r.p.m., filtradas y analizadas por espectrofotometría de absorción atómica.

El tratamiento de los sobrenadantes para el análisis de espectrofotometría, se reporta en la sección 10.1.2 del apéndice, las muestras de concentraciones por debajo de 5 ppm fueron tratadas con la técnica de análisis de espectrofotometría por generador de hidruros y las superiores a 5 ppm con la de espectrofotometría de flama. En la tabla 4.1 se muestran las características principales del experimento de adsorción realizado.

TABLA 4.1
CARACTERÍSTICAS DEL EXPERIMENTO DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.

PROPIEDADES	VALOR
Intervalo de concentraciones iniciales (C_0) de soluciones de arsénico manejadas:	0 a 1000 ppm
Tiempos de reacción o agitación (t):	2, 8, 24 y 72 h
Sol para preparación de las soluciones de arsénico:	Arsenato de sodio heptahidratado ($Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$), grado reactivo
Temperatura del experimento:	25°C.
pH promedio de las muestras:	Suelo "Café Oscuro": 8.6 Suelo "Mezcla Zamora-Ilita": 8.7 Suelo "Blanco": 9.2

La cantidad de arsénico retenida por el suelo se calculó, con base a la ecuación siguiente:

$$S = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{W} \quad (4.4)$$

Donde:

- S = Cantidad de arsénico adsorbida (mg/kg).
- C_0 = Concentración de arsénico en la solución inicial (mg/L).
- C = Concentración final de arsénico en la solución sobrenadante (mg/L).
- V = Volumen de la solución inicial de arsénico (0.05 L).
- W = Masa del suelo (0.005 kg).

En los grupos de tablas 4A a 4D encontradas al final del capítulo, se muestran los resultados experimentales obtenidos, junto con su correspondiente análisis estadístico, mostrándose los valores promedio de C para cada solución sobrenadante analizada, los límites de confianza (LC) asociados a cada valor de C, la desviación estándar (D) y los errores experimentales involucrados en la determinación de cada concentración. Estos errores se expresan en forma de error relativo o porcentaje de desviación relativa (%RSD) y por último, utilizando la ecuación (4.4) se muestra la cantidad de arsénico adsorbida (S) por el suelo. En la sección 10.3.1 del apéndice se presenta la metodología para el cálculo de estas variables estadísticas.

4.3. CURVAS EXPERIMENTALES DE ADSORCIÓN

Para la interpretación física de los resultados anteriores y obtención de las correspondientes curvas de isothermas de adsorción experimentales se realizó un análisis gráfico de los resultados, primeramente se realizó un análisis cinético de adsorción para conocer la dependencia de la retención de arsénico con el tiempo, para ello con los datos de los grupos de tablas 4A, 4B y 4C se construyeron las isothermas de adsorción cinéticas a partir de graficar tiempo de reacción (t) contra concentración en solución (C) para cada concentración inicial aplicada; las curvas resultantes se muestran en las gráficas 4.1, 4.2 y 4.3 del final del capítulo. De estas gráficas se aprecia que la cinética de reacción del arsénico en los suelos arcillosos tiene un comportamiento exponencial, en el que a medida que pasa el tiempo disminuye la concentración debido a que hay más adsorción, llegando a alcanzar un equilibrio. En las líneas con concentraciones iniciales más bajas, la disminución de las líneas es más oblicua que a concentraciones más altas, por lo que la cinética a concentraciones menores es más lenta que a concentraciones mayores.

Dentro del análisis cinético, con el uso de los datos anteriores, se obtuvieron otro tipo de curvas, graficando la concentración en solución contra cantidad adsorbida a diferentes tiempos de reacción para cada tipo de suelo. En estas curvas se observó que independientemente del tipo de cinética que se tenga, la velocidad de reacción del arsénico es bastante rápida, reacciona rápidamente en las primeras horas de exposición y el equilibrio de reacción se alcanza prácticamente después de 24 h., a menor tiempo hay más curvatura de las líneas que a un tiempo de 72 h. Estas curvas se muestran en las gráficas 4.4 a 4.9, colocadas al final del capítulo, correspondiendo dos gráficas para cada suelo, en donde las gráficas 4.5, 4.7 y 4.9 son ampliaciones de los intervalos de concentraciones grandes de las gráficas 4.4, 4.6 y 4.8 respectivamente.

De acuerdo a Amacher *et al.* (1986), el cual realiza un análisis cinético de datos experimentales provenientes a partir de un estudio similar de adsorción, menciona que un comportamiento como el que presentan las gráficas anteriores puede deberse a los siguientes fenómenos:

- o Existencia de una fase inicial rápida de reacción seguida por una fase más lenta.
- o Dependencia de la velocidad de reacción con la concentración inicial del elemento en solución debido a que el orden de reacción no sea unitario, la reacción sea reversible o la difusión a través de las partículas del suelo sea el paso limitante de la reacción.
- o Existencia de más de una reacción involucrada.

Tomando en cuenta el tiempo de 24 h, donde prácticamente se alcanza el equilibrio, se construyeron las isothermas de adsorción en equilibrio para cada suelo, experimentalmente a este tiempo de reacción se realizaron más análisis de muestras dentro del intervalo de concentraciones manejado, con la obtención de más puntos a graficar, siendo todos estos puntos los reportados en el grupo de tablas 4D; entonces, estas isothermas de equilibrio, se crearon de graficar los datos de dichas tablas en forma de concentración en solución contra cantidad adsorbida a 24 h de reacción. Los datos de los tres suelos se plasmaron en una misma gráfica, para que al mismo tiempo se evalúe en forma comparativa la capacidad adsorptiva de cada suelo con respecto a los demás, las

curvas obtenidas son mostradas en las gráficas 4.10 y 4.11 del final del capítulo, siendo la gráfica 4.11 una ampliación del intervalo de concentraciones más grandes de la gráfica 4.10.

De las gráficas anteriores se aprecia que a concentraciones inferiores (gráfica 4.10) el suelo que más retiene es el "Café Oscuro", el cual tiene más contenido de materia orgánica y carbonatos, en segundo lugar el suelo "Blanco" y en tercero el "Mezcla Zamora-Ilita" (suelo que tiene el mayor contenido de arcilla), luego a medida que se va teniendo el comportamiento de "S" de la isoterma, hay un cruzamiento de líneas entre el suelo "Mezcla Zamora-Ilita" y el "Blanco", volviéndose menos adsorbtivo que el "M. Zamora-Ilita", igualándose casi por completo este último con el "Café Oscuro". Este comportamiento se debe a que las curvas que forman la "S" del suelo "Blanco" son más pronunciadas (hay más ondulamiento de esta isoterma que las otras dos), en cambio los otros dos suelos tienen un comportamiento más similar, solo que en diferente orden de magnitud.

En forma global se puede decir que el suelo con más capacidad de retención es el "Café Oscuro", y en segundo lugar a concentraciones bajas es el "Blanco" y a concentraciones altas el "Mezcla Zamora -ilita", además se aprecia que el grado de adsorción de los tres suelos es muy parecido con respecto al orden de magnitud, por lo que la migración de arsénico en los tres suelos debe ser muy parecida.

De acuerdo a la figura 4.1 las anteriores curvas de isotermas de adsorción experimentales, están dentro de la clase de isotermas tipo "S". Las referencias Sposito (1989) explica que una isoterma de este tipo, se caracteriza por una pendiente inicialmente pequeña que se incrementa con la concentración del adsorbato. Este comportamiento sugiere que la afinidad de las partículas del suelo por el adsorbato es menor que aquella de la solución acuosa por el adsorbato. Una vez que la concentración de arsénico excede la capacidad complejante de otros elementos, las partículas del suelo entran en competencia y empiezan a adsorber iones de arsénico en forma significativa, de tal forma que la isoterma toma como característica la forma de "S", primeramente se adsorbe muy poco y después aumenta la adsorción, disminuyendo más adelante a medida que se llenan los sitios de adsorción. Conforme a este comportamiento, las características más importantes de este tipo de isotermas son:

- Presencia de moléculas que se adsorben usualmente en bordes o extremos de la superficie del sustrato.
- Incremento fácil de la adsorción con aumento de concentración para la porción inicial de las curvas "S" debido a la existencia de interacciones laterales entre las especies adsorbidas.
- Curvas que generalmente aparecen cuando se cumplen tres condiciones: la molécula de soluto es monofuncional, tiene moderada atracción intermolecular y se encuentra con moléculas que tienen alta afinidad, que en soluciones diluidas son casi completamente adsorbidas y por lo tanto no detectables, dando como resultado que la parte inicial de la curva sea vertical.

En cuanto al tipo de geometría que presentan las isotermas, se tiene que las curvas completas de éstas, sufren ya sea un cambio de pendiente o una inflexión (ángulo), comportamientos que son interpretados como indicadores de monocapa cubierta, en cambio, las curvas sin estas características (subgrupo 1, figura 4.1) como las obtenidas en este trabajo, son incompletas con una saturación de superficie no realizada. La curva siguiente al cambio de pendiente puede variar entre dos extremos, tener una meseta muy larga o solo un pequeño cambio de pendiente y continuar su ascendencia. Cuando se presenta una meseta larga, una barrera de alta energía debe ser superada antes de que adsorciones adicionales puedan ocurrir en nuevos sitios seguidos de saturación para primer grado.

La presencia de un segundo ascenso o cambio de pendiente en las isotermas de adsorción como las obtenidas, puede atribuirse a la formación y saturación de una nueva superficie, la cual se forma por:

- o Partes expuestas de la capa, presentes en el alrededor.
- o Formación de nuevos cristales, en los cuales, las moléculas adsorbentes empiezan a penetrar.
- o Parte de la superficie no cubierta por la reorientación de moléculas presentes en el alrededor.

4.4. MODELOS DE ADSORCIÓN

En general, los datos de una isoterma (tanto de equilibrio como cinética) pueden interpretarse con ayuda de ecuaciones de tipo de adsorción molecular. Estas ecuaciones son representaciones matemáticas de adsorción basadas en hipótesis acerca de las interacciones entre un adsorbtivo y un adsorbente que resultan de un arreglo molecular particular del adsorbato en la superficie (Bohn, *et. al.*, 1989). Para describir las reacciones de retención y liberación de elementos tóxicos en suelos, se han desarrollado un gran número de este tipo de modelos, en la tabla 4.2 se muestra un resumen de los principales (Amacher *et. al.*, 1986).

Estos modelos básicamente, se clasifican en modelos tipo de equilibrio y de tipo cinéticos o dependientes del tiempo. Los de tipo equilibrio asumen reacciones rápidas o instantáneas del soluto con la matriz del suelo, los más comunes son los modelos de Langmuir, con un máximo punto de adsorción, y los modelos lineales y no-lineales de Freundlich, sin un máximo punto de adsorción. Los cinéticos describen la retención y liberación como una función del tiempo e incluyen modelos reversibles e irreversibles de 1º, 2º y m órdenes. Es importante señalar, que aunque ambas clases de modelos por si mismos no generan información detallada acerca del mecanismo de las reacciones de retención y liberación del elemento tóxico en el suelo, resultan ser muy útiles para describir y predecir las reacciones de tal manera que a partir de ellos se sugieran mecanismos fisicoquímicos que justifiquen las características o resultados de un comportamiento en cuestión (Buchter *et. al.*, 1989). A continuación se presenta el ajuste de los resultados experimentales, para la obtención de modelos de retención de arsénico en suelos.

TABLA 4.2

RESUMEN DE LOS PRINCIPALES MODELOS DE REACCIÓN QUE DESCRIBEN LAS REACCIONES DE RETENCIÓN Y LIBERACIÓN DE ELEMENTOS EN SUELOS.

MODELOS EQUILIBRIO	FORMA MATEMÁTICA	FORMA LINEAL
Lineal		$Si = K_d Ci$
Langmuir	$Si = KbCi/(1+KCi)$	$(Ci/Si) = (1/Kb) + (Ci/b)$
Langmuir (Doble-Superficie)	$Si = [K_1 b_1 Ci/(1+K_1 Ci)] + [K_2 b_2 Ci/(1+K_2 Ci)]$	
Freundlich	$Si = K_d Ci^n$	$\log Si = \log K_d + n \log Ci$
MODELOS CINÉTICOS	FORMA DIFERENCIAL	FORMA INTEGRADA
<u>Irreversible</u>		
1° orden	$dCi/dt = -kCi$	$\ln Ci = \ln Ci_0 - kt$
2° orden	$dCi/dt = -k[Ci][Sitio]$	$\ln (Ci/Sitio) = \ln (Ci_0/Sitio_0) + [(bCi_0 - aSitio_0)/a]kt$
m orden	$dCi/dt = -kCi^m$	$(1/Ci^{m-1}) = (1/C_0^{m-1}) + (m-1)kt$
<u>Reversible</u>		
1° orden	$dCi/dt = -k_1 Ci + k_2 Si$ $dCi/dt = k'(C_s - Ci)$	$\ln [1 + (k_1/k_2)](Ci/Ci_0) - (k_2/k_1) = -(k_1 + k_2)t$ $\ln [(C_s - Ci)/(C_s - Ci_0)] = -(k_1 + k_2)t$
2° orden	$dCi/dt = -k_1 [Ci][Sitio] + k_2 [Ci][Si]$	$\ln [x_s(Ci_0 Sitio_0 - x x_s)] / [(x_s - x) Ci_0^2 Sitio_0^2] = [(Ci_0^2 Sitio_0^2 - x_s^2) / x_s] k_1 t$
m orden	$dCi/dt = -k_1 Ci^m + k_2 Si$ $dCi/dt = -k'(C_s - Ci)^m$	$[1/(Ci - C_s)^{m-1}] = [1/(Ci_0 - C_s^{m-1})] + (m-1)k't$

Donde:

- Si = Concentración del elemento retenido por el suelo, mg/kg o mol/kg.
- Sitio = Concentración total de sitios de reacción del suelo, mg/kg o mol/kg.
- Ci-Sitio = Concentración de complejos "elemento-sitio".
- Ci = Concentración del elemento en solución, mg/L o mol/L.
- Ci₀ y Sitio₀ = Concentración inicial en solución y sitio inicial de reacción.
- C_s = Concentración en estado estacionario del elemento en solución.
- x = Ci₀ - Ci
- x_s = Ci₀ - C_s
- m = Orden de reacción.
- t = Tiempo.
- k, k₁, k₂ = Coeficientes de velocidad para los modelos cinéticos.
- K_d, K, K₁, K₂, b, b₁, b₂, n = Parámetros de ajuste de los modelos en equilibrio.

4.4.1. Modelos Cinéticos

Para la obtención del modelo cinético de retención y liberación de arsénico en función del tiempo, con los datos experimentales se realizó la evaluación de algunos de los modelos mostrados en la tabla 4.2. El ajuste se realizó para el intervalo de concentraciones iniciales C_0 de 0 a 20 ppm, debido a que es el intervalo trabajado en los experimentos de columnas, que más adelante se mencionan. A continuación se muestra el desarrollo del ajuste realizado.

Los modelos cinéticos de la tabla 4.2 aplicados fueron: el irreversible y reversible, ambos de 1^{er} y m orden (donde $m = 2$ a ∞), para su cálculo se realizaron regresiones lineales de (t) contra $(\ln C)$ y (t) contra $(1/C^{m-1})$ para los casos irreversibles y de (t) contra $(\ln[(C_s - C)/(C_s - C_0)])$ y (t) contra $[1/(C - C_s)^{m-1}]$ en los reversibles; obteniéndose los parámetros de una recta, en donde las pendientes y ordenadas representan los datos siguientes:

	<u>Modelos Irreversibles</u>		<u>Modelos Reversibles</u>	
	<i>1^{er} orden</i>	<i>m orden</i>	<i>1^{er} orden</i>	<i>m orden</i>
<i>pendiente b:</i>	-k	$(m-1)k$	$-(k_1+k_2)$	$(m-1)k'$
<i>ordenada a:</i>	$\ln C_0$	$(1/C_0)^{m-1}$	k_2/k_1	$[1/(C_0 - C_s)^{m-1}]$

Debido a que el valor de m , en ambos tipos de modelos es desconocido, para su evaluación se aplicaron los métodos diferencial e integral propuestos en Smith (1991), útiles para evaluar ecuaciones de velocidad de reacción a partir de datos de laboratorio. En las tablas 4.3 y 4.4 se muestran los resultados obtenidos, consistentes en los valores de los parámetros de reacción de ambos modelos para cada tipo de suelo.

De estos resultados se aprecia que existe una diferencia notable entre ambos modelos, para el caso irreversible los valores del orden de reacción son más variados que en el reversible, en el cual son más similares y con un valor en orden de magnitud menor que en el primer caso; concluyéndose con esto, que resulta más exacto proponer al reversible como el modelo representativo del fenómeno cinético estudiado. Por otro lado, aunque se tienen diferentes valores de constantes de reacción para cada concentración inicial, los datos se pueden ajustar a un mismo orden de reacción para el intervalo de concentraciones manejado.

En ambos casos los valores de m resultan ser muy grandes, lo que indica que la cinética de reacción del arsénico con los suelos arcillosos es muy rápida, además en el caso reversible el orden de reacción disminuye conforme aumenta la concentración, lo que comprueba la existencia de una fase inicial rápida de reacción seguida por una fase más lenta. Entonces, de acuerdo a los resultados y comentarios anteriores, las ecuaciones cinéticas aplicables a la retención de arsénico en los suelos arcillosos quedan de la siguiente forma:

Modelo Irreversible

Planteamiento:
$$\frac{dC}{dt} = -kC^m \quad (4.5)$$

Resolución:
$$C = \left(\frac{1}{\left[\frac{1}{C_0^{m-1}} \right] + (m-1)kt} \right)^{\frac{1}{m-1}} \quad (4.6)$$

en donde a *m* se le puede asignar valores de *m* = 5 para el suelo "Café Oscuro", *m* = 9 para el suelo "M. Zamora-Ilita" y *m* = 8 para el suelo "Blanco" y las constantes de reacción (*k*), están dadas por los valores reportados en la tabla 4.3, dependiendo de la concentración inicial manejada.

Modelo Reversible

Planteamiento:
$$\frac{dC}{dt} = -k_1C^m + k_2S = -k'(C_s - C)^m \quad (4.7)$$

Resolución:
$$C = \left(\frac{1}{\left[\frac{1}{(C_0 - C_s)^m} \right] + mk't} \right)^{\frac{1}{m}} \quad (4.8)$$

Los valores de *k'* se presentan en la tabla 4.4 y en los tres suelos el valor de *m* = 3. Las concentraciones de equilibrio o estado estacionario (*C_s*) utilizadas en los cálculos fueron las concentraciones en solución para el tiempo de 72 h, donde prácticamente ya existe un equilibrio.

TABLA 4.3
PARÁMETROS DE REACCIÓN DEL MODELO IRREVERSIBLE PARA LA
RETENCIÓN DE ARSÉNICO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO.

CONCENTRACIÓN INICIAL <i>C₀</i> (mg/L)	<i>m</i>	<i>k</i> (<i>C</i>) ^{<i>m</i>} (mg/L) ^{<i>m</i>}	
<i>Suelo "Café Oscuro"</i>			
0.01	5	1.42*10 ⁸	0.9872
0.1	5	7.48*10 ⁵	0.9976
1	6	2.08*10 ⁴	0.9988
5	6	5.93*10 ⁻¹	0.9899
20	7	5.25*10 ⁻⁵	0.9992
<i>Suelo "M. Zamora-Ilita"</i>			
0.01	9	1.22*10 ¹⁷	0.9950
0.1	12	7.91*10 ¹⁷	0.9798
1	19	2.83*10 ¹⁵	0.9998
5	9	1.54	0.9808
20	9	3.12*10 ⁻⁶	0.9988
<i>Suelo "Blanco"</i>			
0.01	8	1.13*10 ¹⁵	0.9981
0.1	11	4*10 ¹⁶	0.9983
1	8	1.47*10 ⁶	0.9985
5	8	5.65	0.9998
20	15	2.71*10 ⁻⁹	0.9955

Para complementar esta sección, de acuerdo a los presentes resultados y a la referencia Amacher *et. al.* (1986), se tiene que los modelos irreversibles de 1° y *m* orden asumen que la concentración de los sitios de reacción en la superficie de los suelos no cambia significativamente durante la reacción. Esto es verdadero si la concentración de los sitios de reacción es substancialmente más grande que la concentración del elemento en solución. Si esta condición no es cierta, entonces la reacción es de 2° orden o más y la velocidad de reacción, además de depender de la concentración del elemento en solución, también depende de la concentración de los sitios de reacción. La concentración inicial de los sitios de reacción se puede considerar como la máxima cantidad de elemento retenido por el suelo; la cual puede calcularse por un modelo de Langmuir de doble superficie.

TABLA 4.4
PARÁMETROS DE REACCIÓN DEL MODELO REVERSIBLE PARA LA RETENCIÓN DE ARSÉNICO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO.

CONCENTRACIÓN INICIAL C_0 (mg/L)	<i>m</i>	k' (h^{-1}) (mg/L) ^{1-m}	r^2
<i>Suelo "Café Oscuro"</i>			
0.01	5	$2.5 \cdot 10^{10}$	0.9953
0.1	3	3582	0.9758
1	3	206	0.9829
5	4	17.86	0.9983
20	2	0.330	0.9708
<i>Suelo "M. Zamora-Ilita"</i>			
0.01	3	$6.53 \cdot 10^4$	0.9974
0.1	6	$8 \cdot 10^{11}$	0.9986
1	3	390	0.9928
5	7	$4.75 \cdot 10^4$	0.9947
20	3	0.188	0.9825
<i>Suelo "Blanco"</i>			
0.01	3	$8.21 \cdot 10^6$	0.9979
0.1	3	$1.05 \cdot 10^6$	0.9982
1	3	208	0.9970
5	3	7.52	0.9836
20	2	0.200	0.9930

Donde para tablas 4.3 y 4.4:

- m* = Orden de reacción.
- k* y *k'* = Constantes de reacción del modelo.
- r^2 = Coeficiente de correlación.

4.4.2. Modelos de Equilibrio de Adsorción

Son tres las ecuaciones de adsorción que comúnmente se utilizan: 1)Langmuir, 2)Freundlich (lineal y no lineal) y 3)Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Bohn *et. al.*, 1989). Enfocándose al arsénico a continuación se desarrollan las dos primeras.

4.4.2.1. Modelo Lineal

Este modelo se caracteriza por la ecuación:

$$S = K_d C \quad (4.9)$$

Donde:

- S = Concentración de arsénico retenida por el suelo (mg/kg).
- C = Concentración del arsénico en solución (mg/L).
- K_d = Parámetro experimental del modelo, llamado *coeficiente de distribución*, (L/kg).

Los cálculos para el ajuste de este modelo y los que posteriormente se presentan se realizaron por medio de un paquete de computación denominado Curve Expert (versión 1.2), el cual es un programa que realiza ajustes de datos para la obtención de un modelo matemático representativo del comportamiento de los datos introducidos. La descripción del funcionamiento de este programa se presenta en la sección 10.3.3.1 del apéndice.

Para el ajuste del modelo lineal, a dicho programa se le introdujeron los datos experimentales de C contra S del arsénico para cada tiempo de reacción, obteniéndose los correspondientes valores de los parámetros asociados al modelo, así como las propiedades estadísticas involucradas en el ajuste, mostrándose en la tabla 4.5 los resultados obtenidos.

Para éste y los demás modelos siguientes, el ajuste de datos se realizó para dos intervalos de concentraciones experimentales, el primero fue el llamado "Intervalo Completo", que comprende todos los datos experimentales que abarcan el intervalo de C_0 de 0 a 1000 ppm y el segundo es llamado "Intervalo Inferior" que consistió en el ajuste de datos que caen dentro del intervalo de C_0 de 0 a 5 ppm, ya que éste último resulta de mayor interés para la presente investigación debido a que abarca las concentraciones utilizadas en los experimentos de columnas descritos en el capítulo 5.

TABLA 4.5
PARÁMETROS DE ADSORCIÓN DEL MODELO LINEAL.

SUELO	INTERVALO COMPLETO			INTERVALO INFERIOR		
	K_d	r^2	$D_{v/z}$	K_d	r^2	$D_{v/z}$
<i>"Café Oscuro"</i>						
2 h	34.99	0.9898	154	81.69	0.9909	1.99
8 h	36.17	0.9843	182.82	95.72	0.9915	1.96
24 h	37.43	0.9815	210.32	107.08	0.9887	2.28
72 h	38.84	0.9787	227.63	138.84	0.9901	2.18
Isoterma completa, 24 h	34.78	0.9907	239.22	109.73	0.9812	2.11
<i>"M. Zamora -Itita"</i>						
2 h	33.59	0.9944	113.61	70.79	0.9996	0.3986
8 h	34.63	0.9902	150.56	86.98	0.9997	0.3265
24 h	35.84	0.9882	166.41	90.20	0.9998	0.3092
72 h	36.81	0.9843	193.14	106.88	0.9992	0.6132
Isoterma completa, 24 h	33.99	0.9942	188.87	92.21	0.9925	1.414
<i>"Blanco"</i>						
2 h.	30.00	0.9929	65.08	83.97	0.9974	1.079
8 h.	33.09	0.9760	122.58	105.02	0.9975	1.077
24 h.	35.35	0.9723	133.54	124.26	0.9981	0.940
72 h.	37.32	0.9642	153.74	146.48	0.9978	1.028
Isoterma completa, 24 h	31.93	0.9955	164.39	126.37	0.9945	1.152

4.4.2.2. Modelo de Freundlich

La ecuación tiene la forma:

$$S = K_d C^n \quad (4.10)$$

que en su forma lineal queda como:

$$\log S = \log K_d + n \log C \quad (4.11)$$

donde n y K_d serían las constantes del modelo.

Igual que en el caso anterior el ajuste de los datos se realizó por medio del programa de computación, introduciendo datos experimentales de C contra S y solicitando al programa un ajuste no-lineal con forma de la ecuación (4.10). Se realizaron los ajustes para todos los tiempos de reacción. Los parámetros del modelo y estadísticos obtenidos se muestran en la tabla 4.6.

TABLA 4.6
PARÁMETROS DE ADSORCIÓN DEL MODELO DE FREUNDLICH.

SUELO	INTERVALO COMPLETO				INTERVALO INFERIOR			
	K_d	n	r^2	$D_{y/x}$	K_d	n	r^2	$D_{y/x}$
<i>"Café Oscuro"</i>								
2 h	70.03	0.848	0.9975	79.57	72.92	0.823	0.9972	1.356
8 h	83.04	0.817	0.9973	82.50	83.60	0.828	0.9974	1.325
24 h	97.97	0.782	0.9979	73.05	89.36	0.795	0.9971	1.402
72 h	107.27	0.774	0.9960	102.47	111.29	0.803	0.9977	1.291
Isoterma completa, 24 h	79.13	0.839	0.9988	87.97	91.48	0.823	0.9965	0.9864
<i>"M. Zamora - Ilita"</i>								
2 h	55.13	0.892	0.9981	68.24	69.75	0.972	0.9997	0.3936
8 h	67.62	0.853	0.9973	81.79	88.46	1.023	0.9998	0.3187
24 h	77.23	0.831	0.9979	72.43	90.62	1.006	0.9998	0.3732
72 h	88.37	0.807	0.9972	84.60	113.88	1.069	0.9999	0.2048
Isoterma completa, 24 h	63.75	0.877	0.9989	84.73	86.35	0.9258	0.9948	1.289
<i>"Blanco"</i>								
2 h	53.56	0.857	0.9995	18.92	78.87	0.908	0.9989	0.8350
8 h	86.58	0.759	0.9989	28.19	97.60	0.917	0.9988	0.9200
24 h	98.54	0.740	0.9988	30.03	116.58	0.939	0.9988	0.9097
72 h	114.59	0.714	0.9994	20.27	135.40	0.934	0.9986	0.9956
Isoterma completa, 24 h	54.06	0.898	0.9986	92.64	114.28	0.916	0.9979	0.7744

4.4.2.3. Modelo de Langmuir

Su ecuación es de la forma

$$S = \frac{KbC}{(1 + Kc)} \quad (4.12)$$

que, en su forma lineal, queda como

$$(C/S) = (1/Kb) + (C/b) \quad (4.13)$$

donde b y K , son constantes del modelo.

Para el establecimiento de este modelo se realizaron ajustes de datos experimentales de C contra S en el programa de computación mencionado. En la tabla 4.7 se muestran los resultados para el intervalo inferior; para el intervalo completo este modelo no se ajustó ya que las r^2 salieron del orden de $1 \cdot 10^{-4}$ y la $D_{y/x}$ alrededor de 1600, lo cual es completamente incongruente.

La ecuación de BET no se desarrolló debido a que generalmente se aplica para la adsorción de gases en superficies sólidas y para su determinación se requieren datos experimentales de áreas superficiales, que quedan fuera del alcance de ésta investigación.

TABLA 4.7
PARÁMETROS DE ADSORCIÓN DEL MODELO LANGMUIR.

SUELO	INTERVALO INFERIOR			
	t	K	r ²	D _{y/x}
<i>"Café Oscuro"</i>				
2 h	111.60	1.206	0.9986	0.9478
8 h	116.46	1.332	0.9987	0.9334
24 h	101.28	1.908	0.9988	0.9098
72 h	107.98	2.241	0.9991	0.8218
Isotermas Completa, 24 h.	137.71	1.146	0.9962	1.028
<i>"M. Zamora - Ilite"</i>				
2 h	347.20	0.232	0.9996	0.4704
8 h	465.77	0.206	0.9990	0.8044
24 h	429.15	0.233	0.9993	0.6955
72 h	563.86	0.205	0.9980	1.194
Isoterma completa, 24 h	263.01	0.415	0.9962	1.106
<i>"Blanco"</i>				
2 h.	207.30	0.513	0.9994	0.6462
8 h	227.73	0.573	0.9992	0.7442
24 h	296.57	0.494	0.9991	0.7781
72 h	278.14	0.630	0.9990	0.8514
Isoterma completa, 24 h	261.57	0.574	0.9985	0.6409

Donde para tablas 4.5, 4.6 y 4.7:

r² = Coeficiente de correlación.

D_{y/x} = Desviación estándar del ajuste (Ver secciones 10.3.2.4 y 10.3.3. del apéndice).

4.4.2.4. Otros Modelos

Las 3 ecuaciones matemáticas presentadas anteriormente no son las únicas que ajustan de manera óptima los resultados experimentales obtenidos, de acuerdo al análisis de ajuste de datos realizado con el programa de Curve Expert se encontró que existen otras ecuaciones que también ajustan bastante bien los datos experimentales de adsorción presentados en este capítulo, siendo éstas las siguientes:

<u>Suelo</u>	<u>Modelos Lineales</u>	<u>Modelos No Lineales</u>
"Café Oscuro" "Intervalo Completo"	<u>Polinomio 5° orden</u> $r^2 = 0.999903$ $D_{y/x} = 27.57$	<u>Modelo Hoeri</u> $r^2 = 0.999507$ $D_{y/x} = 81.64$
"Intervalo Inferior"	<u>Polinomio 3° orden</u> $r^2 = 0.999280$ $D_{y/x} = 0.5457$	<u>Función Racional</u> $r^2 = 0.998996$ $D_{y/x} = 0.6445$
"M. Zamora -Iltta" "Intervalo Completo"	<u>Polinomio 6° orden</u> $r^2 = 0.999913$ $D_{y/x} = 27.17$	<u>Modelo Hoeri</u> $r^2 = 0.999078$ $D_{y/x} = 79.32$
"Intervalo Inferior"	<u>Polinomio 3° orden</u> $r^2 = 0.999663$ $D_{y/x} = 0.4226$	<u>Función Racional</u> $r^2 = 0.999766$ $D_{y/x} = 0.3522$
"Blanco" "Intervalo Completo"	<u>Polinomio 6° orden</u> $r^2 = 0.999967$ $D_{y/x} = 16.34$	<u>Freundlich no lineal</u> $r^2 = 0.998622$ $D_{y/x} = 92.64$
"Intervalo Inferior"	<u>Polinomio 3° orden</u> $r^2 = 0.999465$ $D_{y/x} = 0.4764$	<u>Modelo Modificado Hoeri</u> $r^2 = 0.999486$ $D_{y/x} = 0.4176$

Como se observa, las concentraciones del intervalo completo se ajusta mucho mejor con los polinomios que con los modelos no lineales ya que aunque no varían mucho en cuanto al valor de r^2 , los polinomios adquieren valores más bajos de desviación estándar. En cambio, para el intervalo inferior sucede lo contrario, ajustan mejor los modelos no lineales pero con el problema de que éstos tienen una estructura matemática más complicada.

Aunque estos modelos ajustan mejor los datos experimentales, se consideran más representativos los tres primeros (Lineal, Freundlich y Langmuir), debido a que son las ecuaciones más típicas de adsorción y a las que se les ha dado interpretación física. Pero para estudios más sofisticados o de mayor exactitud se pueden utilizar los demás modelos, los cuales proporcionan un mejor ajuste de los datos y buscar su interpretación física, todo en función de la exigencia y necesidades del investigador.

4.4.3 Análisis del Ajuste de Modelos

4.4.3.1. Análisis Gráfico

En las gráficas 4.12 a 4.15 se muestran las curvas obtenidas con los modelos anteriores, comparadas junto con los datos experimentales, para el suelo “Café Oscuro”, en los intervalos completo e inferior para un tiempo de reacción de 24 h, la graficación de los datos se realizó en dos bloques:

Bloque 1: Resultados del “Intervalo Completo”, gráficas 4.12 y 4.13.

Bloque 2: Resultados del “Intervalo Inferior”, gráficas 4.14 y 4.15.

A los modelos Lineal, Freundlich y Langmuir se les llamó “Serie de Modelos Tipo I” y a los modelos polinomiales junto con los demás modelos no-lineales, mencionados en la sección 4.4.2.4, se les llamó “Serie de Modelos Tipo II”. Entonces, dentro de cada bloque, se presenta una gráfica para cada serie de modelos, el grado de ajuste para los dos suelos restantes es similar a estas gráficas; razón por la cual sólo se hayan incluido las gráficas correspondientes al suelo “Café- Oscuro”.

De acuerdo a estas gráficas y a los datos de las tablas 4.5 a 4.7 se aprecia que, en general, la retención de arsénico en los tres suelos se predice mejor con el modelo no-lineal de Freundlich y a concentraciones bajas también se aplica el modelo de Lagmuir; los modelos lineales a pesar de tener buenos coeficientes de correlación no son tan ajustables debido a que tienen valores más altos de desviación estándar. Por supuesto los modelos polinomiales y no lineales de la sección 4.4.2.4 resultan en un momento dado, ser más adecuados, pero en este caso solo se consideran a los tres primeros debido a su mayor simplicidad e interpretación física asignada (son los fenómenos más comúnmente desarrollados y explicados en la retención de especies por partículas sólidas).

4.4.3.2. Análisis de Varianza

Para dar validez a los cálculos presentados anteriormente y conocer más a fondo la calidad y propiedades de los ajustes realizados, para cada uno de los modelos anteriores se elaboró un análisis estadístico de varianza llamado ANOVA. Los resultados de éste análisis se muestran en el grupo de tablas estadísticas 4E a 4K del final del capítulo, en donde se establecen los valores de los parámetros que conforman a cada modelo y las propiedades estadísticas involucradas en dichos cálculos. En las secciones 10.3.3.1 y 10.3.3.2 del apéndice, se proporciona más información acerca del programa de Computación Curve Expert, de los análisis estadísticos y de varianza aplicados al ajuste de curvas de regresión, la nomenclatura y significado de los datos y variables presentados en dicho grupo de tablas.

4.4.3.3. Ecuaciones Finales

En general, tomando en cuenta los resultados obtenidos hasta este momento, tanto para el intervalo completo de concentraciones como para el intervalo inferior, los modelos de retención de arsénico aplicables para cada suelo y utilizables para el capítulo 5 del presente trabajo, quedan de la siguiente forma:

<u>Suelo</u>	<u>"Intervalo Completo"</u>	<u>"Intervalo Inferior"</u>
"Café Oscuro":	$S = 79.13 * C^{0.84}$	$S = 91.47 * C^{0.83}$
"Mezcla Zamora-Itita":	$S = 63.75 * C^{0.88}$	$S = 86.35 * C^{0.92}$
		$S = \frac{0.42 * 263C}{1 + 0.42C}$
"Blanco":	$S = 54.06 * C^{0.90}$	$S = 114.28 * C^{0.92}$
		$S = \frac{0.57 * 261.57C}{1 + 0.57C}$

Con base a esto, la adsorción de arsénico en los tres suelos se predice muy bien con la ecuación no-lineal de Freundlich. La referencia Bohn *et. al.*(1989) menciona que la ecuación de Freundlich señala que la energía de adsorción disminuye logaritmicamente conforme aumenta la fracción de superficie cubierta. Esta ecuación se deduce teóricamente suponiendo que la disminución de energía de adsorción al aumentar la superficie cubierta se debe a la heterogeneidad de la misma superficie, pero como el grado de heterogeneidad se desconoce en la mayoría de las investigaciones sobre adsorción, se prefiere tratar a la ecuación de Freundlich como una descripción empírica de procesos de adsorción reales.

El frecuente y buen ajuste de los datos de adsorción de esta ecuación se debe indudablemente a la insensibilidad de las gráficas log-log y a la flexibilidad mayor del ajuste que proporcionan las dos constantes empíricas (K_d y n) de ésta ecuación. No obstante, esta flexibilidad no garantiza precisión si los datos se extrapolan más allá del intervalo de valores experimentales, de aquí que se haya analizado un intervalo grande de concentraciones. La ecuación de Freundlich tiene como limitación que no predice la capacidad de adsorción máxima, pero a pesar de sus desventajas, es una ecuación de adsorción muy representativa, que se incluye mucho dentro de los diferentes tipos de modelos aplicados a la predicción del comportamiento de elementos en el suelo.

Como resultado de este capítulo se puede mencionar que el porcentaje de adsorción de arsénico en los suelos arcillosos fue de 80 a 90%, lo cual indica que estos suelos retienen buena cantidad de arsénico, por lo que la migración de este elemento pudiera ser lenta, generando zonas contaminadas de baja profundidad.

La retención de arsénico puede deberse más que nada a la coprecipitación o inclusión de arsénico en fierro y calcita que contienen los suelos junto con intercambio o adsorción de este elemento con cargas positivas del suelo, fundamentándose esta teoría con base al análisis de los suelos presentado en la sección 10.2.3 del apéndice.

Sposito (1989) presenta información sobre estudios de adsorción de aniones fosfatos en calcita (CaCO_3), mencionando que al poner en contacto los iones fosfatos con este mineral, se produce un incremento rápido en el cambio de la concentración de fosfato ΔCpO_4 (debido a la pérdida de fosfato de la solución acuosa) en una escala de tiempo de 10 minutos, favoreciéndose más este incremento por aumento en la temperatura o pH de la solución. Por lo que en una escala de horas o días el valor de ΔCpO_4 se incrementa gradualmente, hasta que una elevación pronunciada del valor se da otra vez. Tal comportamiento se interpreta como la adsorción de fosfato en sitios selectivos de la calcita, seguido por la nucleación de fosfato de calcio en la superficie. El incremento gradual de ΔCpO_4 permanece más largamente si la concentración de fosfato inicial es baja, ocurriendo durante este periodo reacomodo de grupos de fosfato adsorbidos dentro de núcleos de fosfato de calcio, seguido después de un rápido crecimiento tridimensional de cristales de fosfato de calcio. Con base a esto y debido a que los arsenatos tienen propiedades fisicoquímicas similares a las de los fosfatos y a que las isothermas de adsorción de arsénico presentaron un comportamiento igual al descrito, se deduce que el mismo fenómeno se puede presentar cuando el arsénico entra en contacto con la calcita.

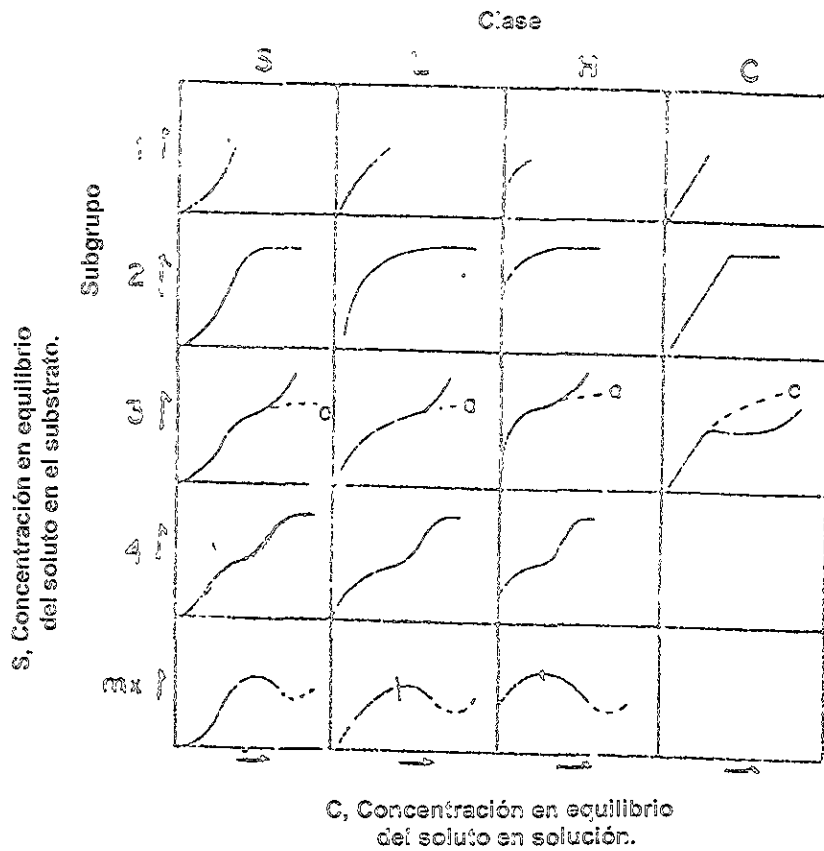


Figura 4.1. Esquema de clasificación de las principales isotermas de adsorción observadas en los estudios de retención de especies químicas en suelos.

GRUPO DE TABLAS 4A
RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA ADSORCIÓN DE ARSÉNICO EN EL SUELO
"CAFÉ OSCURO" PARA DIFERENTES TIEMPOS DE REACCIÓN.

TABLA 4A.1. TIEMPO DE REACCIÓN = 2 HR.

Co (mg/L)	C (mg/L)	LC	S (mg/kg)	D	%RSD
0	0	0	0	0	0
0.01	0.0044	0.0016	0.0560	0.0005	11.07
0.1	0.0153	0.0023	0.8470	0.0010	6.42
1	0.0720	0.0075	9.28	0.0032	4.39
5	0.3500	0.0280	44.50	0.0088	1.60
20	3.12	0.1110	168.75	0.0398	1.28
50	7.84	1.46	421.60	0.6450	8.23
100	17.72	2.80	822.80	1.24	7.00
150	26.46	2.81	1235.40	1.24	4.70
200	40.39	3.02	1596.10	1.33	3.30
250	49.70	3.25	2003.00	1.44	2.89
300	66.02	3.81	2339.80	1.69	2.55
350	79.62	4.30	2703.80	1.82	2.28
400	89.29	4.49	3107.10	1.90	2.12
500	113.21	5.08	3867.90	2.15	1.90
600	136.25	5.59	4637.50	2.37	1.74

TABLA 4A.2. TIEMPO DE REACCIÓN = 8 HR.

Co (mg/L)	C (mg/L)	LC	S (mg/kg)	D	%RSD
0	0	0	0	0	0
0.01	0.0033	0.0016	0.0670	0.0005	15.03
0.1	0.0135	0.0028	0.8650	0.0010	7.41
1	0.0630	0.0074	9.37	0.0031	4.94
5	0.4770	0.0249	45.23	0.0078	1.64
20	2.60	0.0932	174.00	0.0336	1.29
50	6.50	1.48	435.00	0.6540	10.06
100	15.65	2.81	843.50	1.24	7.94
150	24.76	2.80	1252.40	1.24	5.00
200	36.98	2.92	1630.20	1.29	3.49
250	49.12	3.23	2008.80	1.43	2.91
300	61.48	3.64	2385.20	1.61	2.62
350	77.08	4.26	2729.20	1.80	2.34
400	88.79	4.48	3112.10	1.89	2.13
500	111.18	5.03	3888.20	2.13	1.91
600	133.00	5.51	4670.00	2.33	1.75

TABLA 4A.3. TIEMPO DE REACCIÓN = 24 HR.

Co (mg/L)	C (mg/L)	LC	S (mg/kg)	D	%RSD
0	0	0	0	0	0
0.01	0.0030	0.0013	0.0700	0.0005	15.00
0.1	0.0107	0.0028	0.8930	0.0010	9.44
1	0.0520	0.0074	9.48	0.0031	6.04
5	0.4310	0.0231	45.69	0.0073	1.68
20	2.24	0.0694	177.60	0.0301	1.34
50	5.62	1.47	443.75	0.6520	11.60
100	14.90	2.82	851.00	1.24	8.35
150	23.06	2.80	1269.40	1.24	5.36
200	34.71	3.24	1652.90	1.53	4.41
250	46.86	3.22	2031.40	1.52	3.24
300	59.78	3.79	2402.20	1.77	2.95
350	74.05	3.71	2759.50	1.80	2.43
400	85.15	3.84	3148.20	1.88	2.21
500	108.58	4.40	3914.20	2.14	1.97
600	131.25	5.47	4687.50	2.31	1.76

TABLA 4A.4. TIEMPO DE REACCIÓN = 72 HR.

Co (mg/L)	C (mg/L)	LC	S (mg/kg)	D	%RSD
0	0	0	0	0	0
0.01	0.0022	0.0011	0.0780	0.0003	15.45
0.1	0.0082	0.0029	0.9180	0.0010	12.56
1	0.0420	0.0076	9.58	0.0032	7.62
5	0.3390	0.0204	46.61	0.0064	1.89
20	1.88	0.0738	181.25	0.0266	1.42
50	5.03	1.47	449.69	0.6520	12.96
100	12.30	2.84	877.00	1.25	10.20
150	21.92	2.80	1280.80	1.26	5.73
200	33.25	2.89	1664.30	1.28	3.83
250	45.72	3.14	2042.80	1.39	3.04
300	57.72	3.50	2422.80	1.55	2.68
350	72.50	4.19	2775.00	1.77	2.44
400	87.41	4.39	3152.90	1.86	2.19
500	104.50	4.83	3955.00	2.04	1.96
600	126.88	5.42	4731.20	2.29	1.81

GRUPO DE TABLAS 4B
RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA ADSORCIÓN DE ARSÉNICO EN EL SUELO
"MEZCLA ZAMORA-ILITA" PARA DIFERENTES TIEMPOS DE REACCIÓN.

TABLA 4B.1. TIEMPO DE REACCIÓN = 2 HR.

Co (mg/L)	C (mg/L)	LC	S (mg/kg)	D	%RSD
0	0	0	0	0	0
0.01	0.0050	0.0015	0.0500	0.0005	9.62
0.1	0.0158	0.0028	0.8420	0.0010	6.39
1	0.1170	0.0107	8.83	0.0038	3.29
5	0.6200	0.0644	43.80	0.0232	3.74
20	4.52	0.1310	154.80	0.0471	1.04
50	9.00	1.44	410.00	0.6380	7.09
100	19.66	2.80	803.40	1.24	6.29
150	30.42	2.85	1195.80	1.26	4.14
200	41.34	3.03	1586.60	1.34	3.24
250	54.68	3.41	1953.20	1.51	2.75
300	65.31	3.79	2346.90	1.68	2.57
350	82.68	4.36	2673.20	1.84	2.23
400	93.88	4.59	3061.20	1.94	2.07
500	116.27	5.17	3837.30	2.19	1.88
600	139.08	5.68	4609.20	2.40	1.73

TABLA 4B.2. TIEMPO DE REACCIÓN = 8 HR.

Co (mg/L)	C (mg/L)	LC	S (mg/kg)	D	%RSD
0	0	0	0	0	0
0.01	0.0042	0.0016	0.0580	0.0005	11.92
0.1	0.0148	0.0020	0.8520	0.0011	7.36
1	0.1050	0.0128	8.95	0.0046	4.39
5	0.5150	0.0549	44.85	0.0198	3.84
20	3.15	0.1270	168.50	0.0457	1.45
50	8.52	1.45	414.80	0.6400	7.52
100	18.29	2.80	817.10	1.24	6.77
150	27.63	2.82	1223.70	1.25	4.52
200	40.50	2.99	1595.00	1.32	3.27
250	52.93	3.35	1970.70	1.48	2.79
300	62.87	3.69	2371.30	1.63	2.60
350	81.15	4.33	2688.50	1.83	2.25
400	90.82	4.52	3091.80	1.91	2.10
500	115.25	5.14	3847.50	2.17	1.89
600	136.21	5.79	4637.90	2.45	1.80

TABLA 4B.3. TIEMPO DE REACCIÓN = 24 HR.

Co (mg/L)	C (mg/L)	LC	S (mg/kg)	D	%RSD
0	0	0	0	0	0
0.01	0.0039	0.0017	0.0614	0.0005	13.46
0.1	0.0144	0.0028	0.8560	0.0010	7.01
1	0.0990	0.0125	9.01	0.0045	4.54
5	0.4990	0.0296	45.01	0.0127	2.57
20	2.53	0.1220	174.70	0.0440	1.74
50	7.02	1.45	429.80	0.6420	9.14
100	16.03	2.81	839.70	1.24	7.74
150	25.32	2.81	1246.80	1.24	4.90
200	38.50	2.97	1615.80	1.31	3.41
250	50.14	3.26	1998.60	1.44	2.86
300	62.27	3.66	2377.80	1.62	2.60
350	76.65	3.79	2733.50	1.84	2.40
400	89.80	4.50	3102.00	1.90	2.12
500	111.10	4.73	3889.02	2.31	2.08
600	134.21	5.61	4657.90	2.37	1.77

TABLA 4A.4. TIEMPO DE REACCIÓN = 72 HR.

Co (mg/L)	C (mg/L)	LC	S (mg/kg)	D	%RSD
0	0	0	0	0	0
0.01	0.0033	0.0016	0.0670	0.0005	15.03
0.1	0.0128	0.0028	0.8720	0.0010	7.89
1	0.0930	0.0122	9.07	0.0044	4.73
5	0.4280	0.0480	45.74	0.0173	4.06
20	2.20	0.1190	178.00	0.0430	1.95
50	6.25	1.46	437.50	0.6450	10.32
100	15.13	2.81	868.70	1.24	8.22
150	23.42	2.80	1265.80	1.24	5.28
200	36.61	2.94	1633.90	1.30	3.55
250	49.00	3.24	2010.00	1.43	2.91
300	60.00	3.58	2400.00	1.59	2.64
350	74.98	4.23	2750.20	1.79	2.38
400	88.28	4.46	3117.20	1.89	2.14
500	109.40	5.20	3906.00	2.21	2.02
600	131.71	5.56	4682.90	2.35	1.79

GRUPO DE TABLAS 4C
RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA ADSORCIÓN DE ARSÉNICO EN EL SUELO
"BLANCO" PARA DIFERENTES TIEMPOS DE REACCIÓN.

TABLA 4C.1. TIEMPO DE REACCIÓN = 2 HR.

Co (mg/L)	C (mg/L)	LC (mg/L)	S (mg/kg)	D	%RSD
0	0	0	0	0	0
0.01	0.0044	0.0016	0.0560	0.0005	11.70
0.1	0.0155	0.0028	0.0450	0.0010	6.52
1	0.0870	0.0100	9.12	0.0043	4.98
5	0.5350	0.0532	44.65	0.0192	3.59
20	4.82	0.3000	153.80	0.0943	2.04
50	9.83	2.62	401.70	1.02	10.34
100	23.18	4.97	768.20	1.93	8.34
150	34.92	4.84	1150.88	1.88	5.39
200	49.98	4.81	1500.20	1.87	3.74
300	77.15	5.14	2228.50	2.00	2.59

TABLA 4C.3. TIEMPO DE REACCIÓN = 24 HR.

Co (mg/L)	C (mg/L)	LC (mg/L)	S (mg/kg)	D	%RSD
0	0	0	0	0	0
0.01	0.0034	0.0016	0.0660	0.0005	15.00
0.1	0.0127	0.0028	0.8740	0.0010	7.95
1	0.0640	0.0113	9.36	0.0041	6.38
5	0.3740	0.0370	46.26	0.0133	3.56
20	2.70	0.2310	173.00	0.0727	2.69
50	7.69	2.64	423.10	1.06	13.72
100	16.38	4.09	836.20	1.98	12.08
150	29.01	4.89	1209.90	1.90	6.56
200	43.53	4.80	1564.70	1.87	4.29
300	69.95	5.00	2300.50	1.95	2.78

Donde:

- Co = Concentración inicial de arsénico.
- C = Concentración de arsénico en la solución sobrenadante.
- LC = Límite de confianza del valor de concentración.
- S = Cantidad de arsénico adsorbida.
- D = Desviación estándar de la concentración.
- % RSD = Desviación estándar relativa (precisión).

TABLA 4C.2. TIEMPO DE REACCIÓN = 8 HR.

Co (mg/L)	C (mg/L)	LC (mg/L)	S (mg/kg)	D	%RSD
0	0	0	0	0	0
0.01	0.0038	0.0017	0.0620	0.0005	13.71
0.1	0.0138	0.0031	0.8620	0.0011	7.97
1	0.0720	0.0093	9.28	0.0040	5.60
5	0.4370	0.0447	45.63	0.0161	3.68
20	4.00	0.2570	160.00	0.0807	2.02
50	8.69	2.63	413.10	1.0200	11.75
100	18.86	5.06	811.40	1.97	10.43
150	30.60	4.88	1194.00	1.90	6.20
200	45.59	4.80	1544.10	1.87	4.09
300	73.50	5.07	2264.20	1.97	2.68

TABLA 4C.4. TIEMPO DE REACCIÓN = 72 HR.

Co (mg/L)	C (mg/L)	LC (mg/L)	S (mg/kg)	D	%RSD
0	0	0	0	0	0
0.01	0.0029	0.0017	0.0710	0.0005	18.28
0.1	0.0113	0.0020	0.8870	0.0009	7.56
1	0.0540	0.0115	9.46	0.0041	7.65
5	0.3210	0.0394	46.79	0.0142	4.42
20	2.50	0.2220	175.00	0.0696	2.78
50	6.71	2.65	432.80	1.03	15.35
100	15.79	5.10	842.10	1.98	12.56
150	27.43	4.91	1225.70	1.91	6.96
200	39.76	4.81	1602.40	1.87	4.71
300	68.25	4.98	2317.50	1.94	2.84

GRUPO DE TABLAS 4D
RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA ADSORCIÓN DE ARSÉNICO EN LOS TRES SUELOS
PARA MAYOR NUMERO DE CONCENTRACIONES Y UN TIEMPO DE REACCIÓN DE 24 HR.

TABLA 4D.1. RESULTADOS SUELO "CAFÉ OSCURO".

Co (mg/L)	C (mg/L)	LC	S (mg/kg)	D	% RSD	% Adsorción
0	0	0	0	0	0	0
0.01	0.0030	0.0013	0.0700	0.0005	15.00	70.00
0.05	0.0065	0.0030	0.4300	0.0009	14.46	87.00
0.1	0.0107	0.0028	0.8930	0.0010	9.19	89.30
0.5	0.0310	0.0068	4.69	0.0025	8.03	93.80
0.7	0.0380	0.0043	6.62	0.0013	3.53	94.57
1	0.0520	0.0107	9.84	0.0039	7.42	94.80
2	0.1460	0.0132	18.54	0.0058	3.83	97.70
5	0.4310	0.0231	45.69	0.0073	1.68	91.38
10	1.04	0.0732	89.60	0.0310	2.98	89.60
20	2.24	0.0694	177.50	0.0301	1.34	88.80
50	5.62	1.47	443.75	0.0520	11.60	88.76
100	14.80	2.82	851.00	1.24	6.35	85.10
150	23.06	3.20	1269.40	1.24	5.36	84.63
200	34.71	3.24	1652.90	1.53	4.41	82.65
250	46.86	3.22	2031.40	1.52	3.24	81.26
300	59.78	3.70	2402.20	1.77	2.95	80.07
350	74.05	3.71	2799.50	1.80	2.43	78.64
400	85.15	3.84	3148.20	1.68	2.21	78.71
500	108.50	4.40	3914.20	2.14	1.97	78.26
600	131.25	5.47	4687.50	2.31	1.76	78.13
700	152.50	5.36	5475.00	2.56	1.68	78.21
800	176.66	5.66	6233.40	2.80	1.58	77.92
900	208.55	6.45	6914.50	3.08	1.48	76.83
1000	233.12	6.67	7638.00	3.28	1.41	76.69

TABLA 4D.3. RESULTADOS SUELO "BLANCO".

Co (mg/L)	C (mg/L)	LC	S (mg/kg)	D	% RSD	% Adsorción
0	0	0	0	0	0	0
0.01	0.0034	0.0016	0.0660	0.0005	15.00	68.00
0.05	0.0082	0.0021	0.4180	0.0008	10.91	83.60
0.1	0.0127	0.0028	0.8740	0.0010	7.95	87.30
0.5	0.0330	0.0068	4.67	0.0025	7.58	93.40
0.7	0.0400	0.0065	6.60	0.0020	5.10	94.29
1	0.0640	0.0113	9.36	0.0041	6.38	93.60
2	0.1340	0.0207	18.66	0.0085	4.85	93.30
5	0.3740	0.0370	46.26	0.0133	3.56	92.52
10	1.11	0.1020	88.90	0.0433	3.90	88.80
20	2.70	0.2310	173.00	0.0727	2.69	86.80
50	7.69	2.64	423.10	1.03	13.34	84.62
100	16.36	4.09	836.20	1.98	12.08	83.62
150	28.01	4.89	1209.80	1.50	6.56	80.63
200	43.63	4.80	1584.70	1.87	4.29	78.24
250	56.77	4.64	1932.90	1.98	3.32	77.29
300	69.95	5.00	2300.50	1.95	2.78	76.63
350	82.73	5.54	2672.70	2.15	2.63	76.36
400	92.86	5.53	3071.40	2.15	2.32	76.79
500	113.97	4.62	3860.30	2.16	1.89	77.21
600	137.16	5.08	4628.20	2.37	1.73	77.14
700	161.88	6.18	5381.20	2.61	1.61	76.87
800	191.25	6.69	6087.50	2.83	1.48	76.09
900	218.36	7.15	6806.20	3.02	1.36	75.62
1000	247.50	7.62	7525.00	3.22	1.30	75.25

TABLA 4D.2. RESULTADOS SUELO "MEZCLA ZANORA-ILITA".

Co (mg/L)	C (mg/L)	LC	S (mg/kg)	D	% RSD	% Adsorción
0	0	0	0	0	0	0
0.01	0.0039	0.0017	0.0814	0.0005	13.45	61.00
0.05	0.0090	0.0024	0.4100	0.0009	10.00	82.00
0.1	0.0144	0.0028	0.8580	0.0010	7.01	85.60
0.5	0.0300	0.0068	4.50	0.0024	4.80	90.00
0.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1	0.0380	0.0125	9.01	0.0045	4.54	90.10
2	0.1640	0.0176	18.36	0.0063	3.84	91.80
5	0.4990	0.0266	45.01	0.0128	2.57	90.07
10	1.25	0.1910	87.50	0.0440	6.49	87.50
20	2.53	0.1220	174.70	0.0440	1.74	87.35
50	7.02	1.45	429.80	0.6420	9.14	85.95
100	16.03	2.81	839.70	1.24	7.74	83.97
150	25.32	2.91	1246.80	1.24	4.90	83.12
200	36.50	2.87	1615.00	1.31	3.41	80.75
250	50.14	3.26	1988.60	1.44	2.88	78.94
300	62.27	3.66	2377.30	1.62	2.60	79.24
350	76.65	3.79	2733.50	1.84	2.40	78.10
400	89.80	4.50	3102.00	1.80	2.12	77.95
500	111.10	4.72	3689.02	2.31	2.08	77.78
600	134.21	5.61	4657.80	2.37	1.77	77.63
700	156.05	5.44	5439.50	2.60	1.66	77.71
800	179.81	6.07	6201.90	2.80	1.61	77.52
900	211.55	6.50	6884.50	3.10	1.47	76.49
1000	234.21	6.33	7667.90	3.52	1.50	76.58

Donde,

- Co = Concentración inicial de arsénico
- C = Concentración de arsénico en la solución sobrenadante
- LC = Límite de contamina del valor de concentración.
- S = Cantidad de arsénico adsorbida.
- D = Desviación estándar de la concentración.
- % RSD = Desviación estándar relativa (precisión).

TABLA 4E.1. SUELO "CAFÉ OSCURO", INTERVALO COMPLETO.

ANÁLISIS ANOVA:				F CRÍTICO		DATOS ESTADÍSTICOS:				
FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F	F (0.05)	F (0.01)	Dv/k	D (ESTIMACIÓN)	LC (ESTIMACIÓN)	Xp
Modelo	2.44E+08	1	2.44E+08	4266.37 **	4.28	7.88	r ²	0.980738	1.10	Yp
Error	1.32E+06	23	5.72E+04				C.V. (%)	11.53		SUM X ²
Total Corregido	2.45E+08	24	1.02E+07	178.72 **			N	24		SUM (X _i -Xp) ²
PARÁMETROS:							**	2.069		SUM PC
VARIABLE	ESTIMACIÓN	D (ESTIMACIÓN)								
Kd	34.78	0.533								

TABLA 4E.2. SUELO "CAFÉ OSCURO", INTERVALO INFERIOR.

ANÁLISIS ANOVA:				F CRÍTICO		DATOS ESTADÍSTICOS:				
FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F	F (0.05)	F (0.01)	Dv/k	D (ESTIMACIÓN)	LC (ESTIMACIÓN)	Xp
Modelo	2556.94	1	2556.94	576.45 **	5.59	12.25	r ²	0.981233	10.81	Yp
Error	31.05	7	4.44				C.V. (%)	19.50		SUM X ²
Total Corregido	2587.99	8	323.50	77.93 **			N	8		SUM (X _i -Xp) ²
PARÁMETROS:							**	2.365		SUM PC
VARIABLE	ESTIMACIÓN	D (ESTIMACIÓN)								
Kd	109.73	4.57								

TABLA 4E.3. SUELO "MEZCLA ZAMORA-ILITA", INTERVALO COMPLETO.

ANÁLISIS ANOVA:				F CRÍTICO		DATOS ESTADÍSTICOS:				
FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F	F (0.05)	F (0.01)	Dv/k	D (ESTIMACIÓN)	LC (ESTIMACIÓN)	Xp
Modelo	2.42E+08	1	2.42E+08	6783.52 **	4.3	7.94	r ²	0.994255	0.856	Yp
Error	7.85E+05	22	3.57E+04				C.V. (%)	8.79		SUM X ²
Total Corregido	2.43E+08	23	1.06E+07	295.89 **			N	23		SUM (X _i -Xp) ²
PARÁMETROS:							**	2.074		SUM PC
VARIABLE	ESTIMACIÓN	D (ESTIMACIÓN)								
Kd	33.99	0.413								

TABLA 4E.4. SUELO "MEZCLA ZAMORA-ILITA", INTERVALO INFERIOR.

ANÁLISIS ANOVA:				F CRÍTICO		
FUENTE	SC	GL	CIM	VALOR F	F (0.05)	F (0.01)
Modelo	2453.32	1	2453.32	1226.50	5.99	13.74
Error	12.00	6	2.00			
Total Corregido	2465.32	7	352.19	176.07	4.21	8.26
PARÁMETROS:						
VARIABLE	ESTIMACIÓN	D (ESTIMACIÓN)	D (ESTIMACIÓN)	LC (ESTIMACIÓN)	Dv/x	Xp
Kd	92.22	2.63	6.44		1.41	1.20E-01
					187.55	11.17
					0.992459	2.89E-01
					C.V. (%)	1.88E-01
					N	7
					"t"	2.447
						SUM Xp
						SUM Yp
						SUM X ²
						SUM (X _i -Xp) ²
						SUM PC
						17.23

TABLA 4E.5. SUELO "BLANCO", INTERVALO COMPLETO.

ANÁLISIS ANOVA:				F CRÍTICO		
FUENTE	SC	GL	CIM	VALOR F	F (0.05)	F (0.01)
Modelo	2.35E+08	1	2.35E+08	8699.34	4.28	7.88
Error	6.22E+05	23	2.70E+04			
Total Corregido	2.36E+08	24	9.82E+06	363.43	2	2.7
PARÁMETROS:						
VARIABLE	ESTIMACIÓN	D (ESTIMACIÓN)	D (ESTIMACIÓN)	LC (ESTIMACIÓN)	Dv/x	Xp
Kd	31.93	0.342	0.708		164.39	61.41
					3.63E+04	2027
					0.995467	2.31E+05
					C.V. (%)	1.40E+05
					N	24
					"t"	2.059
						SUM Xp
						SUM Yp
						SUM X ²
						SUM (X _i -Xp) ²
						SUM PC
						4.37E+06

TABLA 4E.6. SUELO "BLANCO", INTERVALO INFERIOR.

ANÁLISIS ANOVA:				F CRÍTICO		
FUENTE	SC	GL	CIM	VALOR F	F (0.05)	F (0.01)
Modelo	2632.81	1	2632.81	1983.47	5.59	12.25
Error	9.29	7	1.33			
Total Corregido	2642.10	8	330.26	248.81	3.73	6.84
PARÁMETROS:						
VARIABLE	ESTIMACIÓN	D (ESTIMACIÓN)	D (ESTIMACIÓN)	LC (ESTIMACIÓN)	Dv/x	Xp
Kd	126.37	2.84	6.71		1.15	8.37E-02
					210.54	10.86
					0.994528	1.65E-01
					C.V. (%)	1.09E-01
					N	8
					"t"	2.365
						SUM Xp
						SUM Yp
						SUM X ²
						SUM (X _i -Xp) ²
						SUM PC
						13.56

GRUPO DE TABLAS 4F
ANÁLISIS ESTADÍSTICO DEL AJUSTE DE DATOS POR EL MODELO DE FREUNDLICH.

Ecuación matemática:

$$S = K_d C^n$$

TABLA 4F-1. SUELO "CAFÉ OSCURO", INTERVALO COMPLETO.

ANÁLISIS ANOVA:				F CRÍTICO		
FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F	F (0.06)	F (0.01)
Modelo	1.24E+11	1	1.24E+11	1.60E+07 ^{aa}	4.30	7.94
Error	1.70E+05	22	7.74E+03			
Total Corregido	1.24E+11	23	5.39E+09	6.95E+05 ^{aa}	2.03	2.75
PARÁMETROS:						
VARIABLE	ESTIMACIÓN	D (ESTIMACIÓN)	LC (ESTIMACIÓN)	Dy/x	Xp	Yp
Kd	79.13	0.249	0.516		87.97	56.62
n	0.839				7.33E+04	2075.22
				r ²	0.998900	2.02E+05
				C.V. (%)	4.24	1.25E+05
				N	24	4.20E+06
				T	2.074	
DATOS ESTADÍSTICOS:						
						SUM Xp
						SUM Yp
						SUM X ²
						SUM (Xi-Xp) ²
						SUM PC

TABLA 4F-2. SUELO "CAFÉ OSCURO", INTERVALO INFERIOR.

ANÁLISIS ANOVA:				F CRÍTICO		
FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F	F (0.06)	F (0.01)
Modelo	6.19E+05	1	6.19E+05	6.36E+05 ^{aa}	5.99	13.74
Error	5.84	6	9.73E-01			
Total Corregido	6.19E+05	7	8.84E+04	9.08E+04 ^{aa}	4.21	8.26
PARÁMETROS:						
VARIABLE	ESTIMACIÓN	D (ESTIMACIÓN)	LC (ESTIMACIÓN)	Dy/x	Xp	Yp
Kd	91.48	2.57	6.28		0.986	8.98E-02
n	0.823				279.54	10.80
				r ²	0.996471	2.12E-01
				C.V. (%)	9.13	1.48E-01
				N	8	15.54
				T	2.447	
DATOS ESTADÍSTICOS:						
						SUM Xp
						SUM Yp
						SUM X ²
						SUM (Xi-Xp) ²
						SUM PC

TABLA 4F-3. SUELO "MEZCLA ZAMORA-ILITA", INTERVALO COMPLETO.

ANÁLISIS ANOVA:				F CRÍTICO		
FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F	F (0.08)	F (0.01)
Modelo	1.30E+11	1	1.30E+11	1.81E+07 ^{aa}	4.32	8.02
Error	1.51E+05	21	7.18E+03			
Total Corregido	1.30E+11	22	5.89E+09	8.21E+05 ^{aa}	2.09	2.88
PARÁMETROS:						
VARIABLE	ESTIMACIÓN	D (ESTIMACIÓN)	LC (ESTIMACIÓN)	Dy/x	Xp	Yp
Kd	63.75	0.240	0.499		84.73	60.75
n	0.877				7.68E+04	2148.43
				r ²	0.998965	2.08E+05
				C.V. (%)	3.94	1.25E+05
				N	23	4.12E+06
				T	2.08	
DATOS ESTADÍSTICOS:						
						SUM Xp
						SUM Yp
						SUM X ²
						SUM (Xi-Xp) ²
						SUM PC

TABLA 4F.4. SUELO "MEZCLA ZAMORA-ILITA", INTERVALO INFERIOR.

ANÁLISIS ANOVA:

FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F	F (0.05)	F (0.01)
Modelo	3.66E+05	1	3.66E+05	2.20E+05 **	6.61	16.26
Error	8.31	5	1.66			
Total Corregido	3.66E+05	6	6.10E+04	3.67E+04 **	4.95	10.67

PARÁMETROS:

VARIABLE	ESTIMACIÓN	D (ESTIMACIÓN)	LC (ESTIMACIÓN)	Dy/x	Yp
Kd	86.35	2.97	7.65	1.29	1.20E-01
n	0.926			246.90	11.17
				0.994779	SUM X ²
				11.54	SUM (X _i -X _p) ²
				7	SUM PC
				2.571	

DATOS ESTADÍSTICOS:

TABLA 4F.5. SUELO "BLANCO", INTERVALO COMPLETO.

ANÁLISIS ANOVA:

FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F	F (0.05)	t (0.01)
Modelo	1.04E+11	1	1.04E+11	1.21E+07 **	4.3	7.94
Error	1.89E+05	22	8.58E+03			
Total Corregido	1.04E+11	23	4.53E+09	5.27E+05 **	2.03	2.75

PARÁMETROS:

VARIABLE	ESTIMACIÓN	D (ESTIMACIÓN)	LC (ESTIMACIÓN)	Dy/x	Yp
Kd	54.06	0.248	0.513	92.64	61.44
n	0.898			6.73E+04	2027
				0.998623	SUM X ²
				4.57	SUM (X _i -X _p) ²
				24	SUM PC
				2.074	

DATOS ESTADÍSTICOS:

TABLA 4F.6. SUELO "BLANCO", INTERVALO INFERIOR.

ANÁLISIS ANOVA:

FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F	F (0.05)	F (0.01)
Modelo	9.33E+05	1	9.33E+05	1.56E+06 **	5.99	13.74
Error	3.60	6	6.00E-01			
Total Corregido	9.33E+05	7	1.33E+05	2.22E+05 **	4.21	8.26

PARÁMETROS:

VARIABLE	ESTIMACIÓN	D (ESTIMACIÓN)	LC (ESTIMACIÓN)	Dy/x	Yp
Kd	114.28	2.35	5.74	0.774	8.37E-02
n	0.916			365.14	10.86
				0.997879	SUM X ²
				7.13	SUM (X _i -X _p) ²
				8	SUM PC
				2.447	

DATOS ESTADÍSTICOS:

GRUPO DE TABLAS 4G
ANÁLISIS ESTADÍSTICO DEL AJUSTE DE DATOS POR EL MODELO DE LAGMUIR.

Ecuación matemática:

$$S = \frac{KbC}{(1 + Kc)}$$

TABLA 4G.1. SUELO "CAFÉ OSCURO". INTERVALO INFERIOR.

ANÁLISIS ANOVA:

FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F	F CRÍTICO F (0.05)	F (0.01)
Modelo	5.04E+05	1	5.04E+05	4.77E+05 ^{aa}	5.99	13.74
Error	6.34	6	1.06			
Total Corregido	5.04E+05	7	7.20E+04	6.82E+04 ^{aa}	4.21	8.26

PARÁMETROS:

VARIABLE	ESTIMACIÓN	D (ESTIMACIÓN)	LC (ESTIMACIÓN)	Dy/x	Dy/x	Xp
K	1.15			1.03	1.03	8.98E-02
b	137.71	2.67	6.54	268.35	268.35	10.80
				0.98817	0.98817	2.12E-01
				C.V. (%)	9.52	1.48E-01
				N	8	15.54
				Y ²	2.447	

DATOS ESTADÍSTICOS:

Dy/x	Dy/x	Xp
1.03	1.03	8.98E-02
268.35	268.35	10.80
0.98817	0.98817	2.12E-01
9.52	9.52	1.48E-01
8	8	15.54
2.447	2.447	

TABLA 4G.2. SUELO "MEZCLA ZAMORA-ILITA". INTERVALO INFERIOR.

ANÁLISIS ANOVA:

FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F	F CRÍTICO F (0.05)	F (0.01)
Modelo	4.93E+05	1	4.93E+05	4.06E+05 ^{aa}	6.61	16.28
Error	6.12	5	1.22			
Total Corregido	4.98E+05	6	8.27E+04	6.76E+04 ^{aa}	4.95	10.67

PARÁMETROS:

VARIABLE	ESTIMACIÓN	D (ESTIMACIÓN)	LC (ESTIMACIÓN)	Dy/x	Dy/x	Xp
K	0.415			1.11	1.11	1.20E-01
b	263.01	2.55	6.53	287.61	287.61	11.17
				0.993754	0.993754	2.89E-01
				C.V. (%)	9.90	1.88E-01
				N	7	17.23
				Y ²	2.571	

DATOS ESTADÍSTICOS:

Dy/x	Dy/x	Xp
1.11	1.11	1.20E-01
287.61	287.61	11.17
0.993754	0.993754	2.89E-01
9.90	9.90	1.88E-01
7	7	17.23
2.571	2.571	

TABLA 4G.3. SUELO "BLANCO". INTERVALO INFERIOR.

ANÁLISIS ANOVA:

FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F	F CRÍTICO F (0.05)	F (0.01)
Modelo	1.36E+06	1	1.36E+06	3.32E+06 ^{aa}	5.99	13.74
Error	2.46	6	4.11E-01			
Total Corregido	1.36E+06	7	1.95E+05	4.75E+05 ^{aa}	4.21	8.26

PARÁMETROS:

VARIABLE	ESTIMACIÓN	D (ESTIMACIÓN)	LC (ESTIMACIÓN)	Dy/x	Dy/x	Xp
K	0.575			0.641	0.641	8.37E-02
b	261.57	1.94	4.75	441.54	441.54	10.88
				0.928548	0.928548	1.65E-01
				C.V. (%)	5.90	1.03E-01
				N	8	13.56
				Y ²	2.447	

DATOS ESTADÍSTICOS:

Dy/x	Dy/x	Xp
0.641	0.641	8.37E-02
441.54	441.54	10.88
0.928548	0.928548	1.65E-01
5.90	5.90	1.03E-01
8	8	13.56
2.447	2.447	

GRUPO DE TABLAS 4H
ANÁLISIS ESTADÍSTICO DEL AJUSTE DE LOS DATOS POR EL MODELO POLINOMIAL.

Ecuación matemática:

$$S = a + bC + cC^2 + dC^3 + eC^4 + \dots + mC^n$$

TABLA 4H.1. SUELO "CAFÉ OSCURO": INTERVALO COMPLETO.

ANÁLISIS ANOVA:		Ordena polinómico:		F ^o	
FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F	F(0.01)
Modelo	1.89E+12	5	3.77E+11	4.58E+08	2.65
Error	1.37E+04	18	760.03		4.01
Total Corregido	1.89E+12	23	8.26E+10	1.08E+08	
PARÁMETROS:					
VARIABLE	ESTIMACIÓN	D (ESTIMACIÓN)	LG (ESTIMACIÓN)	LC (ESTIMACIÓN)	Dy/x
a	7.92		0.164		27.57
b	76.93				2.88E+05
c	-1.09				0.999304
d	1.14E-02				1.33
e	-5.08E-05				24
f	8.10E-05				2.101
DATOS ESTADÍSTICOS:					
					Xp
					Yp
					SUM X ²
					SUM (Xp-Yp) ²
					SUM PC

TABLA 4H.2. SUELO "CAFÉ OSCURO": INTERVALO INFERIOR.

ANÁLISIS ANOVA:		Ordena polinómico:		3 ^o	
FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F	F(0.01)
Modelo	5.35E+03	3	1.79E+03	4.50E+03	6.59
Error	1.59	4	3.97E-01		16.69
Total Corregido	5.35E+03	7	7.68E+03	1.93E+03	
PARÁMETROS:					
VARIABLE	ESTIMACIÓN	D (ESTIMACIÓN)	LG (ESTIMACIÓN)	LC (ESTIMACIÓN)	Dy/x
a	-1.01				0.630
b	234.73		1.64	4.55	875.26
c	-833.53				0.88928
d	1370.86				5.83
DATOS ESTADÍSTICOS:					
					Xp
					Yp
					SUM X ²
					SUM (Xp-Yp) ²
					SUM PC

TABLA 4H.3. SUELO "MEZCLA ZAMORA-JILTA": INTERVALO COMPLETO.

ANÁLISIS ANOVA:		Ordena polinómico:		6 ^o	
FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F	F(0.01)
Modelo	2.17E+12	6	3.62E+11	4.80E+08	2.74
Error	1.18E+04	16	739.14		4.2
Total Corregido	2.17E+12	22	9.87E+10	1.34E+08	
PARÁMETROS:					
VARIABLE	ESTIMACIÓN	D (ESTIMACIÓN)	LG (ESTIMACIÓN)	LC (ESTIMACIÓN)	Dy/x
a	8.27				27.17
b	61.19		0.077	0.163	3.14E+05
c	-8.21E-01				0.999914
d	3.75E-03				1.26
e	6.66E-03				23
f	-1.59E-07				2.120
g	3.07E-10				
DATOS ESTADÍSTICOS:					
					Xp
					Yp
					SUM X ²
					SUM (Xp-Yp) ²
					SUM PC

ANÁLISIS ANOVA:
Orden polinómico: 3º

FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F	F(0.05)	F(0.01)
Modelo	9.45E+06	3	3.15E+06	1.76E+07	9.28	29.46
Error	5.36E-01	3	1.79E-01			
Total Corregido	9.45E+06	6	1.57E+06	8.82E+06	8.94	27.91

PARÁMETROS:

VARIABLE	ESTIMACIÓN	D (ESTIMACIÓN)	LC (ESTIMACIÓN)	Dy/x	D _t	r ²	C.V. (%)	N	"t"	Xp	Yp	SUM X ²	SUM (X ² -Xp) ²	SUM PC
a	-1.06E-01	0.975	3.10	0.423	1254.91	0.999663	3.78	7	3.182	1.20E-01	11.17	2.89E-01	1.88E-01	17.23
b	62.54													
c	419.33													
d	-729.40													

DAIOS ESTADÍSTICOS:

TABLA 4H.5. SUELO "BLANCO". INTERVALO COMPLETO.

ANÁLISIS ANOVA:
Orden polinómico: 6º

FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F	F(0.05)	F(0.01)
Modelo	5.60E+12	6	9.34E+11	3.49E+09	2.70	4.10
Error	4541.18	17	267.13			
Total Corregido	5.60E+12	23	2.44E+11	9.12E+08	2.19	3.08

PARÁMETROS:

VARIABLE	ESTIMACIÓN	D (ESTIMACIÓN)	LC (ESTIMACIÓN)	Dy/x	D _t	r ²	C.V. (%)	N	"t"	Xp	Yp	SUM X ²	SUM (X ² -Xp) ²	SUM PC
a	4.23	0.044	0.092	16.34	4.93E+05	0.999967	0.806	24	2.110	61.44	2027	2.31E+05	1.40E+05	4.37E+06
b	67.84													
c	-1.39													
d	2.04E-02													
e	-1.37E-04													
f	4.29E-07													
g	-5.08E-10													

DAIOS ESTADÍSTICOS:

TABLA 4H.6. SUELO "BLANCO". INTERVALO INFERIOR.

ANÁLISIS ANOVA:
Orden polinómico: 3º

FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F	F(0.05)	F(0.01)
Modelo	5.56E+06	3	1.85E+06	8.16E+06	6.59	16.69
Error	9.08E-01	4	2.27E-01			
Total Corregido	5.56E+06	7	7.94E+05	3.50E+06	6.09	14.98

PARÁMETROS:

VARIABLE	ESTIMACIÓN	D (ESTIMACIÓN)	LC (ESTIMACIÓN)	Dy/x	D _t	r ²	C.V. (%)	N	"t"	Xp	Yp	SUM X ²	SUM (X ² -Xp) ²	SUM PC
a	-9.59E-01	1.44	4.01	0.476	891.05	0.999465	4.39	8	2.776	8.37E-02	10.85	1.65E-01	1.09E-01	13.56
b	187.70													
c	-369.95													
d	603.36													

DAIOS ESTADÍSTICOS:

$$S = ab^c C^n$$

TABLA 41.1. SUELO "CAFÉ OSCURO". INTERVALO COMPLETO.

ANÁLISIS ANOVA:					
FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F	F CRÍTICO
Modelo	1.58E+11	2	7.90E+10	1.19E+07 ^{ms}	F (0.05) 3.47
Error	1.40E+05	21	6665.31		F para 2/21: 5.78
Total Corregido	1.58E+11	23	6.87E+09	1.03E+06 ^{ms}	F para 2/23: 2.04
PARÁMETROS:					
VARIABLE	ESTIMACIÓN	D (ESTIMACIÓN)	LC (ESTIMACIÓN)	DV/x	Yp
a	103.92	0.231	0.481	81.64	56.62
b	1.00			8.28E+04	2075.22
n	7.63E-01			0.999015	2.02E+05
				C.V. (%) 3.93	SUM (X ²)
				N 24	SUM (X ²) ²
				"y" 2.08	SUM PC
					4.20E+06

TABLA 41.2. SUELO "MEZCLA ZAMORA-LITA". INTERVALO COMPLETO.

ANÁLISIS ANOVA:					
FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F	F CRÍTICO
Modelo	1.63E+11	2	8.15E+10	1.30E+07 ^{ms}	F (0.05) 3.49
Error	1.26E+05	20	6291.57		F para 2/20: 5.85
Total Corregido	1.63E+11	22	7.41E+09	1.18E+06 ^{ms}	F para 2/22: 2.07
PARÁMETROS:					
VARIABLE	ESTIMACIÓN	D (ESTIMACIÓN)	LC (ESTIMACIÓN)	DV/x	Yp
a	83.78	0.225	0.468	79.32	60.75
b	1.00			0.61E+04	2148.43
c	0.802			0.999079	2.09E+05
				C.V. (%) 3.69	SUM (X ²)
				N 23	SUM (X ²) ²
				"y" 2.08	SUM PC
					4.12E+06

$$S = \frac{a + bC}{1 + cC + dC^2}$$

GRUPO DE TABLAS 4J
ANÁLISIS ESTADÍSTICO DEL AJUSTE DE DATOS POR EL MODELO FUNCION RACIONAL.

TABLA 4J.1. SUELO "CAFÉ OSCURO". INTERVALO INFERIOR.

ANÁLISIS ANOVA:

FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F	F para 3/4:	F CRÍTICO F (0.05) F (0.01)
Modelo	2.88E+06	3	9.61E+05	2.31E+06	6.59	16.69
Error	1.66	4	4.15E-01			
Total Corregido	2.88E+06	7	4.12E+05	9.92E+05	6.09	14.98

PARÁMETROS:

VARIABLE	ESTIMACIÓN	D (ESTIMACIÓN)	LC (ESTIMACIÓN)	Dy/x	Xp
a	-1.19			0.644	8.98E-02
b	252.95	1.68	4.65	641.80	10.80
c	7.83			0.998986	2.12E-01
d	-10.84			C.V. (%)	1.48E-01
				N	15.54
				"y"	2.776

DAIOS ESTADÍSTICOS:

Dy/x	D ₂	r ²	C.V. (%)	N	"y"
0.644	641.80	0.998986	5.97	8	2.776

TABLA 4J.2. SUELO "MEZCLA ZAMORA-JITA". INTERVALO INFERIOR.

ANÁLISIS ANOVA:

FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F	F para 3/3:	F CRÍTICO F (0.05) F (0.01)
Modelo	1.36E+07	3	4.54E+06	3.66E+07	9.28	29.46
Error	3.72E-01	3	1.24E-01			
Total Corregido	1.36E+07	6	2.27E+06	1.83E+07	0.94	27.91

PARÁMETROS:

VARIABLE	ESTIMACIÓN	D (ESTIMACIÓN)	LC (ESTIMACIÓN)	Dy/x	Xp
a	-1.54E-01			0.352	1.20E-01
b	71.97	0.813	2.59	1505.32	11.17
c	-3.10			0.999766	2.89E-01
d	5.38			C.V. (%)	1.88E-01
				N	17.23
				"y"	3.182

DAIOS ESTADÍSTICOS:

Dy/x	D ₂	r ²	C.V. (%)	N	"y"
0.352	1505.32	0.999766	3.15	7	3.182

GRUPO DE TABLAS 4K
ANÁLISIS ESTADÍSTICO DEL AJUSTE DE DATOS POR EL MODELO DE HOENL MODIFICADO.

Ecuaón matemática:
 $S = ob \frac{1}{C} C^n$

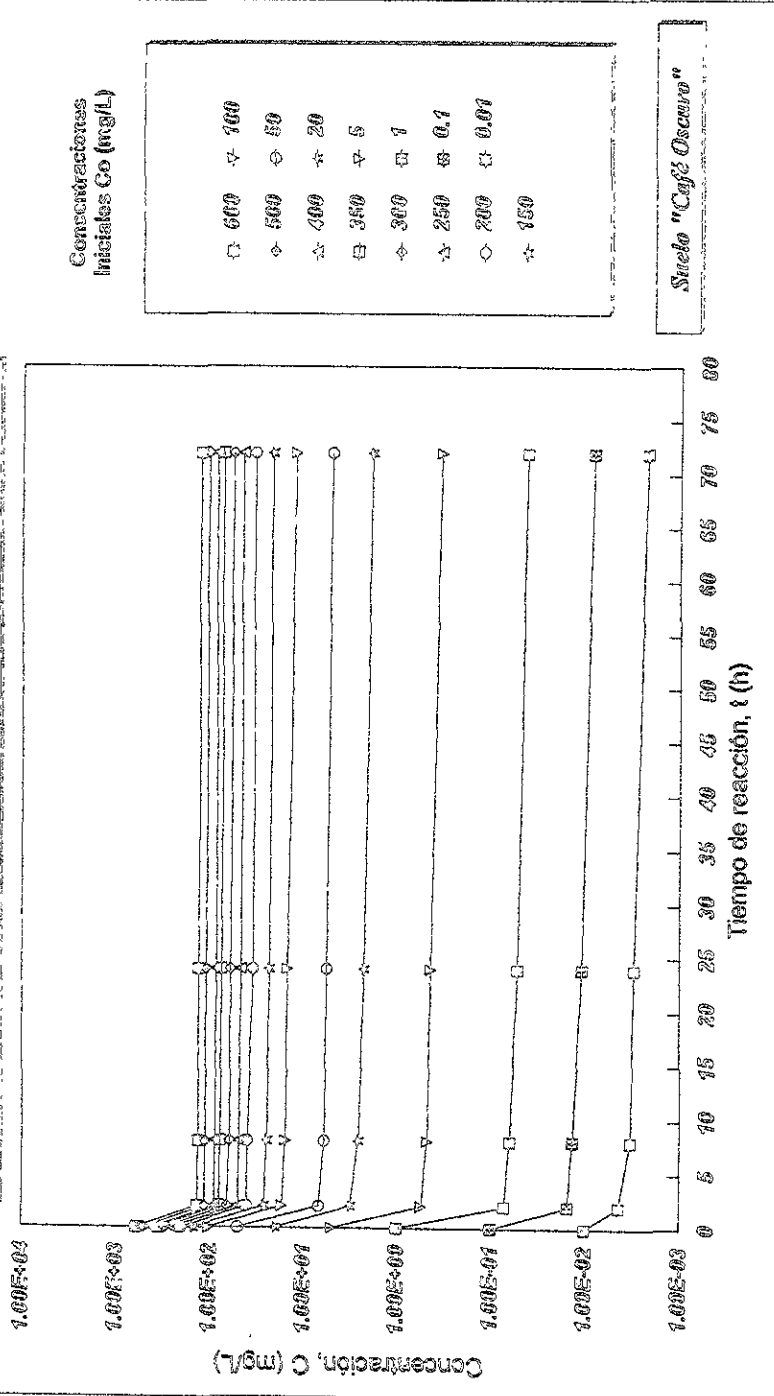
TABLA 4K.1. SUELO "BLANCO". INTERVALO INFERIOR.

ANÁLISIS ANOVA:						
FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F	F CRÍTICO	
Modelo	4.63E+08	2	2.31E+08	1.33E+07 ^{oo}	F (0.05)	F(0.01)
Error	8.72E-01	5	1.74E-01		5.79	13.27
Total Corregido	4.63E+08	7	6.61E+05	3.79E+06 ^{oo}	4.88	10.45
PARÁMETROS:						
VARIABLE	ESTIMACIÓN	D (ESTIMACIÓN)	LC (ESTIMACIÓN)	Dy/x	Dx	Xp
a	106.56			0.418	813.12	8.37E-02
b	9.90E-01	1.27	3.25	r ²	0.999486	10.86
n	8.21E-01			C.V. (%)	3.84	1.65E-01
				N	8	1.08E-01
				"t"	2.571	13.56
						SUM X ²
						SUM (X ² -Xp) ²
						SUM PC

Donde para los grupos de tablas 4E a 4K, se tiene:

- SC = Suma de cuadrados.
- GL = Grados de libertad
- CM = Cuadrado medio.
- F = Prueba de "F" de test.
- D = Desviación estándar de la variable estimada.
- LC = Límite de confianza de la variable estimada.
- Dy/x = Desviación estándar del ajuste.
- Dx = Desviación estándar respecto a la media de la variable estimada.
- r² = Coeficiente de correlación.
- C.V = Coeficiente de variación.
- N = Número de datos ajustados.
- "t" = "t" student.
- Xp = Promedio de los datos de X (concentraciones)
- Yp = Promedio de los datos de Y (absorbancias).
- SUM = Sumatoria
- Xi = Valor individual de X.
- PC = Productos cruzados

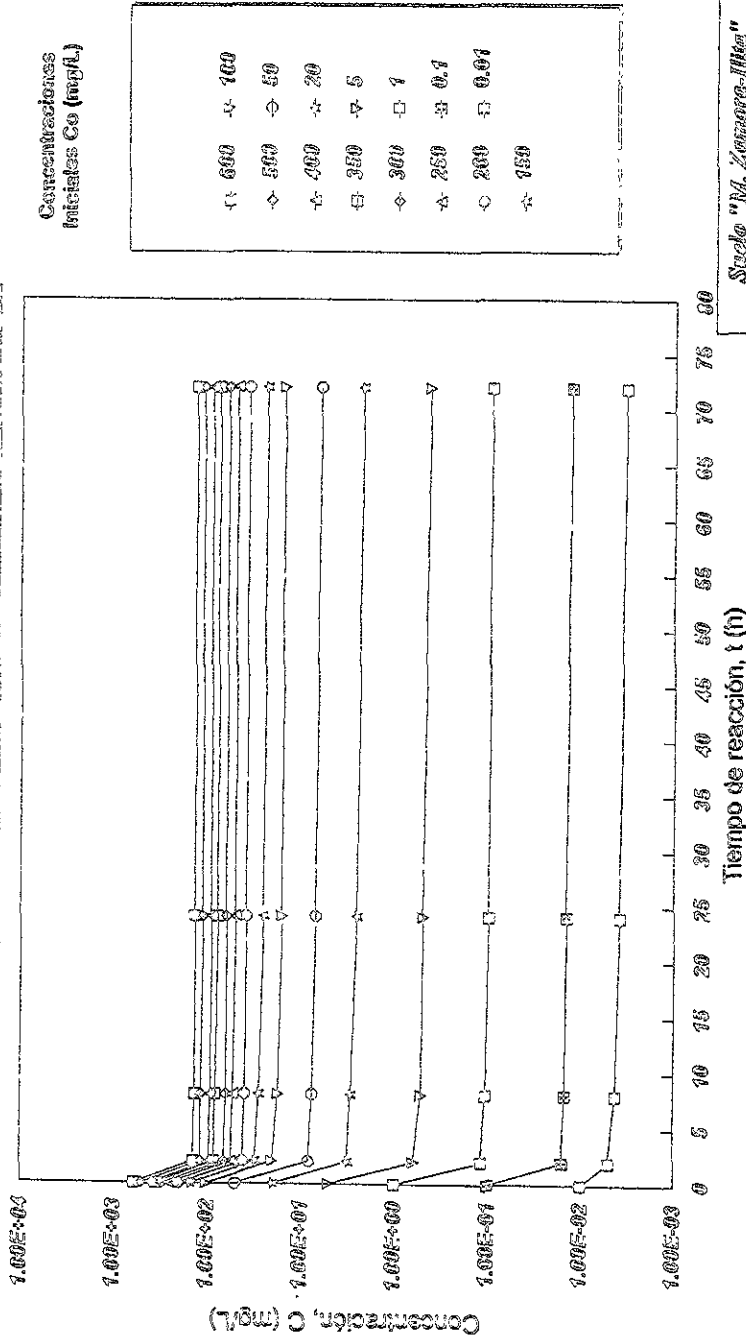
ISOTERMAS DE ADSORCIÓN QUÍMICAS
 TIEMPO DE ADSORCIÓN DE ARSÉNICO



Gráfica 4.1. Variación de la concentración de arsénico en función del tiempo de reacción, a diferentes concentraciones iniciales en el suelo "Café Oscuro".

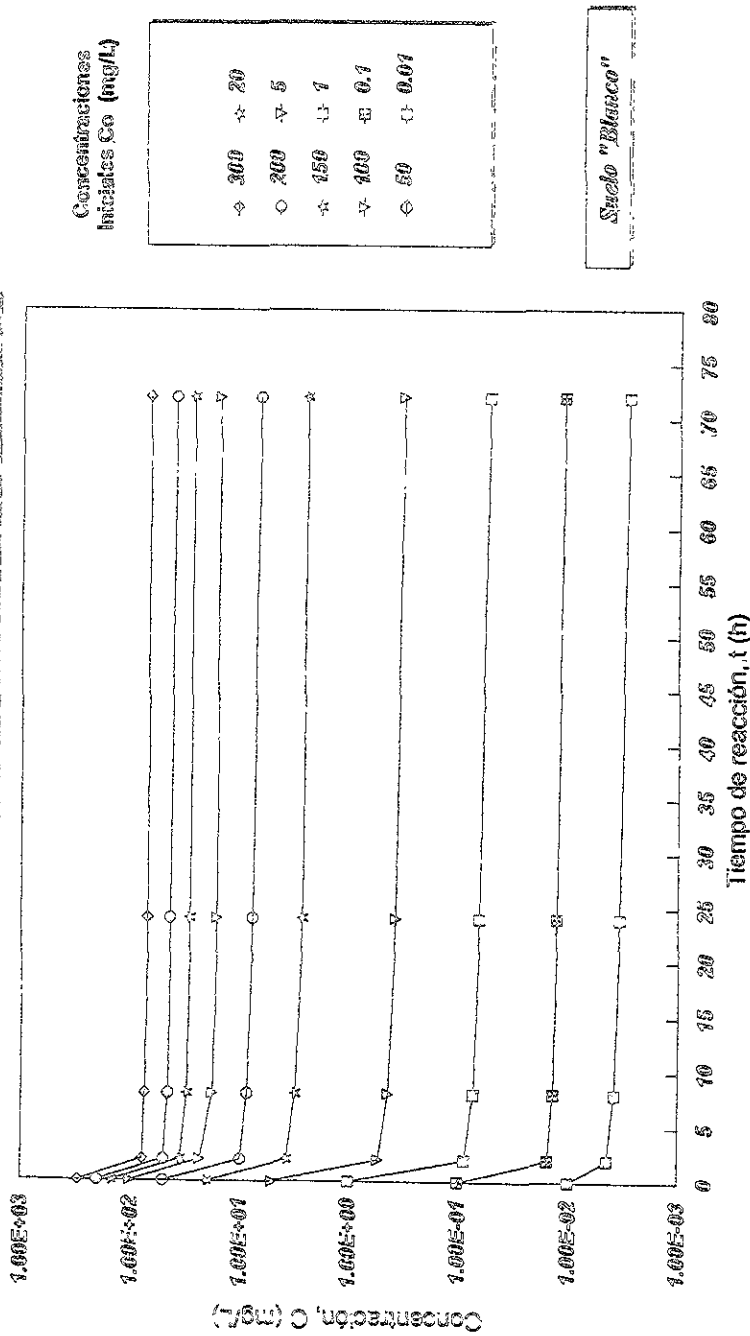
ISOTERMAS DE ADSORCIÓN QUÍMICAS

TIEMPO DE ADSORCIÓN DE ARSÉNICO



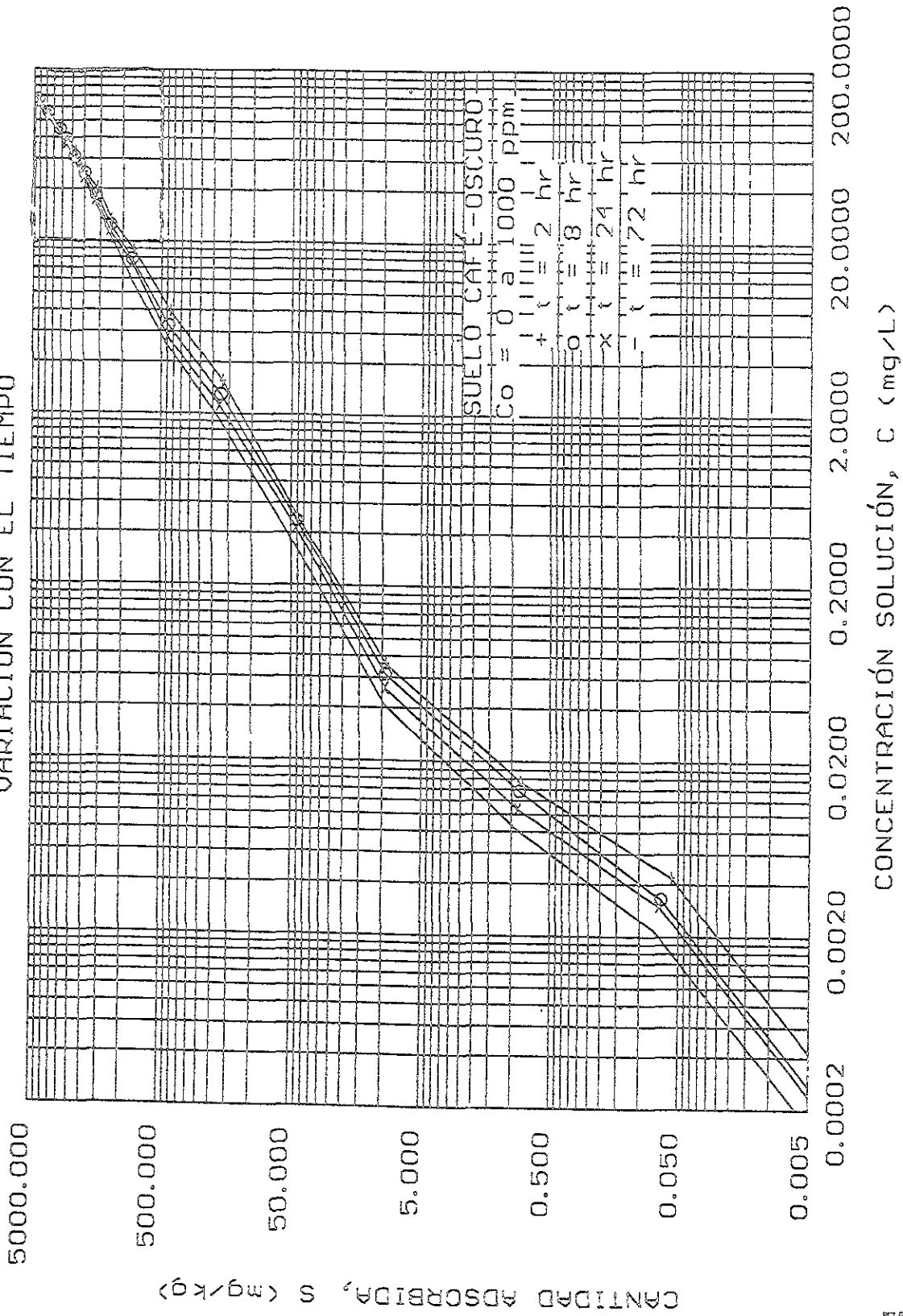
Gráfica 4.2. Variación de la concentración de arsénico en función del tiempo de reacción, a diferentes concentraciones iniciales en el suelo "M. Zamora-Jilka".

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN QUÍMICAS TIEMPO DE ADSORCIÓN DE ARSÉNICO

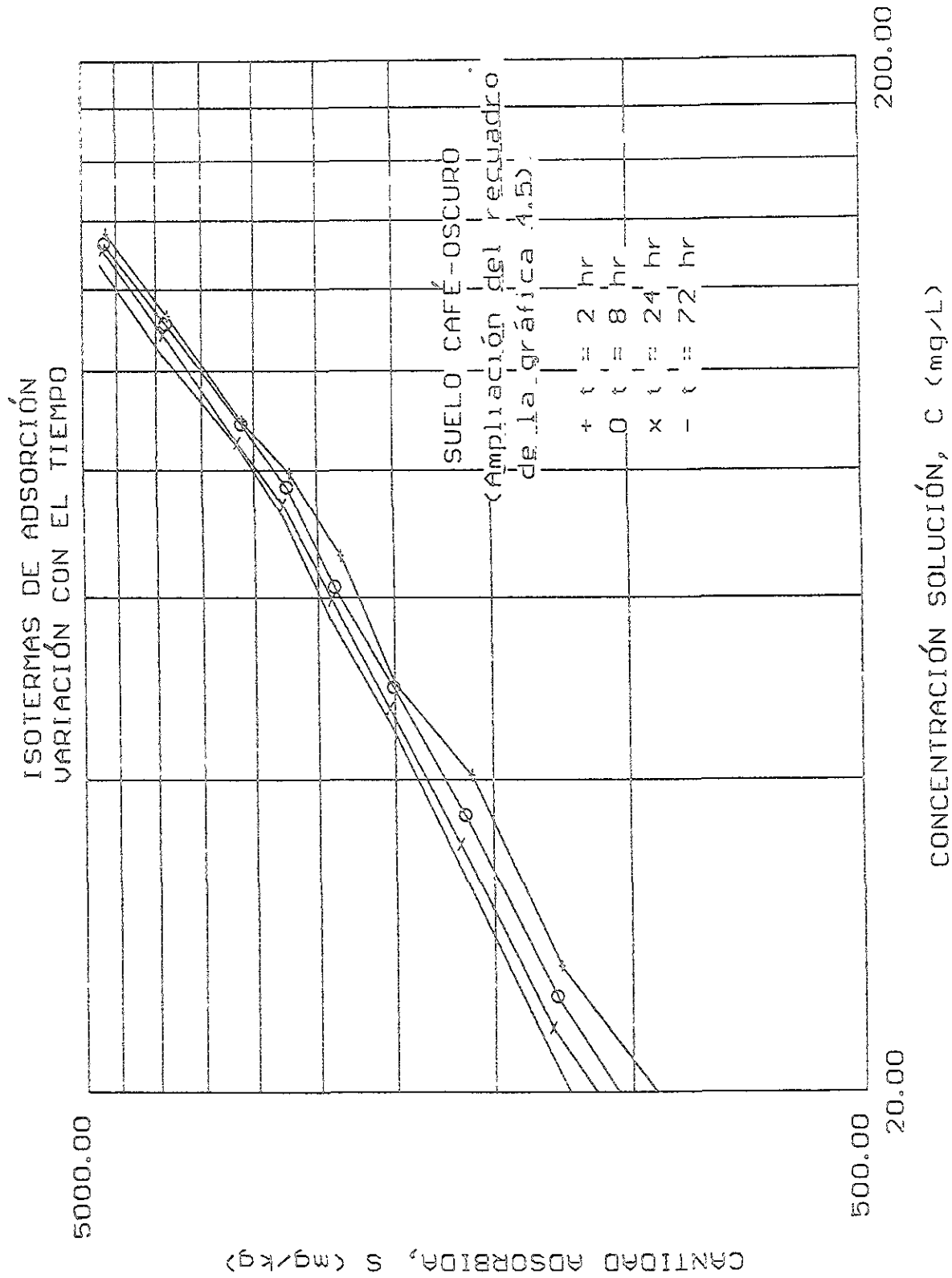


Gráfica 4.3. Variación de la concentración de arsénico en función del tiempo de reacción, a diferentes concentraciones iniciales en el suelo "Blanco".

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN
VARIACIÓN CON EL TIEMPO

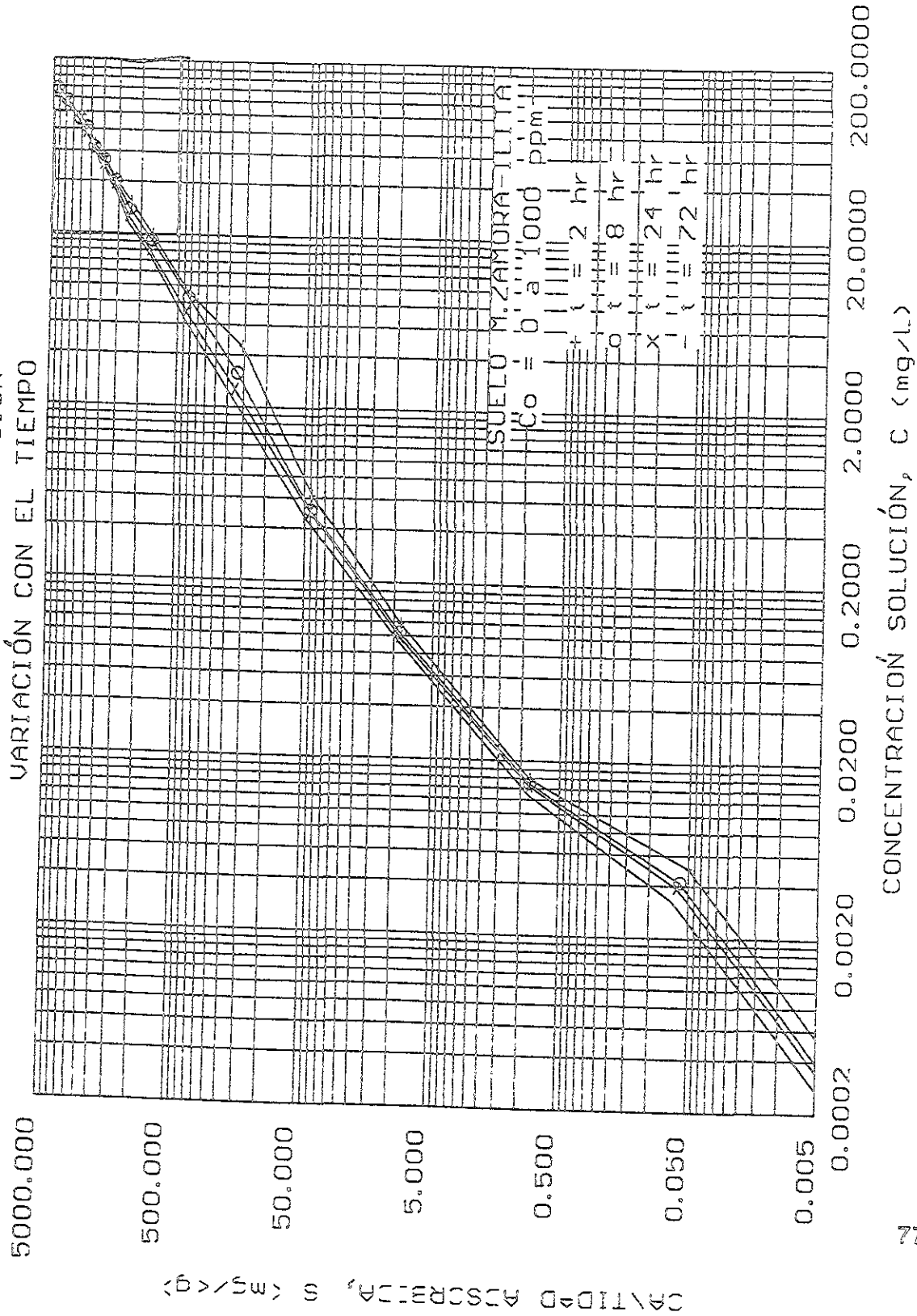


Gráfica 4.4. Variación de la retención de arsénico en función de la concentración a diferentes tiempos de reacción para el suelo "Café-Oscuro".



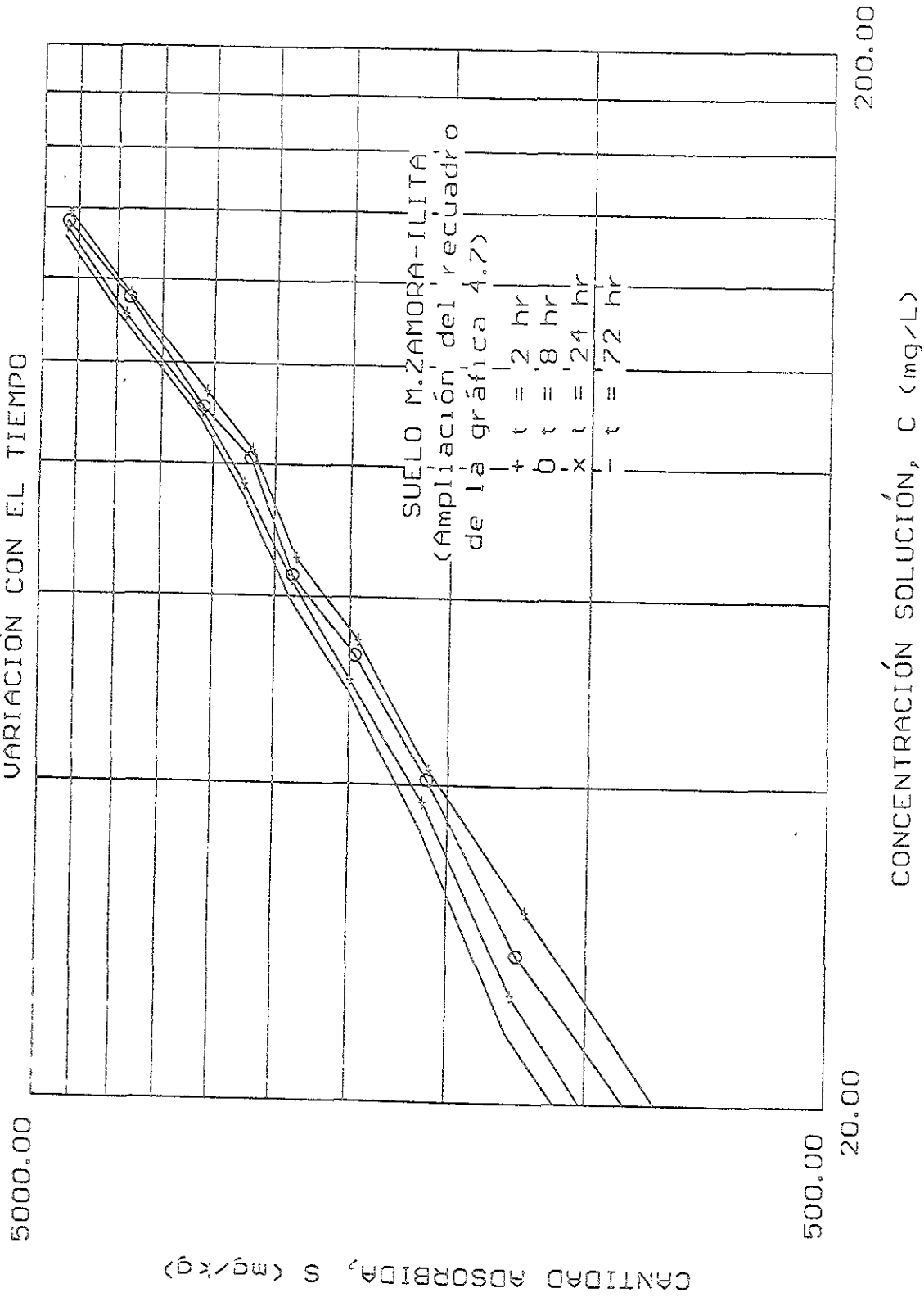
Gráfica 4.5. Variación de la retención de arsénico a concentraciones grandes, continuación gráfica 4.4.

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN
VARIACIÓN CON EL TIEMPO



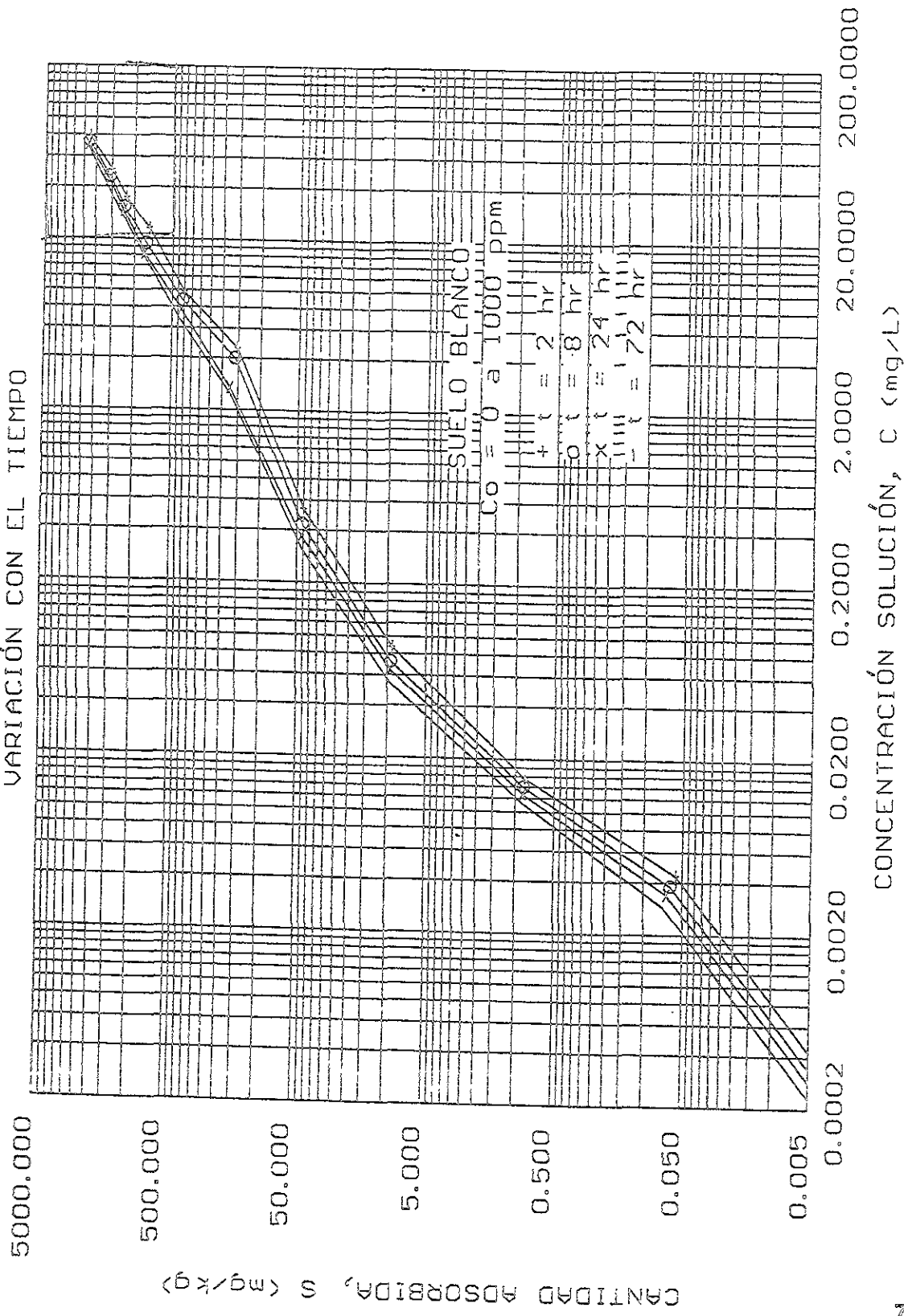
Gráfica 4.6. Variación de la retención de arsénico en función de la concentración a diferentes tiempos de reacción para el suelo "M. Zamora-Lilita".

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN
VARIACIÓN CON EL TIEMPO



Gráfica 4.7. Variación de la retención de arsénico a concentraciones grandes, continuación gráfica 4.6.

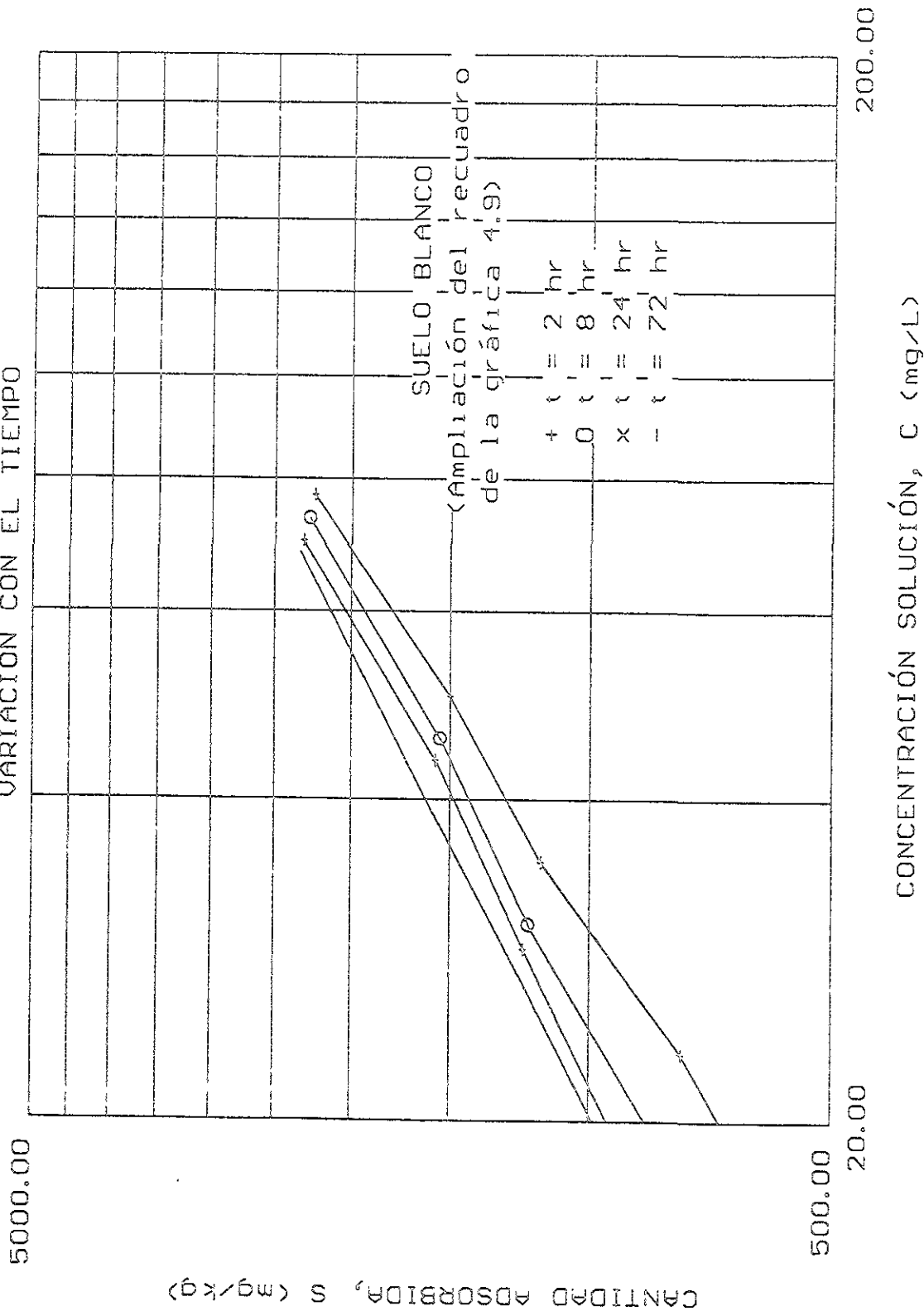
ISOTERMAS DE ADSORCIÓN
VARIACIÓN CON EL TIEMPO



Gráfica 4.8. Variación de la retención de arsénico en función de la concentración a diferentes tiempos de reacción para el suelo "Blanco".

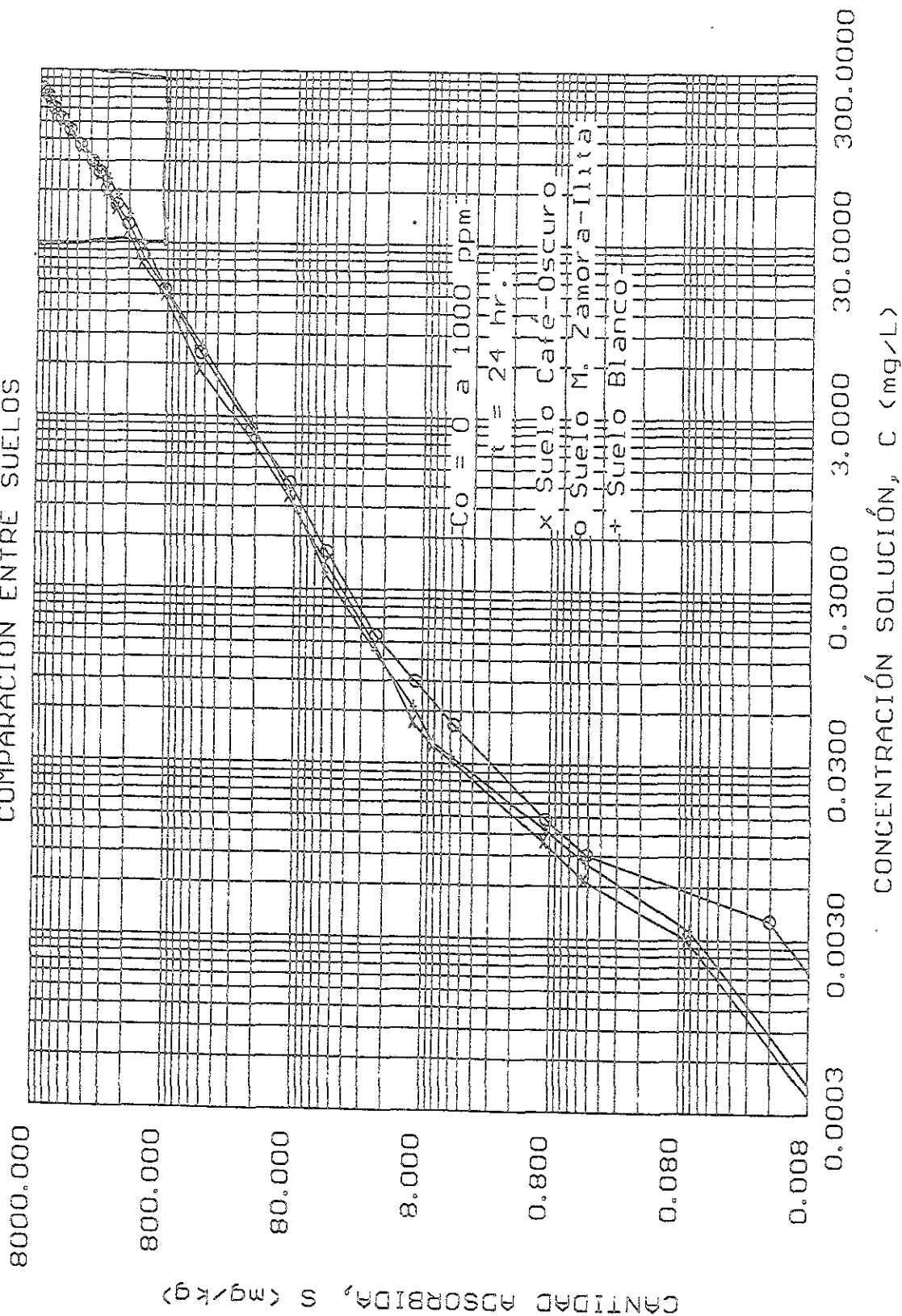
ESTA TEXA NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN
VARIACIÓN CON EL TIEMPO

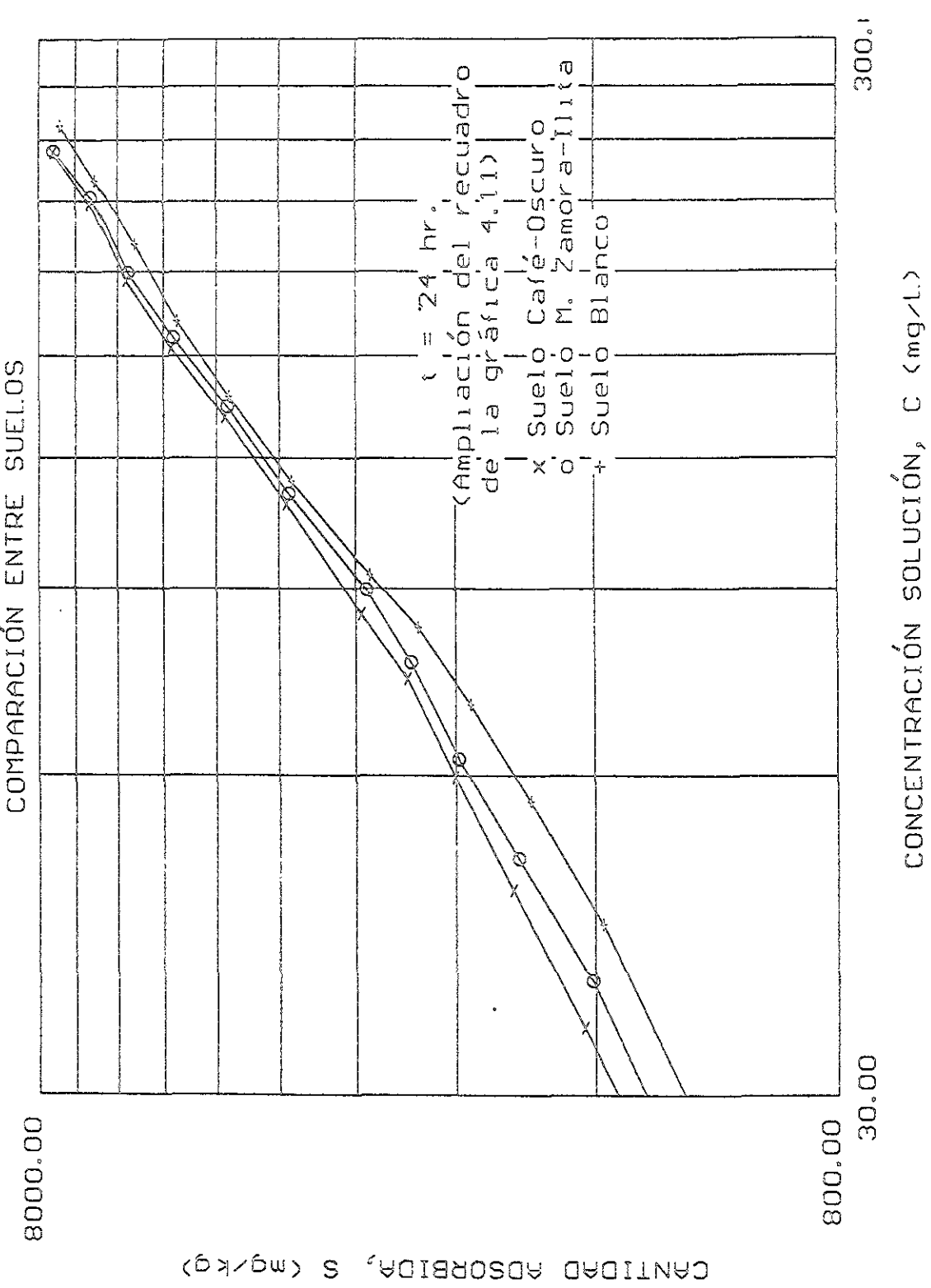


Gráfica 4.9. Variación de la retención de arsénico a concentraciones grandes, continuación gráfica 4.8.

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN EN EQUILIBRIO
COMPARACIÓN ENTRE SUELOS



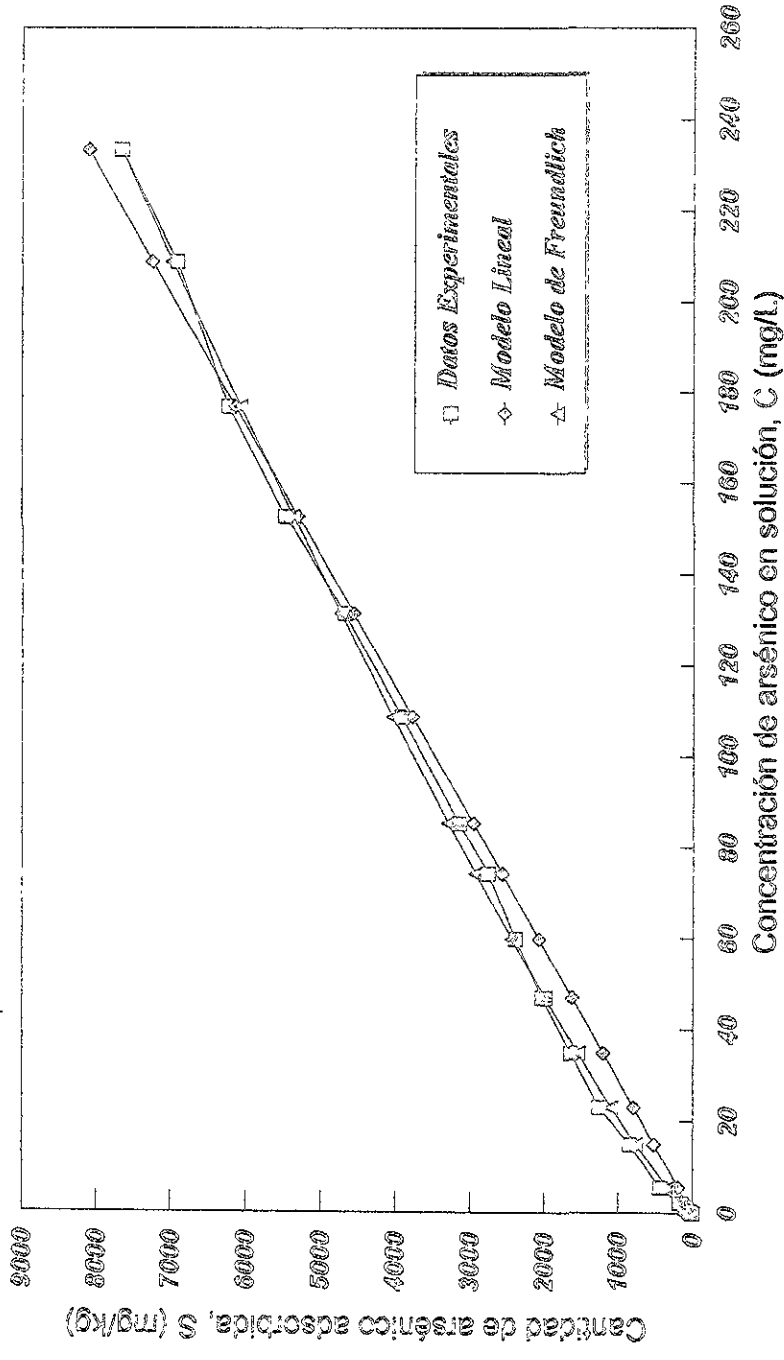
Gráfica 4.10. Curvas experimentales de isotermas de adsorción en equilibrio para los tres tipos de suelos.



Gráfica 4.11. Isothermas experimentales de adsorción a concentraciones grandes, continuación gráfica 4.10.

MODELOS DE ADSORCIÓN

SERIE I

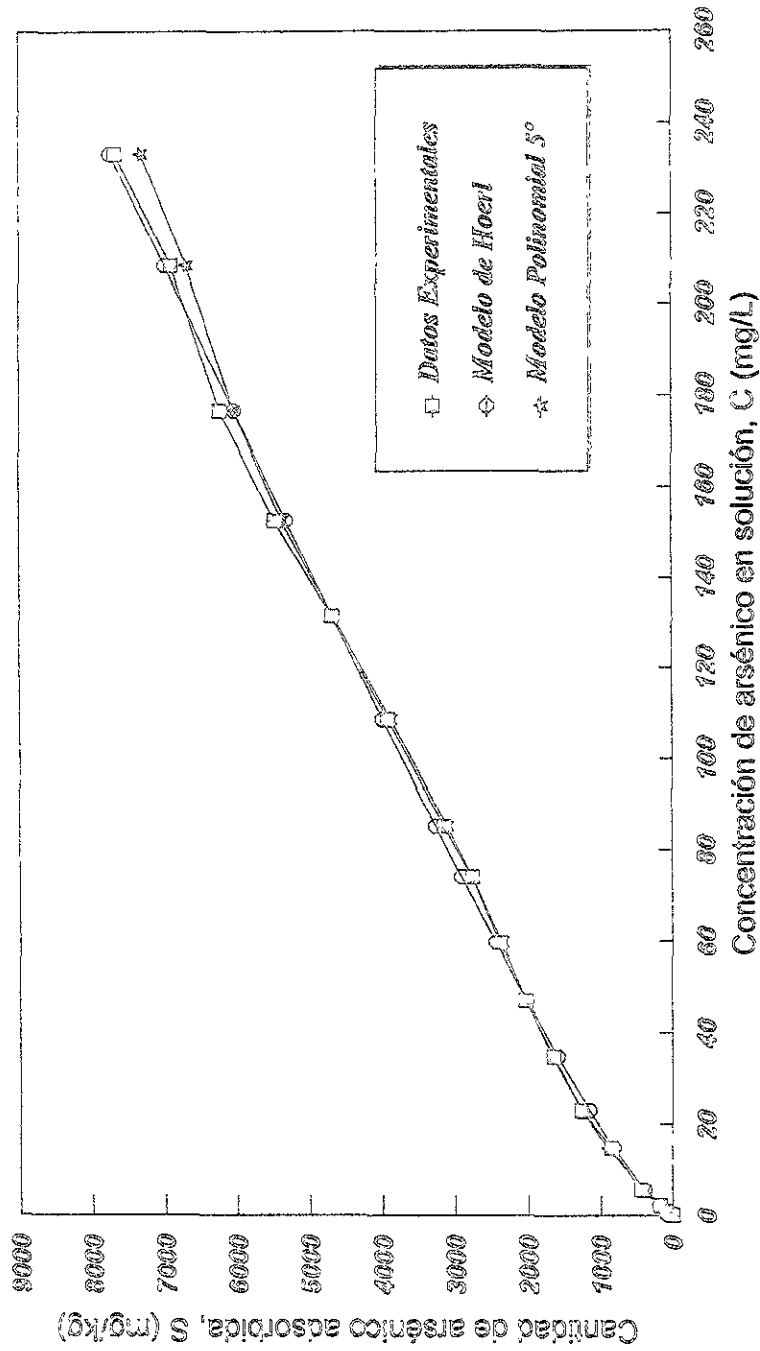


$C_0 = 0$ a 1000 ppm, $t = 24$ h
 Suelo "Café Oscuro"

Gráfica 4.12. Comparación de los datos experimentales con el ajuste de los modelos de adsorción propuestos en la serie tipo I, para el "Intervalo Completo" de concentraciones.

MODELOS DE ADSORCIÓN

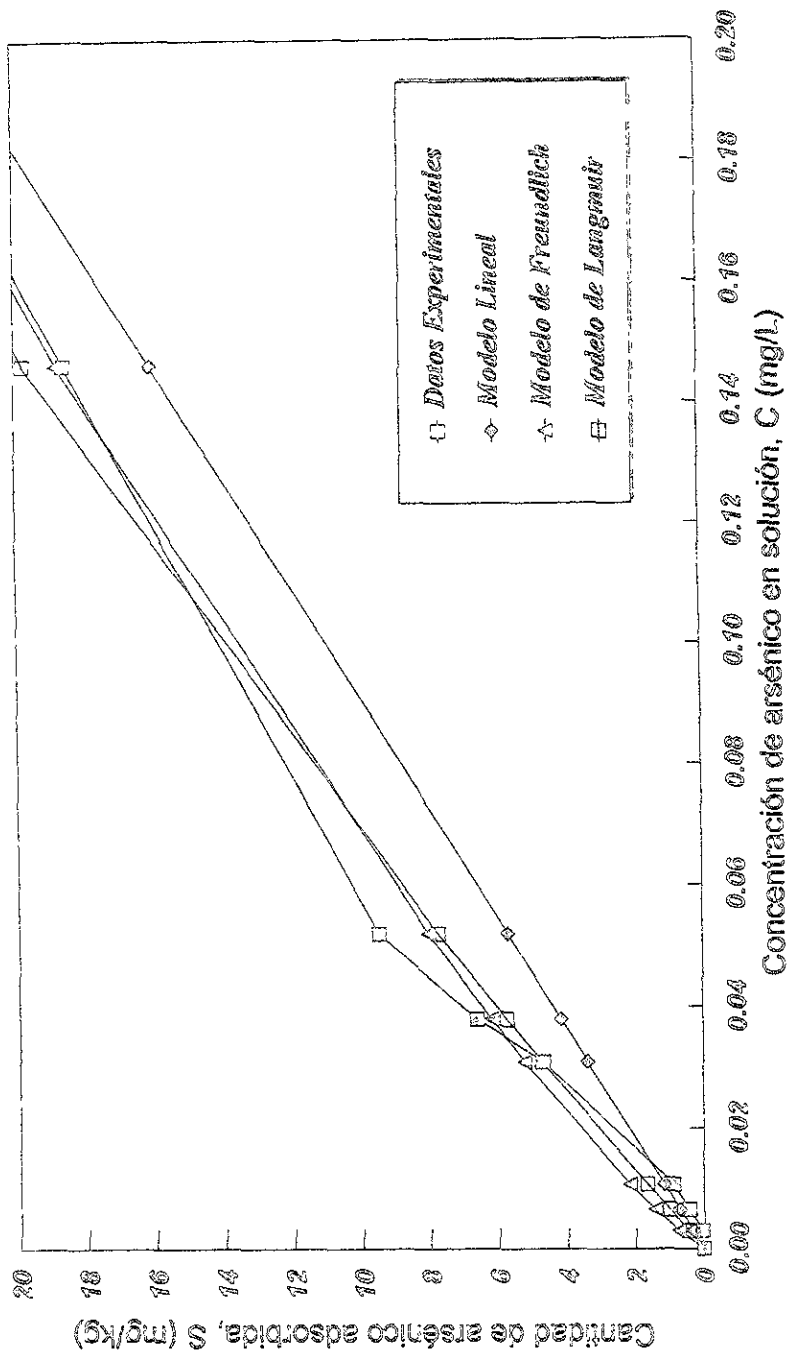
SERIE II



Gráfica 4.13. Comparación de los datos experimentales con el ajuste de los modelos de adsorción propuestos en la serie tipo II, para el "Intervalo Completo" de concentraciones.

MODELOS DE ADSORCIÓN

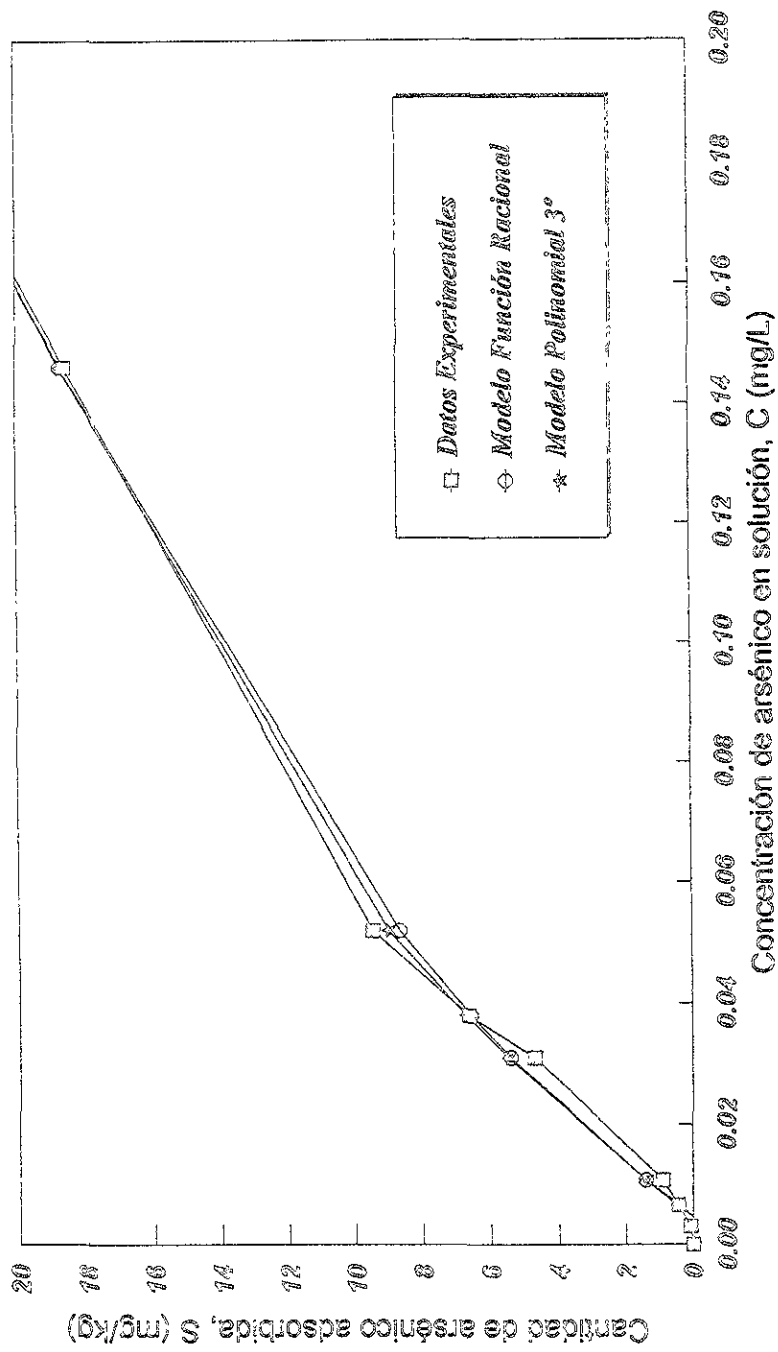
SERIE I



Gráfica 4.14. Comparación de los datos experimentales con el ajuste de los modelos de adsorción propuestos en la serie tipo I, para el "Intervalo Inferior" de concentraciones.

MODELOS DE ADSORCIÓN

SERIE II



$C_0 = 0$ a 2 ppm, $t = 24$ h
Suelo "Café Oscuro"

Gráfica 4.15. Comparación de los datos experimentales con el ajuste de los modelos de adsorción propuestos en la serie tipo II, para el "Intervalo inferior" de concentraciones.

Capítulo 5

EXPERIMENTO DE COLUMNAS

Este capítulo describe el diseño, operación y resultados del experimento de columnas llevado a cabo para simular a nivel laboratorio la migración del arsénico a través de suelos arcillosos. Justificando el uso de dicha técnica, empezaremos por mencionar que existen varias técnicas experimentales que sirven para estudiar y predecir el movimiento de un contaminante a través del suelo, las principales son:

- Estudios en campo que involucran pruebas de taladro y muestreo.
- Estudios en campo que involucran medidas de resistencia.
- Métodos de simulación de acuíferos.
- Técnicas de contacto suelo-contaminante mediante pruebas tipo intermitente.
- Técnicas de contacto suelo-contaminante a través de columnas.

Cada técnica tiene sus limitaciones, de tal manera que los criterios para seleccionar la más adecuada son: rapidez, reproducibilidad, confiabilidad, sencillez y disponibilidad. Teniendo estas características y a pesar de sus limitaciones, la técnica de columna-suelo resulta ser muy adecuada para utilizarse en estudios, como éste, cuyo propósito es crear o probar modelos predictivos de transporte (Fuller y Warrick, 1985b).

La técnica de columnas tiene la ventaja de ser aplicable a todo tipo de contaminantes y suelos; con ella se evitan problemas asociados a las condiciones de campo y se pueden generar gran número de datos con un bajo costo. Generalmente, estos datos se usan en forma directa, para predicción de movimiento de contaminantes o indirecta, para desarrollo de ecuaciones de velocidad, flujo, concentración, etc., entonces, por medio de esta técnica en asociación con las ecuaciones matemáticas de transporte se pueden crear modelos matemáticos que representen la migración de contaminantes a través de un área de suelo o depósito.

En la figura 5.1 se muestra el diagrama de flujo del procedimiento más recomendable para llevar a cabo la experimentación del método de columna, siendo éste el aplicado al presente trabajo, en la figura se aprecia que el procedimiento consiste en realizar una serie de 11 actividades, agrupadas básicamente en 5 secciones descritas a continuación.

- Técnicas asociadas con el suelo a estudiar: muestreo, tamizado, humedecimiento, empacamiento de la columna, etc.
- Técnicas asociadas con el influente de la columna (soluciones acuosas o solventes): colección de lixiviados, mantenimiento de la estabilidad de las soluciones mientras las columnas permanecen en operación y uso de equipo especial para diferentes fluidos.
- Técnicas asociadas con el efluente de la columna: colección y preservación de muestras y análisis del contaminante.
- Recolección y procesamiento de datos: curvas de comportamiento experimental, atenuación gráfica, movimiento del contaminante e incorporación de variables.
- Predicción del movimiento del contaminante: aplicación directa de las curvas de comportamiento, cálculo de parámetros y desarrollo de modelos para creación de ecuaciones de predicción universal.

Una vez justificado el uso de esta técnica, a continuación se describe la forma como se desarrollaron cada una de las actividades anteriores.

5.1. SELECCIÓN DEL SUELO

El requerimiento más importante de una muestra de suelo colectada para análisis, es que sea representativa del suelo localizado en el sitio de disposición propuesto. En este caso los tres suelos arcillosos estudiados en esta investigación provienen de depósitos de desechos industriales, que por su baja permeabilidad son útiles para compactarse y utilizarse como impermeabilizantes dentro de los mismos (Silva, 1994), motivo de selección para su estudio. En la tabla 10.5 del apéndice, se muestran las propiedades fisicoquímicas de estos tres suelos determinadas experimentalmente.

Como se ha venido mencionando, uno de los propósitos de este estudio es conocer el efecto que causa la presencia de arcilla en el suelo y su influencia en la atenuación de contaminantes, para ello se propuso utilizar como caso base para el experimento de columnas al suelo "Blanco" utilizado en los depósitos de cenizas de carbón del estado de Coahuila, que característicamente se distingue por tener un porcentaje equitativo de arena, limo y arcilla y ser un suelo representativo del ambiente natural y como casos comparativos utilizaron los suelos "Mezcla Zamora-Ilita" y "Café Oscuro".

El suelo "Mezcla Zamora-llita" tiene la característica de tener un porcentaje alto de arcilla (contiene 25% en peso de arcilla comercial tipo llita), contenido casi nulo de materia orgánica, carbono y carbonatos y baja conductividad eléctrica, con lo cual se elimina el efecto que causa la presencia de estas sustancias en la migración del arsénico, de tal forma que solo se analizó el sistema de interacción arsénico-arcilla. El suelo "Café-Oscuro" es el caso opuesto al suelo "Mezcla Zamora-llita", tiene menos contenido de arcilla y mayor contenido de sustancias químicas y orgánicas, porcentaje de arena y permeabilidad que los otros dos suelos, así con este último se analizó la influencia que tiene en el transporte de arsénico la presencia de estos componentes.

5.2. PREPARADO Y EMPAQUETADO DEL SUELO

La columna puede operar bajo las condiciones de flujo saturado e insaturado. La saturación consiste en que todos los intersticios están llenos de agua bajo presión hidrostática, existiendo dos fases: suelo y agua, siendo el grado de saturación del suelo igual a 1, en el campo la saturación se extiende ligeramente sobre el nivel freático debido a las fuerzas de capilaridad, permaneciendo el agua a una presión menor que la atmosférica. La condición de no saturación consiste en que los intersticios están ocupados con agua y aire con grado de saturación menor a uno, en el campo esta zona descansa sobre la zona saturada y se extiende hasta la superficie del suelo. En la tabla 5.1 se muestra la diferencia de propiedades existentes entre condiciones saturadas e insaturadas. (Iturbe y Silva, 1992).

TABLA 5.1
PRINCIPALES DIFERENCIAS ENTRE CONDICIONES DE
FLUJO SATURADAS E INSATURADAS.

CONDICIONES SATURADAS	CONDICIONES INSATURADAS
El contenido de agua, θ , es igual a la porosidad, p .	El contenido de agua, θ , es menor que la porosidad, p .
La presión del fluido, P , es mayor que la atmosférica y la carga de presión es mayor de cero.	La presión del fluido, P , es menor que la atmosférica y la carga de presión es menor de cero.
La carga hidráulica, H , se mide con un piezómetro.	La carga hidráulica, H , se mide con un tensiómetro.
La conductividad hidráulica, K_h , es constante y no es función de la carga de presión.	La conductividad hidráulica, K_h , y el contenido de agua, θ , son funciones de la carga de presión.

De acuerdo con lo anterior, la operación y movimiento del contaminante en la columna es distinta en cada condición. Se propuso trabajar en condiciones de saturación, debido a que los suelos arcillosos, para ser usados como impermeabilizantes, se compactan con un contenido de humedad cercano a esta condición, además, ésta presenta mayor facilidad de operación y es el caso extremo al que está sujeto el contaminante. Una vez establecida la condición de flujo, el empacamiento y saturación de las columnas se realizó de la siguiente forma:

- Primeramente cada columna se empacó con suelo seco hasta la altura deseada, colocando el suelo en secciones de 2 cm de altura para su golpeteo con objeto de asentar y compactar el suelo, la cantidad total de suelo introducido en las columnas fue la misma para cada tipo de suelo.
- Después a cada columna se le agregó agua hasta cierto nivel y se dejó drenar a través del suelo, hasta que éste último se humedeciera completamente y alcanzara la condición de saturación; esto se logra hasta que el efluente adquiere un flujo constante y se alcanzan condiciones de régimen estacionario. Para este proceso siempre se mantuvo constante la carga hidráulica del agua en la columna.
- Una vez alcanzada las condiciones anteriores, se redujo el nivel del agua hasta la superficie del suelo y en ese momento se agregó el influente contaminante.
- En general, todo el proceso anterior duró entre 8 y 20 días dependiendo de cada columna, en la tabla 5.4 se presentan los tiempos utilizados. El tamaño de partícula de los suelos fue el mismo que se trabajó en el experimento de isotermas de adsorción.

5.3. INFLUENTE

El influente que se agregó a cada columna fue una solución de sal de arsenato de sodio heptahidratado (la cual antes de disolverse fue secada a la estufa) cuya concentración se estableció con base a los valores de concentraciones de arsénico comúnmente encontradas en los ambientes de interés principal, mostrados a continuación:

1 $\mu\text{g/g}$	Arenas limosas
2 $\mu\text{g/g}$	Rocas ígneas
0.2 a 40 $\mu\text{g/g}$	Arsénico nativo
0.005 - 2 mg/L	Aguas naturales
0.1 mg/L	Arsénico en lixiviados de cenizas de carbón
0.050 mg/L	Arsénico máximo permisible en agua potable

A partir de la información anterior se decidió trabajar con concentraciones de 0.1 y 2 mg/L que se encuentran por arriba del límite de toxicidad y dentro del intervalo de valores presentes en cenizas, arenas y aguas.

5.4. DISEÑO DE LA COLUMNA EXPERIMENTAL

No existe una técnica especial para el diseño de columnas de contacto suelo-contaminante, generalmente se diseñan con base en necesidades operativas, objetivos del estudio, formulaciones empíricas e información bibliográfica específica (artículos de experimentos con características similares a los de interés en realizar).

Wierenga y Van Genuchten (1989) proponen que el diseño de una columna depende de los siguientes parámetros: velocidad de flujo, permeabilidad, carga hidráulica, concentración del contaminante en la solución, capacidad de intercambio, condiciones de operación y toma de muestras.

Para esta investigación, el objetivo primordial sobre el cuál se basó el diseño de éstas fue construir aquellas que permitieran estudiar la migración de arsénico a través de los suelos, mediante las cuales se pudieran obtener gráficas experimentales de variación de la concentración de arsénico en función de la profundidad del suelo y del tiempo. Así para obtención del diseño, se realizó un análisis de las consideraciones anteriores, seleccionándose las más aplicables a la presente investigación. A continuación se describen las consideraciones tomadas en cuenta.

5.4.1. Información Bibliográfica del Diseño de Columnas

El método de columna-suelo es muy flexible debido a que la técnica específica a emplearse depende en gran medida de la naturaleza del vehículo de transporte o solvente ya que éste establece el tipo de disposición y tratamiento aplicable al contaminante que acarrea. Así de acuerdo a las características del solvente involucrado existen cuatro principales diseños de columnas, mencionados a continuación.

- Categoría A. Diseño de columnas para soluciones inorgánicas diluidas y combinadas con orgánicas. Esta categoría se representa por corrientes diluidas de desechos acuosos de origen industrial que contienen elementos pesados y/o tóxicos, lixiviados que contienen tanto metales pesados y tóxicos en soluciones ácidas o básicas diluidas con constituyentes orgánicos solubles y lluvias ácidas.
- Categoría B. Diseño de columnas para soluciones orgánicas. Se representa por soluciones acuosas que contienen orgánicos solubles, muchos de los cuales son solutos disueltos en agua ya sea por corrientes de disposición de desechos y/o solución del suelo.
- Categoría C. Diseño de columnas para soluciones acuosas concentradas de ácidos y bases fuertes y agentes oxidantes.
- Categoría D. Diseño de columnas para un sistema de transporte en donde el solvente es completamente orgánico.

Para el caso de la categoría A, que es la aplicable a esta investigación, se tiene al agua como solvente, la cual es involucrada en la mayoría de las reacciones de los "lixiviados" del suelo, es vehículo de transporte para ácidos y bases fuertes y participa como solvente secundario en los "lixiviados". Además presenta características de viscosidad, tensión superficial, momento dipolar fuerte y sensibilidad a solutos muy especiales que la hacen atractiva para usarse como vehículo de transporte en sitios de disposición.

Otra característica importante es que los fluidos acuosos de la *categoría A* reaccionan en forma menos drástica con los constituyentes naturales del suelo, permitiendo que la atenuación de contaminantes sea más efectiva, sin que haya rompimiento o deterioro del suelo y permitiendo que la biodegradación ocurra con limitada inhibición en una extensión más grande que con fluidos de otras categorías.

Con base en la descripción anterior se recomienda que las columnas diseñadas para los fluidos de la *categoría A* sean angostas, de 5 a 15 cm de diámetro interno, con tubos de PVC o plástico de 12, 22 o 32 cm de largo. Se aconseja colocar un centímetro de arena filtrante en la superficie y fondo de la columna y empacarse con suelo a una altura no mayor de 10, 20 o 30 cm de acuerdo a la longitud respectiva de la columna. Columnas más largas pueden ser usadas cuando se requiera un volumen mayor de efluente para análisis químicos o cuando el flujo o la solución que se mueve a través del suelo es muy rápida. La longitud mínima de la columna debe ser de 10 cm y se recomienda que la relación diámetro-longitud de la columna sea de 1:3 como mínimo.

Un disco del material de la columna, de tamaño más grande que el cilindro y con un orificio en la parte media se coloca en la parte superior de la columna para introducción de soluciones, válvulas de control o ventilación de aire. Este tipo de columnas son adaptables para "lixiviados" de la *categoría A* y útiles para manejo de condiciones anaerobias y flujos constantes (Fuller y Warrick, 1985b).

5.4.2. Aplicación de la Ley de Darcy

El flujo de agua a través de un medio poroso se describe con la ley de Darcy, que para una línea de corriente se expresa como:

$$q_D = K_h i = -K_h \frac{dH}{dL} \quad (5.1)$$

donde:

- K_h = Coeficiente de permeabilidad o de conductividad hidráulica.
- $dH/dL = i$ = Gradiente hidráulico.
- H = Carga hidráulica.
- L = Longitud.
- q_D = Velocidad de flujo darciano o densidad de flujo (en unidades de volumen por unidad de área y de tiempo)

Esta ley se aplica a flujo laminar y no es válida para flujo turbulento. Un flujo es laminar si las líneas de agua adyacente son paralelas. La turbulencia o laminaridad dependen de la resistencia que el suelo ofrece al flujo, que a su vez depende del tipo de suelo, tamaño y forma de las partículas que lo constituyen, grado de consolidación del suelo (densidad, tamaño y geometría de los poros) y temperatura del agua (viscosidad y tensión superficial) (Iturbe y Silva, 1992).

Un prototipo de experimento de columna, en el cual la ley de Darcy es aplicable, es el que se muestra en la figura 5.2; en donde, una carga constante de fluido (h_2) se coloca en la superficie del suelo empacado dentro de la columna en la posición 2, con salida del fluido por el fondo de la columna (posición 1) a presión atmosférica; en este prototipo la ley de Darcy se aplica de la siguiente forma.

Definiendo el nivel de referencia para el potencial gravitacional en la base de la columna, se tiene:

$$H_1 = 0 \quad (5.2)$$

$$H_2 = h_2 + L \quad (5.3)$$

donde L = longitud de la porción de suelo en la columna.

El gradiente hidráulico es:

$$i = \frac{(h_2 + L)}{L} \quad (5.4)$$

y el flujo de Darcy:

$$q_D = \frac{Q}{A_t} \quad (5.5)$$

Donde:

- Q = Flujo volumétrico.
- A_t = Área de la sección transversal.

La ecuación (5.1) se puede expresar como:

$$K_h = |q_D / i| = \frac{QL}{[A_t(h_2 + L)]} \quad (5.6)$$

despejando el flujo se tiene:

$$Q = \frac{K_h A_t (h_2 + L)}{L} \quad (5.7)$$

A partir de estas dos últimas ecuaciones se puede calcular cualquiera de los parámetros relacionados con las dimensiones de la columna (Lambe y Whitman, 1987).

El análisis anterior se aplica a condiciones de flujo saturado, en el caso de flujo insaturado el agua presenta tensión superficial, entonces el movimiento del fluido ocurre a través de capilares y a lo largo de las superficies en forma líquida o de vapor; lo que provoca que el flujo sea más lento y las trayectorias más tortuosas que en el flujo saturado, de forma que la ley de Darcy para insaturación, a partir de la ecuación (5.1), se expresa de la siguiente manera:

$$q_D = K_f \theta^i \quad (5.3)$$

donde θ es el contenido volumétrico de agua y es menor que la unidad para materiales porosos (Fuller y Warrick, 1985a).

5.4.3. Establecimiento de Necesidades Operativas

Para cumplir con los objetivos de experimentación, se requirió que las columnas cumplieran con las siguientes condiciones de operación:

- Obtención de un volumen mínimo de muestra para análisis del efluente (10 a 20 mL) por lo que, si se muestrea durante una hora al día, las columnas deben proporcionar un efluente mínimo de 240 mL /día.
- De acuerdo a la teoría de que la migración de arsénico es lenta debido a su fuerte adsorción en los suelos arcillosos, se propuso que el seccionamiento del suelo, para su análisis, al final del experimento fuera como máximo de cada 2 cm.
- La longitud del suelo en la columna no debe ser mayor de 25 cm para no tener un exceso de extracciones y análisis.
- Para la correcta utilización de los parámetros y coeficientes de distribución obtenidos en el capítulo de isotermas de adsorción, las columnas deben operar a las mismas condiciones de presión, temperatura y pH del experimento de isotermas.
- Se requirió que el cilindro de la columna fuera de un material transparente, como el acrílico, para medir con facilidad los niveles de agua y suelo utilizados, además se tiene la experiencia de que con este material se evita el flujo preferencial por las paredes de la columna.

5.4.4. Aplicación de los Experimentos de Permeabilidad

De acuerdo a los resultados de permeabilidad obtenidos en este trabajo, mencionados en la sección 10.2.1. del apéndice, se concluyó lo siguiente:

- El manejo práctico y experimental de las columnas con 10 cm de diámetro fue difícil de realizar, por lo que para el experimento de migración se propuso operar con columnas de 15 cm de diámetro.
- En las pruebas de permeabilidad, las columnas con carga de agua de 20 cm y altura de 10 cm de suelo tuvieron una buena operación y generaron una cantidad de efluente suficiente para los análisis, con base en esto, para el presente experimento se propuso trabajar con una altura de suelo de 20 cm para tener más puntos de análisis, con un doblamiento en la carga de agua, es decir, con 40 cm de altura para permanencia de las mismas condiciones de operación. Después, se calcularon las velocidades de flujo y permeabilidades que se tendrían con la operación a dichas dimensiones, obteniéndose resultados adecuados.

- Debido a que la permeabilidad es afectada por el tamaño de las partículas del suelo, se propuso que los suelos empacados en las columnas fueran del mismo tamaño al utilizado en las pruebas de permeabilidad y en el experimento de isotermas de adsorción.

5.4.5. Desarrollo del Diseño de la Columna

Con base en los puntos anteriores, en la figura 5.2 se muestra el diseño de las columnas establecido. Cada columna consistió en un tubo de acrílico empacado con cierta cantidad de suelo y de carga hidráulica de agua, colocada en la superficie de dicho suelo.

En la parte superior de la columna se colocó una tapa de acrílico sellada herméticamente y con dos orificios en su parte media, con sus respectivos tapones, un orificio se utilizó para alimentación y muestreo del influente y el otro para circulación de aire.

En la sección entre la parte superior del suelo y fondo de la carga de agua se colocó una capa de arena para evitar el movimiento ascendente del suelo, la cual fue de una arena totalmente permeable y no afectable al flujo y retención del influente.

En la parte inferior de la columna se colocó una tela permeable tipo malla conectada con un embudo para la dispersión, filtración y colección del efluente.

En la tabla 5.2 se muestran las especificaciones finales de operación y construcción de las columnas.

5.4.6. Montaje de las Columnas

Una vez realizada la construcción de las columnas, se pusieron en operación. Su arranque se realizó como se mencionó en la sección 5.2. En el grupo de figuras 5.3 se muestran fotografías del experimento de columnas realizado (diseño, montaje y operación). Se operaron un total de 12 columnas, consistentes en 6 casos distintos de operación, cada uno en forma duplicada. En la tabla 5.3 se muestran las propiedades principales que caracterizaron a cada par de columnas.

5.5. EFLUENTE

Los efluentes de las columnas, se recolectaron en recipientes de plástico y polietileno, en condiciones ácidas (adición de 2 gotas de HCl conc.) y refrigeración para su conservación y eliminación de posibles precipitaciones (APHA, 1992).

TABLA 5.2
CARACTERÍSTICAS DEL DISEÑO DE LAS COLUMNAS EXPERIMENTALES.

ESPECIFICACIÓN	VALOR		
Tipo de suelo	"Blanco"	"Mezcla Zamora-Ilita"	"Café-Oscuro"
Volumen aproximado de efluente	250 mL/día	35 mL/día	185 mL/día
Permeabilidad con agua	$1.50 \cdot 10^{-5}$ cm/s	$2.22 \cdot 10^{-6}$ cm/s	$3.13 \cdot 10^{-6}$ cm/s
PH	9.20	8	7.80
Solución de arsénico	Solución de arsenato de sodio ($\text{NaHAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) con concentraciones de 2 y 0.1 ppm		
Condiciones de flujo	Saturadas		
Temperatura	23°C		
Presión	Atmosférica		
Material	Acrílico		
Longitud del suelo	L = 20 cm		
Diámetro de la columna	D = 15 cm		
Longitud total de la columna	$H_2 = 67$ cm, dividida en: L = 20 cm, $h_2 = 40$ cm, Arena = 5 cm, Espacio libre = 2 cm		
Espacio entre solución de arsénico y tapa	3 cm		
Espesor del tubo	5 mm		
Longitud de las pestañas de las tapas	3 cm		
Espesor de las tapas	1 cm		
Diámetros de orificios de las tapas	1 y 3 cm		
Tamaño del embudo	10 cm diámetro por 10 cm largo		
Seccionamiento para análisis	1 cm		
Número de columnas	Construidas: 8, Casos simulados: 12		

TABLA 5.3
MONTAJE DE COLUMNAS EXPERIMENTALES, PROPIEDADES CARACTERIZADAS.

NÚMERO DE COLUMNAS	TIPO DE VARIACIÓN	PROPIEDADES CARACTERÍSTICAS
1 y 2	CASO BASE	Suelo "Blanco", $C_0 = 2$ ppm
3 y 4	CASO I Cambio de tipo de suelo.	Suelo "Café Oscuro", $C_0 = 2$ ppm
5 y 6	CASO II Cambio de tipo de suelo.	Suelo "M. Zamora - Ilita", $C_0 = 2$ ppm
7 y 8	CASO III Cambio en la concentración inicial de arsénico en el influente.	Suelo "Blanco", $C_0 = 0.1$ ppm
9 y 10	CASO IV Cambio de tipo de suelo y concentración inicial de arsénico.	Suelo "Café Oscuro", $C_0 = 0.1$ ppm
11 y 12	CASO V Introducción de una solución inerte como trazador para cálculo de la retardación de arsénico.	Suelo "Blanco", $C_0 = 2$ ppm Aplicación, junto con el influente, de una solución de nitrato de sodio a $C_0 = 50$ ppm

5.6. COLECCIÓN Y PROCESAMIENTO DE DATOS

Para predicción del movimiento de un contaminante a través de un suelo o depósito se requieren conocer las características de los tres principales elementos que forman el sistema de estudio que son: suelo, fluidos de transporte (corrientes de residuos, agua, lixiviados, solventes, aceites, ácidos y bases, etc.) y contaminante mismo (metales pesados, solventes, compuestos orgánicos, etc.). La simplicidad y precisión de su medición son esenciales para la aceptabilidad, practicabilidad y universalidad del método de columna-suelo. Aplicando esto, las columnas se operaron durante cierto periodo de tiempo, que duró hasta que todo el influente filtró a través del suelo, de tal forma que durante su operación se realizaron mediciones sobre los correspondientes tres elementos descritas en los puntos que a continuación se desarrollan.

5.6.1. Resultados al Inicio del Experimento

El inicio de éste fue a partir del momento en que se terminaron de montar las columnas y se inició la saturación y arranque de las mismas. En la tabla 5.4 se muestran los datos obtenidos durante este proceso para las diferentes columnas.

5.6.2. Colección de Datos Operativos

En esta parte, realizada durante la operación de las columnas (fase intermedia del experimento), se hizo la medición de 3 propiedades: flujo volumétrico, concentración de arsénico en los efluentes a diferentes tiempos de operación y concentración de nitratos. En la tabla 5.4, se muestran los flujos volumétricos promedio obtenidos durante la filtración del influente por la columna. Los resultados para las otras dos propiedades se describen a continuación.

5.6.2.1. Determinación de la Concentración de Arsénico

A diferentes tiempos de operación se recolectaron muestras de efluentes en cada columna, para ser digeridas y analizadas por absorción atómica para determinación de su contenido de arsénico. De esta manera se obtuvieron datos de tiempo de operación o migración (t) contra concentración de arsénico. En el grupo de tablas 5A del final del capítulo se muestran los resultados obtenidos, expresados en forma de concentración relativa:

$$\frac{\text{Concentración de arsénico en el efluente}}{\text{Concentración de arsénico en el influente}} = \frac{C}{C_0}$$

Además de los datos anteriores, en las tablas 5A se muestran los valores estadísticos de límite de confianza (LC), desviación estándar (D) y porcentaje de desviación estándar relativa (% RSD) asociados con la determinación experimental de cada muestra. En la sección 10.1.2. del apéndice se describe la técnica de análisis aplicada a dichas muestras y en la tabla 5.4 se muestran las condiciones principales de operación presentadas en cada columna durante el transcurso del experimento.

Con los datos de las tablas anteriores se desarrollaron las *curvas de efluentes experimentales*, las cuales consistieron en la graficación de las concentraciones relativas a diferentes tiempos de migración del contaminante (t). Dichas curvas son mostradas en las gráficas 6.7 a 6.12 del capítulo siguiente junto con las curvas simuladas por el modelo de migración propuesto, explicado en el mismo capítulo. En las gráficas experimentales se aprecian los siguientes aspectos:

- La concentración de arsénico en los efluentes ascendió hasta un máximo y luego descendió debido a la retención del arsénico en el suelo.
- Los puntos máximos alcanzaron diferentes valores de concentración, habiendo picos más altos en las columnas de $C_0 = 2 \text{ ppm}$ que en las de $C_0 = 0.1 \text{ ppm}$ debido a que en las primeras hay mayor cantidad de arsénico para transportarse.
- Estos puntos máximos junto con las concentraciones de valor más grandes se obtienen durante las primeras horas de operación de las columnas (una rápida ascendencia y muy larga descendencia) por lo que existe una retención rápida del arsénico en los suelos.
- En el caso de las columnas de $C_0 = 2 \text{ ppm}$ la concentración de los efluentes varió del orden de 0.3 al 5 % de la concentración inicial agregada, habiendo una retención de arsénico del 95% y para el caso de las de $C_0 = 0.1 \text{ ppm}$, la concentración varió en el orden de 5 a 15%, con retención del 85 al 90%.

5.6.2.2. Determinación de la Concentración de Nitratos

En el grupo de tablas 5B del final del capítulo se muestran los resultados de la variación de la concentración de nitratos en los efluentes de las columnas 11 y 12, las cuales tuvieron la característica de contener en el influente una solución de 50 ppm NaNO_3 , sustancia no adsorbente en los suelos, con el propósito de medir el grado de retardación del arsénico.

Estos resultados se muestran en la gráfica 5.1, en donde se aprecia que la concentración relativa de nitratos varía de 0.4 a 1, teniendo en este último punto que $C=C_0$, lo que implica que el factor de retardación es igual a 1 y no hay adsorción. Comparando la gráfica 6.12 del capítulo siguiente (concentración de arsénico en los efluentes de las columnas 11 y 12) con la gráfica 5.1 (variación de concentración de nitratos) se observa que la relación C/C_0 máxima para el caso del arsénico es de 0.040, por lo que la retardación de arsénico es 96% menor que la de nitratos. A pesar de la diferencia de valores de retardación, se observa que la forma de las curvas experimentales obtenidas en ambos casos presentan el mismo tipo de comportamiento.

La determinación experimental de la concentración de nitratos se realizó por el método espectrométrico de ultravioleta selectivo propuesto en la referencia APHA (1992), que consiste básicamente en tomar una cantidad de muestra con nitrato y adicionarle cierto volumen de HCl, para luego ser leída en el equipo a una longitud de onda de 220 y 275 nm.

5.6.3. Seccionamiento de la Columna y Análisis del Contaminante

Al final del experimento (cuando toda la solución del influente filtró por el suelo), se realizó el seccionamiento del suelo y análisis del contenido de arsénico en cada sección, con el propósito de obtener los perfiles de variación de la concentración de arsénico en función de la profundidad del suelo. A continuación se describe el procedimiento realizado.

5.6.3.1. Obtención de los Perfiles de Profundidad

Al final del experimento, cada columna fue desmontada quitando el embudo de la parte inferior y el tubo de acrílico que cubre al suelo, quedando sólo el suelo saturado en forma de torre, el cual se seccionó en niveles de 1 centímetro de profundidad, tomando en cada nivel una porción de suelo para análisis de concentración de arsénico y otra para la determinación de propiedades físicas del suelo.

Las porciones destinadas al análisis de concentración de arsénico fueron pesadas en forma húmeda y luego secadas en la estufa por 24 horas, volviéndose a pesar secas para la determinación de su contenido de humedad; una vez secas, las muestras fueron digeridas y analizadas por absorción atómica tal como se explica en la sección 10.1.2. del apéndice, determinando la concentración total de arsénico contenida en cada muestra.

Por la procedencia de los suelos era probable que su constitución original contuviera arsénico, por lo que previamente se analizó cada uno de ellos, determinándose la concentración de origen del elemento. Las muestras analizadas tuvieron el mismo tamaño y condiciones experimentales que el lote de suelos utilizado en los experimentos de columnas. Los resultados fueron los siguientes:

<u>Suelo</u>	<u>Concentración de Arsénico Original (C_{or})</u>		
	Valor Promedio \pm LC	D	% RSD
"Café Oscuro":	4.29 \pm 0.70	0.564	13.16
"M. Zamora -Iilita":	0.64 \pm 0.24	0.078	12.11
"Blanco":	14.36 \pm 1.10	0.889	6.19

Donde:

LC	=	Límite de confianza.
D	=	Desviación estándar.
% RSD	=	% Desviación estándar relativa.

Volviendo al tema de las muestras seccionadas y de acuerdo a Sposito (1989) la concentración total de arsénico determinada, la cual denominaremos N_i , es la llamada concentración del soluto en la suspensión o todo de suelo, equivalente a la siguiente ecuación:

$$N_i = C_{or} + S + C \quad (5.9)$$

- N_i = Concentración total de arsénico.
 C_{or} = Concentración original de arsénico en el suelo.
 S = Concentración de arsénico adsorbido, proveniente del influente que filtró a través del suelo.
 C = Concentración de arsénico en la solución del suelo.

A partir del valor de N_i determinado experimentalmente se calcularon las concentraciones de arsénico retenidas (S) y en solución (C) correspondientes a cada nivel de profundidad seccionado. El procedimiento seguido se describe a continuación.

1. Balances de masa:

Primero se realizaron los balances de masa entre la cantidad de arsénico a la entrada y a la salida de la columna, para obtención de la cantidad total de arsénico retenido.

Balance de masa de arsénico (soluto):

$$\text{Arsénico de entrada (mg)} = \text{Arsénico de salida (mg)} + \text{Arsénico retenido (mg)} \quad (5.13)$$

Balance de masa del agua (solvente):

$$\text{Agua entrada (mg)} = \text{Agua salida (mg)} \quad (5.14)$$

(Se considera nula adsorción de agua debido a que el suelo estaba saturado)

A continuación se muestra como se realizó el cálculo de cada uno de estos términos.

a) Arsénico de entrada (mg):

Columnas 1, 2, 3, 4, 5, 6, 11 y 12: se agregó un influente de 7 litros de solución de arsénico de concentración inicial $C_o = 2 \text{ ppm}$, por lo tanto, la cantidad de arsénico agregada al inicio fue: $2 \cdot 7 = 14 \text{ mg de As}$.

Columnas 7, 8, 9 y 10: se agregó 7 litros de solución de arsénico de $C_o = 0.1 \text{ ppm}$, siendo cantidad de arsénico al inicio de: $0.1 \cdot 7 = 0.7 \text{ mg As}$.

b) Arsénico de salida (mg):

Para cada columna se multiplicó la concentración del efluente de cada tiempo por el volumen de solución recolectado durante ese tiempo, obteniéndose la cantidad de arsénico (mg) contenida en cada uno de estos volúmenes, sumándose esta serie de valores para obtener los miligramos totales de arsénico de salida en el efluente durante toda la operación de la columna.

c) Arsénico retenido (mg):

En este caso, al valor de N_i determinado en cada nivel de profundidad se le restó la concentración de arsénico de origen del suelo (C_{0i}), obteniéndose, la cantidad de arsénico retenido en cada nivel de profundidad; después éste resultado se multiplicó por el espesor de suelo de cada nivel, dando como resultado los miligramos de arsénico retenidos en dicho espesor y finalmente estos valores se sumaron para obtención de los miligramos totales de arsénico retenido en todo el suelo de la columna. Finalmente se sumaron los dos últimos resultados (inciso b y c) debiendo el total ser igual a los miligramos de arsénico de entrada determinados en el primer inciso.

d) Agua de entrada (mg):

Para todas las columnas fue de 7 litros = 7000mL.

e) Agua de salida (mg):

Se sumaron los volúmenes de efluentes recolectados en cada tiempo de medición, debiendo dar el resultado un total de 7 litros al final de la operación de cada columna.

En la tabla 5.4 se muestran los resultados de dichos balances tanto para el arsénico (solute) como para el agua (solvente) agregados al inicio del experimento, en esta tabla se aprecia que la cantidad total de agua recolectada al final del experimento no fue igual a la cantidad agregada al inicio del experimento, lo cual puede deberse a que los suelos no estaban a su 100% de saturación, sino que existieron espacios vacíos, por lo que en realidad la operación se realizó con suelos a una saturación de alrededor del 95%.

2. Cálculo de arsénico retenido (S):

A cada valor de N_i se le restó el valor de la concentración de arsénico original contenida en cada uno de los suelos, tal como se describe en el inciso c) del punto anterior.

3. Cálculo de la concentración de arsénico en solución (C):

Al valor de *arsénico de entrada* se le restó el valor de *arsénico retenido* del primer nivel de profundidad (calculado en el inciso b) dando como resultado los miligramos de arsénico que quedaron en la solución del suelo de este primer nivel. A éste resultado se le restó el valor de *arsénico retenido* en el siguiente nivel de profundidad (nivel 2), obteniéndose los miligramos de arsénico existentes en solución después del 2º nivel y así sucesivamente se fue realizando la resta hasta llegar al final de la columna. Después, los resultados de cada una de las restas, que son el arsénico que quedó en la solución del suelo en los distintos niveles de profundidad, se dividieron entre el valor de 7 litros de solución de arsénico que filtró a través de toda la columna; obteniéndose así, la concentración en solución de arsénico (mg/L) presente en cada centímetro de profundidad de suelo seccionado.

En el grupo de tablas 5C del final del capítulo se muestran, para cada columna, los resultados de las concentraciones calculadas con el procedimiento anterior como son concentración total (N_i), concentración adsorbida (S) y concentración en solución (C) de arsénico en el suelo. También en dichas tablas se reportan las propiedades estadísticas de (LC), (D) y (% RSD) asociadas a la determinación experimental del valor de concentración N_i .

Con los datos de las tablas 5C se construyeron los *perfiles de profundidad experimentales*, realizándose gráficas de profundidad del suelo (X) contra concentración en solución (C), mostradas en las gráficas 6.1 a 6.6 del capítulo 6, junto con las simuladas por el modelo propuesto.

En las gráficas se observa que el comportamiento de las curvas fue diferente entre las dos concentraciones iniciales manejadas, para las columnas con $C_o = 2 \text{ ppm}$, las curvas presentadas tuvieron un comportamiento exponencial adsorbiéndose la mayoría del arsénico en las primeras capas del suelo, en las otras ($C_o = 0.1 \text{ ppm}$), el comportamiento fue en forma ondulada ocurriendo la máxima adsorción de arsénico en profundidades intermedias del suelo.

Comparando las gráficas de efluentes y profundidad de cada suelo, se encontró que a una $C_o = 2 \text{ ppm}$ el suelo que más retuvo fue el "Blanco", en segundo lugar el "Café Oscuro" y por último "Mezcla Zamora-Ilita", siendo las diferencias de retención no muy grandes. En el caso de $C_o = 0.1 \text{ ppm}$, el suelo "Café Oscuro" adsorbió más que el "Blanco".

5.6.3.2. Determinación de Propiedades del Suelo

Como se mencionó anteriormente, en el seccionamiento del suelo se tomó una porción de éste en cada nivel de profundidad para determinación de sus propiedades físicas, necesarias para incluirse en el modelo de transporte de contaminantes desarrollado en el siguiente capítulo.

Las propiedades determinadas fueron: contenido de humedad, contenido volumétrico de agua, velocidad de la solución, porosidad y grado de saturación. El procedimiento experimental llevado a cabo fue el siguiente (Iturbe y Silva, 1992):

- o Se secó y pesó un recipiente vacío de volumen definido, se utilizó uno para cada seccionamiento. Obteniendo con esto el dato de W_c (masa del recipiente).
- o Se llenó completamente el volumen del recipiente con el suelo seccionado y se volvió a pesar obteniéndose el dato de W_c+W+W_w donde: W = masa del suelo y W_w = masa del agua.
- o El recipiente se colocó en la estufa durante 24 h a 104°C y se volvió a pesar, obteniéndose el dato de W_c+W .
- o Con la información anterior, se realizaron los siguientes cálculos:

- Masa de agua total contenida en el suelo:	$W_w = (W_c+W+W_w) - (W_c+W)$
- Masa total del suelo en el recipiente:	$W = (W_c+W) - W_c$
- Volumen total (V_T) del recipiente:	$V_T = \pi r^2 L$
- Volumen de agua:	$V_w = W_w/\rho_w$, con ρ_w = densidad del agua
- Volumen del suelo:	$V_s = W/\rho$, donde ρ = densidad del suelo
- Volumen de vacíos:	$V_v = V_T - V_s$
- Porcentaje de humedad:	$(W_w/W) * 100$.
- Contenido volumétrico de agua:	$\theta = V_w/V_T$.
- Porosidad:	$p = V_v/V_T$.
- Grado de saturación:	$G = V_w/V_v$.

- Velocidad de flujo:

$$q = Q/A_1, \text{ con } A_1 = \text{área total de la sección transversal de la columna}$$

- Velocidad de agua de poro:

$$v = q/\theta.$$

En la tabla 5.4 se muestran los resultados de estas propiedades junto con los principales datos de la operación de las columnas. En el siguiente capítulo se realiza la correlación matemática entre los resultados experimentales reportados este capítulo y los datos teóricos proporcionados por un modelo matemático de transporte de solutos en suelos, para apreciar la validez del experimento y obtener una mejor interpretación del comportamiento físico de los resultados experimentales.

RESULTADOS DE LAS PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS OPERATIVAS QUE PRESENTARON LAS COLUMNAS EN SU EXPERIMENTACIÓN.

CONDICIONES DE OPERACIÓN	NÚMERO DE COLUMNA					
	1	2	3	4	5	6
Ts (Días)	6	6	8	8	25	25
Qs (mL/h)	26.80	28.30	20.25	17.71	1.40	1.76
K _{H2O} (cm/h)	7.58*10 ⁻²	8.01*10 ⁻²	6.56*10 ⁻²	5.01*10 ⁻²	3.96*10 ⁻³	4.98*10 ⁻³
W (kg)	5.660	5.660	4.740	4.740	4.200	4.200
C _o (mg/L)	2	2	2	2	2	2
C _f (mg/L)	1.58*10 ⁻²	2.92*10 ⁻²	1.81*10 ⁻²	9.74*10 ⁻³	1.17*10 ⁻²	1.75*10 ⁻²
T _i (Días)	11.97	11.97	18.87	36.16	231.92	224.98
K _{As} (cm/h)	8.29*10 ⁻²	7.68*10 ⁻²	8.12*10 ⁻²	4.86*10 ⁻²	5.07*10 ⁻³	4.353*10 ⁻³
Q (mL/h)	25.23	24.31	17.22	10.04	1.24	1.31
q (cm/h)	1.43*10 ⁻¹	1.37*10 ⁻¹	9.74*10 ⁻²	5.68*10 ⁻²	7*10 ⁻³	7.44*10 ⁻³
v (cm/h)	3.73*10 ⁻¹	3.69*10 ⁻¹	2.24*10 ⁻¹	1.33*10 ⁻¹	1.25*10 ⁻²	1.36*10 ⁻²
As salida (mg)	0.2062	0.2775	0.2122	0.1785	0.2877	0.2311
As retenido (mg)	13.93	13.89	13.85	13.91	13.85	13.67
*As entrada (mg)	14	14	14	14	14	14
Teórico	14.14	14.17	14.06	14.09	14.14	13.91
Experimental	6957	6948	6948	6965	6884	6722
Vsalida (mL)						
Propiedades del suelo:						
% h	23.68	23.49	33.55	32.21	40.29	41.84
θ	0.3766	0.3722	0.4346	0.4249	0.5890	0.5450
p	0.3825	0.3855	0.4987	0.4897	0.6587	0.6748

*El valor teórico se refiere al calculado en inciso a) de los balances de masa y el experimental se refiere al calculado con la ecuación 5.13, sumando los resultados de la 1ª y 2ª columnas de dicha tabla.

CONTINUACIÓN TABLA 5.4

CONDICIONES DE OPERACIÓN	NÚMERO DE COLUMNA					
	7	8	9	10	11	12
Ts (Días)	10	10	14	14	10	10
Qs (mL/h)	8.08	8.26	10.25	11.09	7.30	9.26
K _{H2O} (cm/h)	2.54*10 ⁻²	2.60*10 ⁻²	3.22*10 ⁻²	3.48*10 ⁻²	2.30*10 ⁻²	2.91*10 ⁻²
W (kg)	5.660	5.660	4.740	4.740	5.660	5.660
C ₀ (mg/L)	0.1	0.1	0.1	0.1	2	2
C _f (mg/L)	7.41*10 ⁻³	5.71*10 ⁻³	3.95*10 ⁻³	3.60*10 ⁻³	3.02*10 ⁻²	2.20*10 ⁻²
T ₁ (Días)	32.05	29.92	63.04	56.81	41.63	25.76
K _{As} (cm/h)	3.48*10 ⁻²	3.26*10 ⁻²	1.99*10 ⁻²	2.34*10 ⁻²	2.39*10 ⁻²	4.63*10 ⁻²
Q (mL/h)	8.56	9.29	4.20	5.01	7.13	9.87
q (cm/h)	4.84*10 ⁻²	5.25*10 ⁻²	2.37*10 ⁻²	2.83*10 ⁻²	4.03*10 ⁻²	5.58*10 ⁻²
v (cm/h)	1.28*10 ⁻¹	1.33*10 ⁻¹	5.76*10 ⁻²	6.24*10 ⁻²	1.02*10 ⁻¹	1.35*10 ⁻¹
AS salida (mg)	0.0577	0.0573	0.0708	0.0662	0.2887	0.2960
AS retenido (mg)	0.66	0.65	0.66	0.67	13.93	13.92
*AS entrada (mg)						
Teórico	0.7	0.7	0.7	0.7	14	14
Experimental	0.71	0.71	0.73	0.73	14.22	14.20
V salida (mL)	6983	6965	6985	6980	7010	6975
Propiedades del suelo:						
% h	23.50	24.45	27.77	32.60	23.76	24.48
θ	0.3766	0.3724	0.4121	0.4532	0.3960	0.4144
p	0.3784	0.3952	0.4253	0.4587	0.3530	0.3415

Donde:

Ts = Tiempo de saturación.

Qs = Flujo volumétrico en estado estacionario.

K_{H2O} = Permeabilidad en agua.

W = masa del suelo.

C₀ = Concentración de la solución inicial de arsénico.

C_f = Concentración final de arsénico (efluente).

q = Velocidad de flujo (Q/A_t).

v = Velocidad de agua de poro (q/θ).

T₁ = Tiempo total de operación.

A_t = Área transversal total de la columna.

K_{As} = Permeabilidad de la solución de arsénico.

% h = Porcentaje de humedad.

Q = Flujo volumétrico promedio.

p = Porosidad.

θ = Contenido volumétrico de agua.

V = Volumen de solución filtrada.

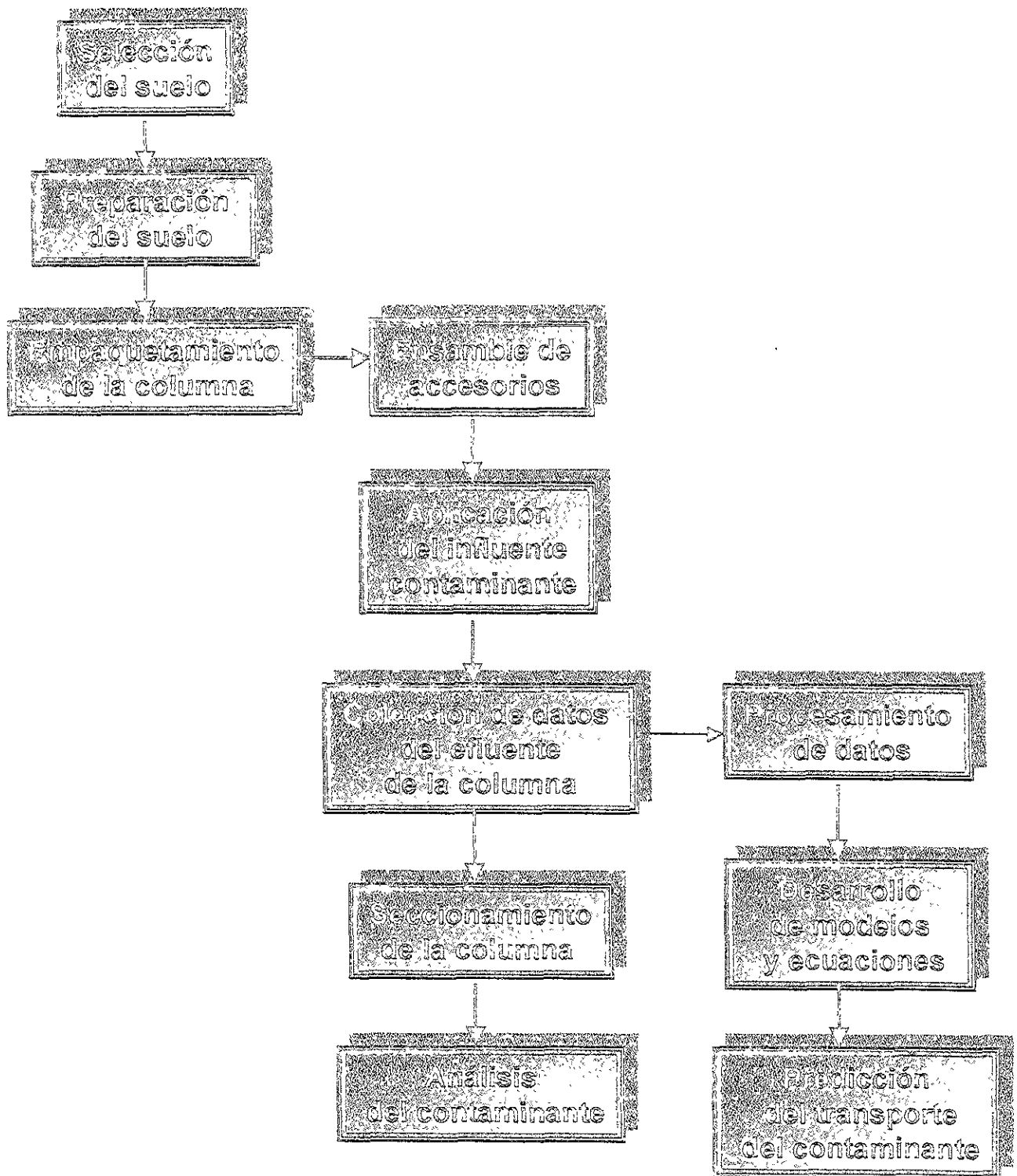


Figura 5.1. Diagrama de flujo del procedimiento para el estudio del transporte de un contaminante a través de un suelo por el método de columna.

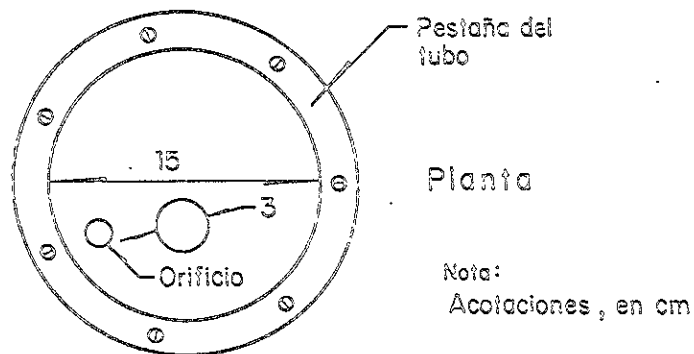
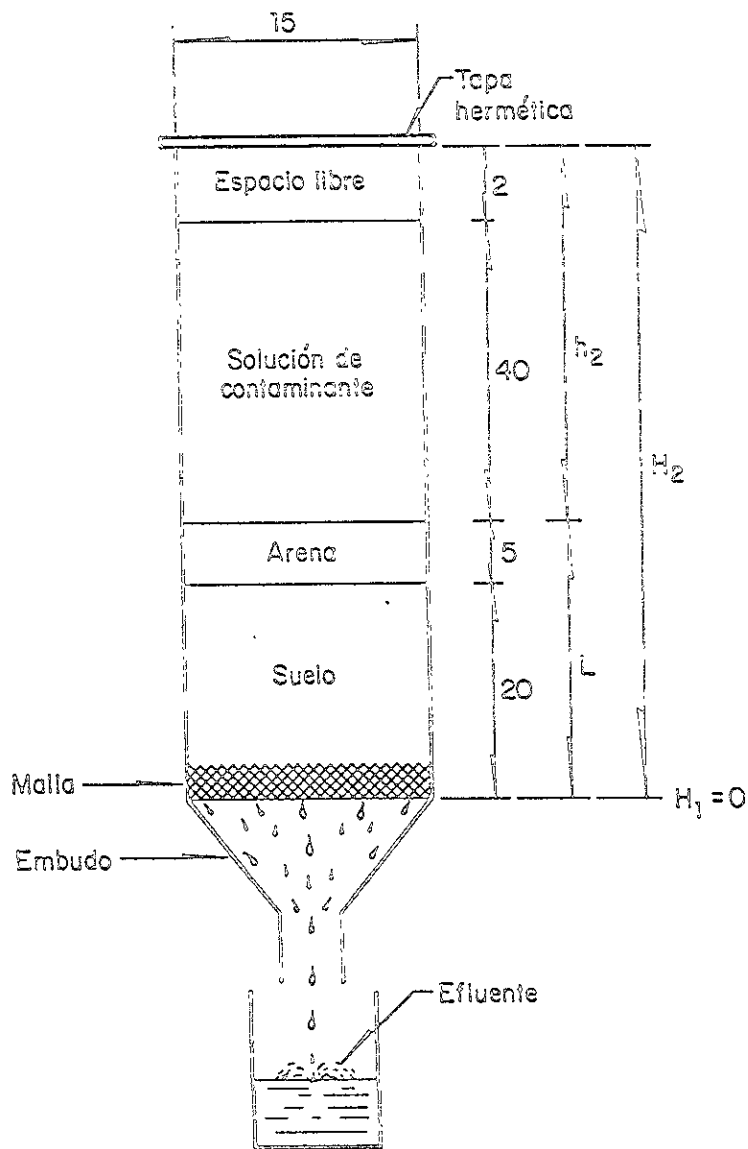


Figura 5.2. Prototipo de laboratorio de la columna empacada con suelo para el estudio del transporte de arsénico.

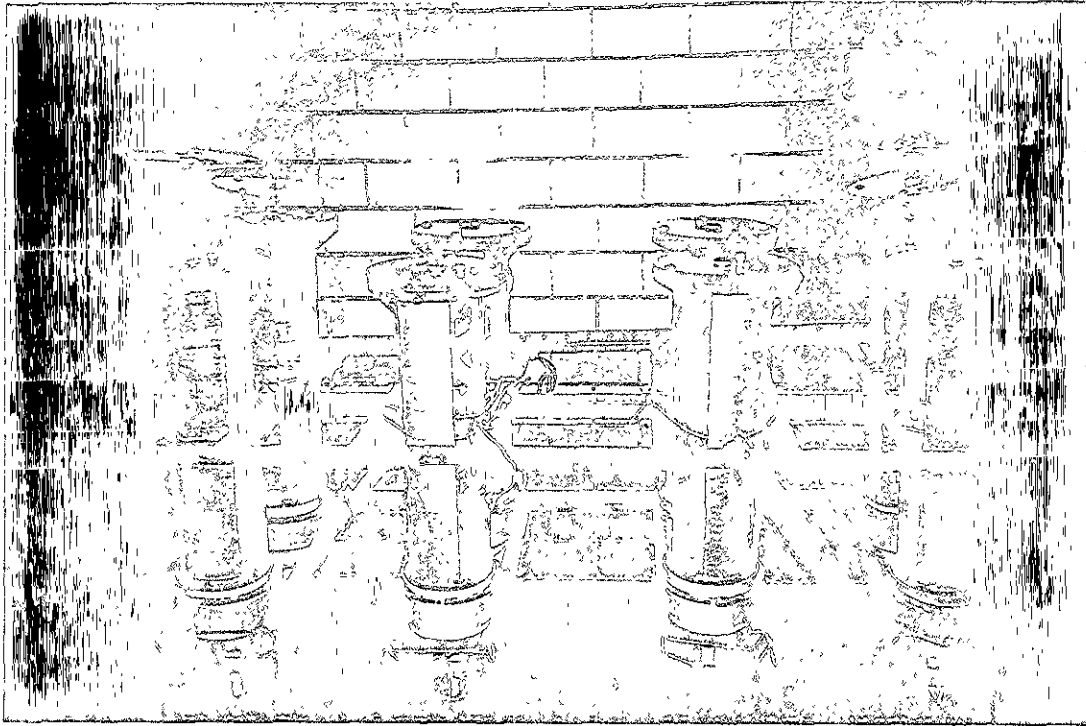


Figura 5.3a. Panorama general del montaje y operación de las columnas (vista frontal).



Figura 5.3b. Niveles de suelo, arena y solución de arsénico (vista lateral).

Figuras 5.3. Fotografías del experimento de columnas realizado para el estudio de la migración de soluciones de arsénico a través de suelos.

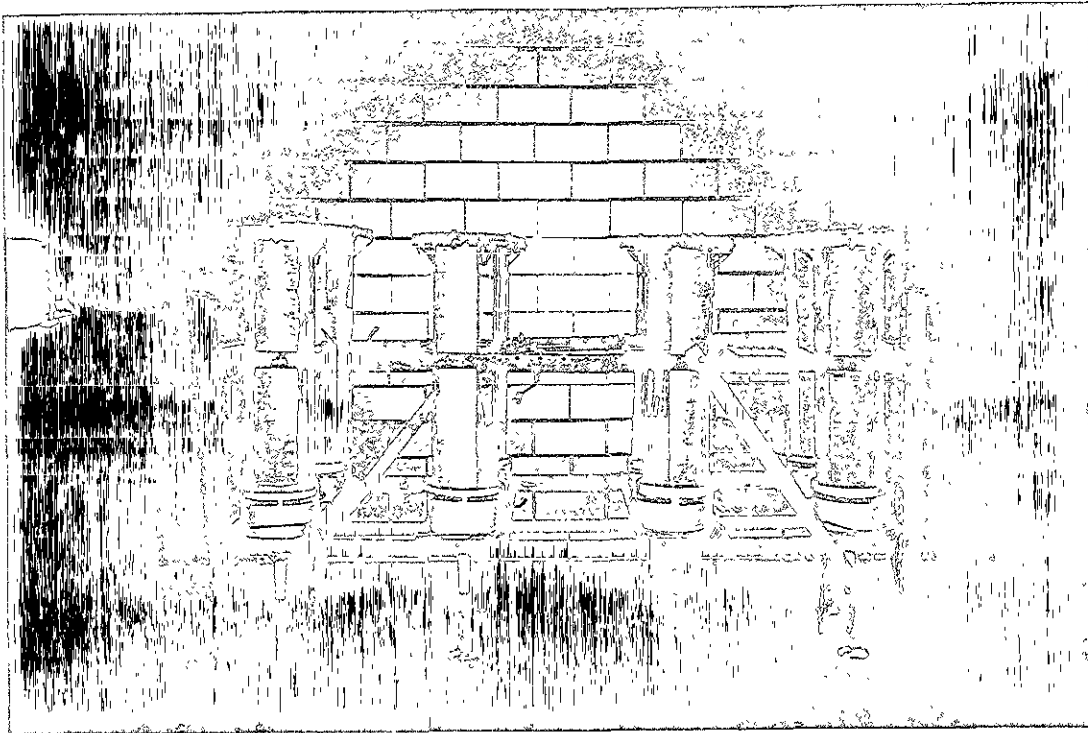


Figura 5.3c. Sistema de embudos y colección de efluentes (vista inferior).



Figura 5.3d. Diseño de la tapa hermética (vista superior).

Figuras 5.3. Fotografías del experimento de columnas realizado para el estudio de la migración de soluciones de arsénico a través de suelos.

GRUPO DE TABLAS 5A
RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA CONCENTRACIÓN DE ARSÉNICO EN LOS EFLUENTES
DE CADA COLUMNA A DIFERENTES TIEMPOS DE OPERACIÓN.

TABLA 5A.1. EFLUENTES COLUMNA 1. CASO BASE

t (DÍAS)	C/Co	LC	D	% RSD
0.10	1.80E-03	1.28E-03	4.62E-04	28.85
0.94	5.30E-03	2.94E-03	1.06E-03	19.96
1.59	1.05E-02	3.31E-03	1.19E-03	11.37
1.98	1.78E-02	6.02E-03	2.17E-03	12.18
2.57	2.71E-02	7.35E-03	2.65E-03	9.77
2.91	2.79E-02	7.82E-03	2.82E-03	10.09
3.56	2.57E-02	6.12E-03	2.21E-03	8.58
3.80	2.53E-02	3.84E-03	1.38E-03	5.47
3.88	2.07E-02	3.84E-03	1.38E-03	6.98
4.71	2.14E-02	2.98E-03	1.07E-03	5.01
5.03	2.08E-02	3.97E-03	1.43E-03	6.88
5.50	2.02E-02	3.31E-03	1.19E-03	5.91
5.87	1.65E-02	3.73E-03	1.34E-03	8.14
6.51	1.48E-02	3.06E-03	1.10E-03	7.44
7.01	1.22E-02	3.98E-03	1.43E-03	11.74
7.73	1.25E-02	4.77E-03	1.72E-03	13.98
8.00	1.09E-02	4.77E-03	1.72E-03	15.77
8.58	1.08E-02	3.14E-03	1.13E-03	10.47
8.77	9.70E-03	2.82E-03	1.02E-03	10.48
9.04	7.20E-03	2.61E-03	9.41E-04	13.07
9.58	7.60E-03	2.92E-03	1.05E-03	13.31
9.83	6.10E-03	2.62E-03	9.44E-04	15.48
10.07	6.80E-03	2.86E-03	1.03E-03	15.17
10.87	9.50E-03	2.64E-03	9.52E-04	10.02
11.60	6.70E-03	2.65E-03	9.56E-04	10.95
11.81	7.90E-03	2.74E-03	9.86E-04	12.49

TABLA 5A.2. EFLUENTES COLUMNA 2. CASO BASE.

t (DÍAS)	C/Co	LC	D	% RSD
0.10	3.40E-03	2.47E-03	8.88E-04	26.13
0.94	5.80E-03	3.29E-03	1.18E-03	20.41
1.59	8.30E-03	3.54E-03	1.27E-03	15.35
1.98	1.09E-02	5.06E-03	1.82E-03	16.72
2.57	1.11E-02	5.30E-03	1.91E-03	17.22
2.74	1.26E-02	6.09E-03	2.19E-03	17.15
2.91	1.34E-02	6.09E-03	2.19E-03	16.38
3.56	1.49E-02	4.87E-03	1.75E-03	11.77
3.80	1.61E-02	3.97E-03	1.43E-03	8.89
3.88	1.62E-02	3.73E-03	1.34E-03	6.98
4.71	3.16E-02	4.58E-03	1.65E-03	5.23
5.03	3.33E-02	3.32E-03	1.19E-03	3.52
5.87	3.89E-02	3.40E-03	1.23E-03	3.86
6.51	3.64E-02	3.05E-03	1.10E-03	3.02
7.01	2.92E-02	4.11E-03	1.48E-03	5.07
7.73	2.81E-02	3.31E-03	1.19E-03	4.57
8.00	2.21E-02	3.31E-03	1.19E-03	5.40
9.04	2.29E-02	3.22E-03	1.16E-03	5.07
9.58	2.20E-02	3.10E-03	1.12E-03	5.07
10.07	2.28E-02	2.93E-03	1.08E-03	4.63
10.87	1.69E-02	2.97E-03	1.07E-03	6.34
11.80	1.72E-02	2.93E-03	1.08E-03	6.14
11.81	1.46E-02	3.08E-03	1.10E-03	7.54

TABLA 5A.3. EFLUENTES COLUMNA 3. CASO II.

t (Días)	C/Co	LC	D	% RSD
0.06	3.318E-03	1.66E-03	5.97E-04	17.98
0.61	9.925E-03	3.97E-03	1.43E-03	14.39
0.91	1.526E-02	3.53E-03	1.27E-03	8.34
1.56	1.976E-02	6.15E-03	2.21E-03	11.21
1.72	1.252E-02	6.28E-03	2.26E-03	18.07
1.95	1.146E-02	6.39E-03	2.39E-03	20.09
2.53	2.534E-02	6.63E-03	2.39E-03	9.42
2.70	1.297E-02	6.62E-03	2.38E-03	18.37
2.88	1.237E-02	5.78E-03	2.09E-03	16.83
3.02	1.554E-02	7.76E-03	2.80E-03	18.00
3.53	1.252E-02	4.35E-03	1.57E-03	12.53
3.78	1.118E-02	3.03E-03	1.10E-03	9.88
3.95	1.614E-02	3.38E-03	1.21E-03	7.50
4.68	1.594E-02	2.97E-03	1.07E-03	6.76
4.99	1.523E-02	2.89E-03	1.04E-03	6.84
5.47	1.538E-02	2.69E-03	1.04E-03	6.77
5.84	1.116E-02	4.01E-03	1.44E-03	12.93
6.47	1.644E-02	3.59E-03	1.29E-03	7.87
6.98	1.373E-02	2.89E-03	1.04E-03	7.59
7.69	1.041E-02	2.89E-03	1.04E-03	10.01
7.96	1.403E-02	2.89E-03	1.04E-03	7.43
8.73	1.041E-02	3.32E-03	1.19E-03	11.48
9.01	1.282E-02	1.70E-03	6.11E-04	4.76
9.80	1.418E-02	1.79E-03	6.44E-04	4.53
10.83	1.116E-02	1.53E-03	5.51E-04	4.93
11.78	8.446E-03	1.57E-03	5.64E-04	6.63
12.49	1.041E-02	1.65E-03	5.94E-04	5.71
13.49	1.252E-02	1.98E-03	7.13E-04	5.70
13.95	1.207E-02	1.34E-03	4.81E-04	3.99
15.52	1.192E-02	1.39E-03	5.00E-04	4.19
15.95	1.056E-02	2.26E-03	8.13E-04	7.70
17.52	1.116E-02	1.35E-03	4.66E-04	4.35
18.86	9.050E-03	1.48E-03	5.32E-04	5.85

TABLA 5A.4. EFLUENTES COLUMNA 4. CASO II.

t (Días)	C/Co	LC	D	% RSD
0.06	4.374E-03	1.22E-03	4.40E-04	10.05
0.61	9.456E-03	3.74E-03	1.35E-03	14.24
0.91	6.020E-03	4.49E-03	1.57E-03	16.16
1.72	2.212E-02	4.97E-03	1.62E-03	7.31
2.53	1.980E-02	7.65E-03	2.76E-03	13.92
2.88	1.026E-02	5.18E-03	1.86E-03	18.18
3.02	9.050E-03	3.99E-03	1.44E-03	16.87
3.61	7.240E-03	4.10E-03	1.48E-03	20.42
3.76	8.446E-03	3.95E-03	1.42E-03	16.83
4.67	8.748E-03	2.89E-03	1.04E-03	11.91
4.99	1.011E-02	3.59E-03	1.29E-03	12.81
5.47	1.066E-02	3.72E-03	1.34E-03	12.70
5.84	2.031E-02	3.31E-03	1.19E-03	5.87
6.47	1.131E-02	2.44E-03	8.78E-04	7.76
6.98	8.597E-03	3.26E-03	1.17E-03	13.65
7.69	7.089E-03	4.01E-03	1.44E-03	20.38
7.96	1.178E-02	4.42E-03	1.59E-03	13.53
8.53	1.207E-02	2.98E-03	1.07E-03	8.90
9.01	8.145E-03	2.22E-03	7.99E-04	9.81
9.80	1.041E-02	1.35E-03	4.86E-04	4.68
10.03	1.148E-02	2.25E-03	8.11E-04	7.08
10.83	1.348E-02	1.98E-03	7.15E-04	5.30
11.78	1.152E-02	1.94E-03	7.00E-04	6.07
12.49	1.344E-02	1.32E-03	4.77E-04	3.55
13.49	1.278E-02	1.33E-03	4.80E-04	3.75
13.98	1.306E-02	1.75E-03	6.29E-04	4.81
15.52	9.702E-03	1.68E-03	6.06E-04	6.25
15.95	1.229E-02	2.42E-03	8.72E-04	7.09
17.52	1.036E-02	1.35E-03	4.87E-04	4.69
19.00	7.719E-03	1.97E-03	7.09E-04	9.18
19.84	7.541E-03	1.30E-03	4.68E-04	6.20
20.82	7.254E-03	1.58E-03	5.70E-04	7.86
22.53	7.266E-03	1.58E-03	5.70E-04	7.85
22.90	6.875E-03	1.40E-03	5.05E-04	7.35
22.90	7.089E-03	1.40E-03	5.04E-04	7.11
22.90	7.391E-03	1.68E-03	6.77E-04	9.16
25.98	5.331E-03	1.80E-03	6.50E-04	12.20
27.68	4.813E-03	1.40E-03	5.05E-04	10.50
27.98	3.248E-03	1.31E-03	4.72E-04	14.53
28.59	4.035E-03	1.30E-03	4.68E-04	11.59
29.58	3.248E-03	1.31E-03	4.72E-04	14.53
31.52	4.624E-03	1.29E-03	4.63E-04	10.01
32.84	3.248E-03	1.31E-03	4.72E-04	14.53
33.57	3.583E-03	1.45E-03	5.22E-04	14.57
34.67	3.838E-03	1.20E-03	4.69E-04	12.22
35.87	4.672E-03	2.00E-03	7.19E-04	14.77

GRUPO DE TABLAS 5A
RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA CONCENTRACIÓN DE ARSÉNICO EN LOS EFLUENTES
DE CADA COLUMNA A DIFERENTES TIEMPOS DE OPERACIÓN.

TABLA 5A.6. EFLUENTES COLUMNA 6. CASO III.

t (DÍAS)	C/Co	LC	D	% RSD
0.13	4.730E-03	3.09E-03	1.11E-03	23.60
0.36	1.034E-02	6.87E-03	2.40E-03	23.24
2.10	9.104E-03	3.26E-03	1.17E-03	12.61
3.82	8.462E-03	2.59E-03	9.32E-04	11.02
5.85	3.225E-02	7.04E-03	2.54E-03	7.97
7.85	3.440E-02	1.80E-03	6.49E-04	1.89
10.20	1.916E-02	1.93E-03	6.94E-04	3.62
12.90	3.811E-02	2.25E-03	8.11E-04	2.25
14.13	1.735E-02	2.94E-03	1.06E-03	6.10
16.20	1.523E-02	2.62E-03	9.44E-04	6.20
17.59	1.403E-02	2.99E-03	1.05E-03	7.89
20.87	1.735E-02	2.94E-03	1.05E-03	6.10
22.97	1.735E-02	2.94E-03	1.06E-03	6.10
39.01	2.835E-02	5.89E-03	2.11E-03	7.48
42.86	2.293E-02	3.45E-03	1.24E-03	5.41
44.02	1.885E-02	6.11E-03	2.20E-03	11.87
45.00	1.719E-02	4.89E-03	1.76E-03	10.25
47.02	1.689E-02	2.99E-03	1.08E-03	6.37
49.80	2.088E-02	6.28E-03	2.28E-03	10.95
57.00	2.036E-02	8.13E-03	2.93E-03	14.39
58.15	3.528E-02	8.59E-03	3.37E-03	6.75
63.02	3.401E-02	3.40E-03	1.22E-03	3.80
68.06	2.006E-02	3.70E-03	1.33E-03	6.85
70.07	1.765E-02	2.94E-03	1.09E-03	5.89
71.03	1.448E-02	3.62E-03	1.30E-03	9.01
72.30	1.357E-02	3.70E-03	1.33E-03	9.81
78.01	1.589E-02	3.13E-03	1.13E-03	7.19
77.26	2.685E-02	3.60E-03	1.30E-03	4.83
91.66	1.825E-02	4.48E-03	1.61E-03	8.80
98.86	1.870E-02	3.71E-03	1.34E-03	7.15
104.68	1.795E-02	4.55E-03	1.64E-03	9.13
111.50	2.038E-02	7.14E-03	2.57E-03	12.64
111.68	2.097E-02	4.27E-03	1.54E-03	7.35
117.64	1.981E-02	4.15E-03	1.49E-03	7.62
123.70	1.931E-02	4.71E-03	1.70E-03	8.80
145.47	1.478E-02	4.23E-03	1.52E-03	10.31
160.69	9.351E-03	4.40E-03	1.58E-03	16.94
173.83	1.176E-02	4.31E-03	1.55E-03	13.19
179.68	7.843E-03	4.19E-03	1.51E-03	18.23
180.80	2.112E-02	4.15E-03	1.49E-03	7.07
194.67	1.388E-02	4.40E-03	1.59E-03	11.42
202.66	7.089E-03	4.49E-03	1.62E-03	22.83
210.76	4.365E-03	3.79E-03	1.37E-03	31.27
224.76	4.608E-03	3.78E-03	1.36E-03	29.53
229.83	5.840E-03	3.86E-03	1.39E-03	23.78

TABLA 5A.7. EFLUENTES COLUMNA 6. CASO III.

t (DÍAS)	C/Co	LC	D	% RSD
0.13	0	0	0	0
0.36	4.044E-03	1.99E-03	7.18E-04	17.72
2.10	1.006E-02	2.93E-03	1.05E-03	10.49
3.82	1.756E-02	1.70E-03	6.12E-04	3.48
5.85	1.055E-02	5.20E-03	1.87E-03	17.73
7.85	2.030E-02	1.47E-03	5.28E-04	2.60
10.17	1.825E-02	1.75E-03	6.30E-04	3.45
12.90	2.426E-02	1.70E-03	6.11E-04	2.52
16.20	1.599E-02	2.94E-03	1.06E-03	6.82
17.01	1.297E-02	2.97E-03	1.07E-03	8.26
18.92	1.900E-02	2.94E-03	1.03E-03	5.97
35.09	1.523E-02	2.95E-03	1.03E-03	6.97
42.98	1.946E-02	2.94E-03	1.03E-03	5.45
44.90	2.036E-02	5.35E-03	1.93E-03	9.46
45.02	1.584E-02	4.79E-03	1.73E-03	10.90
47.02	2.021E-02	3.93E-03	1.41E-03	7.00
48.90	1.870E-02	2.94E-03	1.03E-03	5.68
53.10	1.659E-02	2.94E-03	1.03E-03	6.38
58.02	3.273E-02	5.92E-03	2.13E-03	6.51
58.15	2.056E-02	3.25E-03	2.97E-03	14.39
59.87	1.564E-02	2.94E-03	1.03E-03	6.69
63.02	1.795E-02	2.94E-03	1.03E-03	5.89
68.06	1.683E-02	3.65E-03	1.31E-03	6.62
70.04	1.237E-02	2.99E-03	1.06E-03	8.70
71.03	1.148E-02	3.40E-03	1.23E-03	10.70
74.18	1.255E-02	2.68E-03	1.07E-03	8.56
76.01	1.573E-02	3.05E-03	1.10E-03	5.98
77.26	1.596E-02	3.42E-03	1.23E-03	7.73
98.66	1.565E-02	3.32E-03	1.20E-03	7.64
104.68	1.484E-02	4.28E-03	1.54E-03	10.40
111.50	1.368E-02	4.44E-03	1.60E-03	11.69
111.68	1.472E-02	3.99E-03	1.44E-03	9.77
117.64	1.380E-02	4.39E-03	1.58E-03	11.47
123.70	1.327E-02	4.49E-03	1.62E-03	12.19
126.87	2.190E-02	3.34E-03	1.20E-03	5.49
131.79	8.748E-03	3.54E-03	1.28E-03	14.59
138.67	6.938E-03	3.61E-03	1.30E-03	18.74
140.89	1.093E-02	3.48E-03	1.25E-03	11.48
145.47	8.012E-03	3.78E-03	1.35E-03	16.89
154.73	9.886E-03	3.51E-03	1.27E-03	12.79
173.83	4.042E-03	3.31E-03	1.19E-03	29.48
179.68	6.680E-03	4.51E-03	1.63E-03	24.34
180.82	1.795E-02	3.14E-03	1.13E-03	5.29
194.67	1.101E-02	3.48E-03	1.25E-03	11.40
210.76	1.297E-02	3.43E-03	1.24E-03	9.52
214.77	1.599E-02	3.37E-03	1.22E-03	7.80
223.78	1.297E-02	3.43E-03	1.24E-03	9.53
224.76	6.938E-03	3.60E-03	1.30E-03	18.67

TABLA 5A.7. EFLUENTES COLUMNA 7. CASO IV

t (DÍAS)	C/Co	LC	D	% RSD
0.82	3.48E-02	2.41E-02	8.69E-03	24.94
0.85	4.54E-02	2.23E-02	8.05E-03	17.74
2.93	5.71E-02	2.04E-02	7.33E-03	12.84
4.75	7.48E-02	3.75E-02	1.35E-02	18.04
6.84	8.38E-02	3.95E-02	1.42E-02	16.99
7.63	1.28E-01	5.10E-02	1.84E-02	16.40
8.67	9.76E-02	5.04E-02	1.82E-02	18.61
10.93	8.50E-02	4.39E-02	1.58E-02	18.60
11.92	1.19E-01	5.04E-02	1.82E-02	17.18
13.05	8.98E-02	4.26E-02	1.53E-02	17.08
13.84	8.60E-02	4.38E-02	1.57E-02	18.28
14.89	9.90E-02	5.02E-02	1.81E-02	18.27
15.66	1.22E-01	5.04E-02	1.81E-02	16.82
17.01	1.00E-01	4.48E-02	1.61E-02	16.10
17.74	8.33E-02	4.24E-02	1.53E-02	18.31
18.81	9.95E-02	4.17E-02	1.50E-02	15.10
20.84	7.60E-02	3.56E-02	1.28E-02	16.90
22.79	8.95E-02	3.51E-02	1.26E-02	14.12
23.65	8.19E-02	3.54E-02	1.28E-02	15.58
27.02	8.02E-02	3.66E-02	1.28E-02	15.93
28.94	6.79E-02	3.60E-02	1.30E-02	19.09
29.66	7.93E-02	3.55E-02	1.28E-02	16.13
30.62	9.21E-02	3.52E-02	1.27E-02	13.77
31.76	7.40E-02	3.57E-02	1.29E-02	17.36

TABLA 5A.8. EFLUENTES COLUMNA 8. CASO IV

t (DÍAS)	C/Co	LC	D	% RSD
0.09	3.670E-02	2.96E-02	1.07E-02	29.03
0.85	4.380E-02	3.21E-02	1.16E-02	26.41
2.92	5.770E-02	4.05E-02	1.46E-02	25.26
4.75	6.700E-02	4.79E-02	1.72E-02	25.81
6.84	8.730E-02	4.71E-02	1.70E-02	19.44
7.63	9.770E-02	5.16E-02	1.86E-02	19.01
8.66	9.770E-02	5.16E-02	1.86E-02	19.01
9.76	1.040E-01	5.13E-02	1.85E-02	17.76
10.93	9.140E-02	4.79E-02	1.73E-02	16.88
11.92	1.104E-01	5.11E-02	1.84E-02	16.67
13.03	9.760E-02	5.16E-02	1.86E-02	19.02
13.84	9.640E-02	5.12E-02	1.84E-02	19.11
14.89	1.093E-01	5.18E-02	1.86E-02	17.03
15.67	1.021E-01	4.98E-02	1.79E-02	17.56
17.01	9.340E-02	5.01E-02	1.80E-02	16.33
17.75	9.820E-02	4.36E-02	1.57E-02	15.82
18.81	9.220E-02	4.24E-02	1.53E-02	16.56
20.84	9.670E-02	4.22E-02	1.52E-02	15.74
22.79	9.930E-02	4.22E-02	1.52E-02	15.32
25.68	1.033E-01	4.26E-02	1.54E-02	14.86
27.02	1.082E-01	4.25E-02	1.53E-02	14.42
27.88	1.081E-01	4.26E-02	1.54E-02	14.21
28.64	1.055E-01	4.28E-02	1.54E-02	13.34
29.78	1.043E-01	4.23E-02	1.52E-02	14.61

GRUPO DE TABLAS 5A
RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA CONCENTRACIÓN DE ARSÉNICO EN LOS EFLUENTES
DE CADA COLUMNA A DIFERENTES TIEMPOS DE OPERACIÓN.

TABLA 5A.9. EFLUENTES COLUMNA 9. CASO V.

t (DÍAS)	C/Co	LC	D	% RSD
0.34	9.262E-02	4.36E-02	1.57E-02	16.94
1.05	9.262E-02	4.36E-02	1.57E-02	16.94
5.01	1.503E-01	4.20E-02	1.51E-02	10.08
5.32	1.695E-01	4.95E-02	1.78E-02	16.29
8.01	1.381E-01	4.16E-02	1.50E-02	10.88
9.07	1.105E-01	5.25E-02	1.89E-02	17.13
12.11	9.286E-02	3.79E-02	1.36E-02	14.69
13.08	1.071E-01	4.66E-02	1.66E-02	15.67
14.10	1.355E-01	4.58E-02	1.65E-02	12.18
18.04	1.440E-01	5.51E-02	1.98E-02	13.77
20.20	1.048E-01	4.66E-02	1.66E-02	16.02
21.03	9.524E-02	5.55E-02	2.00E-02	21.00
22.05	1.324E-01	5.23E-02	1.88E-02	14.23
24.17	1.263E-01	5.97E-02	2.15E-02	17.03
25.20	9.262E-02	5.36E-02	1.93E-02	20.65
26.19	1.039E-01	4.31E-02	1.55E-02	14.94
28.10	1.000E-01	4.68E-02	1.69E-02	16.86
29.08	9.554E-02	3.71E-02	1.34E-02	14.01
35.04	8.134E-02	4.40E-02	1.59E-02	19.49
33.90	5.786E-02	3.30E-02	1.19E-02	20.58
39.07	8.810E-02	4.11E-02	1.46E-02	16.81
40.33	5.714E-02	3.23E-02	1.16E-02	20.33
44.27	6.429E-02	2.29E-02	8.24E-03	12.81
47.89	3.738E-02	3.69E-02	1.30E-02	19.22
49.97	5.381E-02	2.70E-02	9.71E-03	16.05
53.07	5.238E-02	2.33E-02	8.40E-03	16.05
55.02	5.238E-02	2.33E-02	8.40E-03	16.05
55.88	4.762E-02	2.36E-02	8.50E-03	17.85
57.91	4.524E-02	2.37E-02	8.52E-03	18.84
60.09	5.571E-02	2.20E-02	7.93E-03	9.25
61.89	5.476E-02	2.33E-02	8.36E-03	15.30
62.65	1.024E-01	2.82E-02	1.01E-02	9.91

TABLA 5A.10. EFLUENTES COLUMNA 10. CASO V.

t (DÍAS)	C/Co	LC	D	% RSD
1.10	8.134E-02	4.40E-02	1.59E-02	19.49
3.62	9.290E-02	4.47E-02	1.61E-02	17.35
5.77	1.039E-01	4.31E-02	1.55E-02	14.94
6.56	5.294E-02	4.24E-02	1.60E-02	19.29
8.77	1.152E-01	4.27E-02	1.54E-02	13.35
9.84	1.081E-01	4.28E-02	1.54E-02	14.27
12.88	1.819E-01	6.89E-02	2.46E-02	13.65
12.92	1.143E-01	3.69E-02	1.33E-02	11.65
14.86	1.376E-01	4.20E-02	1.51E-02	10.99
18.80	1.152E-01	4.27E-02	1.54E-02	13.35
19.87	7.381E-02	5.25E-02	1.89E-02	25.61
20.96	9.071E-02	4.90E-02	1.76E-02	19.45
22.81	1.010E-01	5.41E-02	1.96E-02	19.29
25.96	1.154E-01	5.64E-02	2.03E-02	17.62
26.95	1.152E-01	4.27E-02	1.54E-02	13.35
33.81	1.143E-01	3.69E-02	1.33E-02	11.65
34.66	8.571E-02	3.19E-02	1.15E-02	13.39
39.83	9.524E-02	2.88E-02	1.04E-02	10.93
41.10	6.429E-02	3.09E-02	1.11E-02	17.90
48.65	7.843E-02	2.82E-02	9.43E-03	12.34
50.73	7.929E-02	2.61E-02	9.40E-03	11.86
51.80	8.238E-02	2.00E-02	7.21E-03	11.56
53.83	5.952E-02	2.02E-02	7.26E-03	12.20
55.78	4.524E-02	2.73E-02	9.83E-03	21.74
56.84	3.571E-02	2.11E-02	7.60E-03	21.27

TABLA 5A.11. EFLUENTES COLUMNA 11. CASO VI.

t (DÍAS)	C/Co	LC	D	% RSD
0.57	1.176E-02	2.74E-03	9.88E-04	6.40
2.78	1.587E-02	3.81E-03	1.30E-03	8.20
4.60	1.751E-02	3.59E-03	1.29E-03	7.39
6.70	1.737E-02	3.40E-03	1.22E-03	7.04
7.49	1.655E-02	3.51E-03	1.27E-03	7.65
8.52	1.852E-02	3.49E-03	1.26E-03	8.87
9.61	1.733E-02	3.50E-03	1.26E-03	7.28
10.78	2.041E-02	3.47E-03	1.25E-03	8.12
11.76	1.873E-02	3.48E-03	1.25E-03	6.70
12.88	2.127E-02	3.45E-03	1.24E-03	5.85
13.69	1.816E-02	3.37E-03	1.21E-03	6.34
15.52	2.519E-02	3.47E-03	1.25E-03	4.86
17.59	2.202E-02	3.19E-03	1.15E-03	5.21
20.70	2.398E-02	3.65E-03	1.32E-03	5.48
22.65	1.870E-02	2.86E-03	1.07E-03	5.71
23.50	1.976E-02	2.94E-03	1.06E-03	5.35
25.54	2.262E-02	3.63E-03	1.31E-03	5.78
27.71	2.079E-02	3.06E-03	1.10E-03	5.31
28.49	1.884E-02	2.97E-03	1.07E-03	5.74
32.82	2.112E-02	3.58E-03	1.29E-03	6.10
33.83	1.785E-02	2.75E-03	9.91E-04	5.62
34.48	1.855E-02	2.75E-03	9.89E-04	5.33
35.52	1.765E-02	2.75E-03	9.91E-04	5.62
37.79	1.859E-02	2.50E-03	9.00E-04	5.43
40.61	1.508E-02	2.78E-03	1.03E-03	6.65

TABLA 5A.12. EFLUENTES COLUMNA 12. CASO VI.

t (DÍAS)	C/Co	LC	D	% RSD
0.67	1.735E-02	3.11E-03	1.12E-03	6.46
2.78	1.572E-02	3.07E-03	1.11E-03	7.03
4.60	1.751E-02	3.59E-03	1.29E-03	7.39
6.70	1.834E-02	3.58E-03	1.29E-03	7.04
7.49	2.338E-02	3.35E-03	1.21E-03	5.17
8.52	1.977E-02	3.87E-03	1.32E-03	6.88
9.61	2.219E-02	3.64E-03	1.31E-03	5.91
10.78	2.098E-02	3.66E-03	1.32E-03	6.28
11.76	2.219E-02	3.64E-03	1.31E-03	5.91
12.88	2.210E-02	3.45E-03	1.24E-03	5.62
13.69	1.825E-02	3.58E-03	1.29E-03	7.07
14.54	3.065E-02	3.35E-03	1.21E-03	3.93
15.52	3.193E-02	3.31E-03	1.19E-03	3.73
16.87	2.271E-02	3.30E-03	1.19E-03	5.23
17.60	1.735E-02	3.19E-03	1.15E-03	6.62
18.67	2.190E-02	3.02E-03	1.09E-03	4.97
20.70	2.428E-02	3.27E-03	1.18E-03	4.85
22.65	2.217E-02	3.14E-03	1.13E-03	5.10
23.50	1.715E-02	2.99E-03	1.08E-03	6.29
24.96	1.463E-02	3.06E-03	1.10E-03	7.53
25.54	9.351E-03	3.05E-03	1.10E-03	11.74

GRUPO DE TABLAS 58
RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA CONCENTRACIÓN DE NITRATOS EN LOS EFLUENTES
DE LAS COLUMNAS CON TRAZADOR A DIFERENTES TIEMPOS DE OPERACIÓN.

TABLA 58.1. CONCENTRACIONES COLUMNA 11. CASO VI.

t (DÍAS)	C/C0	LC	D	% RSD
0.77	0.403	6.26E-02	2.92E-02	7.24
1.66	0.457	5.27E-02	2.46E-02	5.38
2.90	0.578	5.26E-02	2.45E-02	4.24
8.62	0.675	1.06E-01	4.94E-02	7.33
11.87	0.774	9.38E-02	4.37E-02	5.65
12.97	1.088	1.11E-01	5.17E-02	4.84
14.63	0.982	8.41E-02	3.92E-02	4.08
15.05	0.893	8.84E-02	4.12E-02	4.62
16.60	0.860	9.16E-02	4.27E-02	4.96
17.69	0.768	7.01E-02	3.27E-02	4.25
18.75	0.888	7.65E-02	3.57E-02	4.02
20.78	0.799	8.60E-02	4.01E-02	5.01
22.74	0.797	8.43E-02	3.93E-02	4.93
23.59	0.678	1.00E-01	4.67E-02	6.89
25.62	0.660	6.73E-02	3.14E-02	4.76
25.96	0.824	8.47E-02	3.95E-02	4.80
26.96	0.745	9.80E-02	4.57E-02	6.13
27.80	0.708	9.40E-02	4.38E-02	6.19
28.58	0.629	1.47E-01	6.87E-02	10.93
34.57	0.581	7.31E-02	3.41E-02	5.87
35.61	0.583	8.47E-02	3.95E-02	6.78
36.60	0.460	8.74E-02	4.08E-02	8.86
37.88	0.553	9.16E-02	4.27E-02	7.71
38.81	0.480	9.07E-02	4.23E-02	6.80
39.60	0.381	8.65E-02	4.03E-02	10.59
40.70	0.313	8.33E-02	3.89E-02	12.41
41.59	0.342	8.56E-02	3.99E-02	11.67

TABLA 58.2. CONCENTRACIONES COLUMNA 12. CASO VI.

t (DÍAS)	C/C0	LC	D	% RSD
0.77	0.501	4.54E-02	2.12E-02	4.22
1.66	0.591	6.10E-02	2.84E-02	4.90
2.90	0.674	5.28E-02	2.45E-02	3.64
6.79	0.762	6.47E-02	3.02E-02	3.96
7.60	0.701	5.28E-02	2.45E-02	3.50
8.62	0.859	7.01E-02	3.27E-02	3.80
9.58	0.914	6.74E-02	3.14E-02	3.44
11.87	1.092	8.77E-02	4.09E-02	3.74
12.97	0.833	8.96E-02	4.18E-02	5.01
13.78	0.812	7.44E-02	3.47E-02	4.28
15.05	0.826	8.42E-02	3.93E-02	4.75
16.60	0.723	7.37E-02	3.44E-02	4.75
17.69	0.707	6.01E-02	2.80E-02	3.96
18.75	0.749	7.26E-02	3.38E-02	4.52
20.78	0.659	9.63E-02	4.49E-02	6.81
22.74	0.604	1.43E-01	6.65E-02	11.00
23.59	0.651	7.02E-02	3.27E-02	5.03
25.62	0.579	7.04E-02	3.28E-02	5.67

GRUPO DE TABLAS 5C
RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA RETENCIÓN DE ARSÉNICO
A DIFERENTES PROFUNDIDADES DEL SUELO.

TABLA 5C.1. ARSÉNICO RETENIDO EN COLUMNA 1. CASO BASE.

X (cm)	Ni (mg/kg)	LC (mg/kg)	S (mg/kg)	C (mg/kg)	D (mg/kg)	% RSD
0	22.01	2.01	8.03	1.35	7.55E-01	3.29
2	29.10	1.93	6.12	0.86	6.98E-01	3.46
4	17.30	1.84	3.32	0.59	6.64E-01	3.84
6	15.24	1.79	1.26	0.49	6.46E-01	4.24
8	14.95	1.79	0.97	0.41	6.44E-01	4.31
10	15.10	1.79	1.12	0.32	6.45E-01	4.27
12	15.69	1.80	1.71	0.18	6.49E-01	4.14
14	14.66	1.78	0.68	0.13	6.43E-01	4.39
16	14.66	1.78	0.68	0.07	6.43E-01	4.39
18	14.66	1.79	0.98	0.03	6.44E-01	4.31
19	14.51	1.78	0.53	0.01	6.42E-01	4.43

TABLA 5C.3. ARSÉNICO RETENIDO EN COLUMNA 3. CASO II.

X (cm)	Ni (mg/kg)	LC (mg/kg)	S (mg/kg)	C (mg/kg)	D (mg/kg)	% RSD
0	12.04	1.31	7.98	1.60	5.54E-01	4.61
1.5	8.07	1.29	4.01	1.32	5.45E-01	6.79
3.5	6.69	1.79	2.63	1.15	6.45E-01	9.66
5.5	5.93	1.28	1.87	1.02	5.41E-01	9.12
9.5	6.41	1.27	2.35	0.86	5.37E-01	8.88
11.5	6.25	1.28	2.19	0.71	5.41E-01	8.66
13.5	6.06	1.27	2.30	0.55	5.39E-01	8.48
15.5	6.03	1.81	1.97	0.22	6.51E-01	10.00
17.5	6.41	1.28	2.35	0.06	5.40E-01	8.52
19.5	6.31	1.27	2.25	0.02	5.39E-01	8.54

TABLA 5C.5. ARSÉNICO RETENIDO EN COLUMNA 5. CASO III.

X (cm)	Ni (mg/kg)	LC (mg/kg)	S (mg/kg)	C (mg/kg)	D (mg/kg)	% RSD
0	5.32	5.92E-01	4.69	1.83	2.13E-01	4.01
1	3.46	5.15E-01	2.84	1.72	1.85E-01	5.36
2	3.29	5.12E-01	2.67	1.52	1.84E-01	5.60
4	3.12	5.09E-01	2.50	1.34	1.83E-01	5.88
6	3.15	5.10E-01	2.53	1.15	1.84E-01	5.83
8	3.17	5.10E-01	2.54	0.96	1.84E-01	5.80
10	3.09	5.09E-01	2.47	0.76	1.83E-01	5.94
12	3.15	5.10E-01	2.53	0.59	1.84E-01	5.83
14	3.27	5.11E-01	2.65	0.39	1.84E-01	5.63
16	3.15	5.10E-01	2.53	0.21	1.84E-01	5.63
18	3.12	5.09E-01	2.50	0.11	1.83E-01	5.88
19	3.12	5.09E-01	2.50	0.02	1.83E-01	5.88

Las unidades de las variables Ni y S se refieren a mg de As/kg de suelo (mg/kg)

TABLA 5C.2. ARSÉNICO RETENIDO EN COLUMNA 2. CASO BASE.

X (cm)	Ni (mg/kg)	LC (mg/kg)	S (mg/kg)	C (mg/kg)	D (mg/kg)	% RSD
0	20.39	1.94	6.90	1.72	7.00E-01	3.43
1	18.45	1.87	4.96	1.32	6.75E-01	3.66
3	16.42	1.82	2.93	1.08	6.56E-01	4.00
5	15.10	1.79	1.61	0.95	6.45E-01	4.28
7	14.51	1.78	1.02	0.87	6.42E-01	4.43
9	15.24	1.79	1.75	0.73	6.46E-01	4.24
11	15.39	1.80	1.90	0.58	6.47E-01	4.21
13	14.51	1.78	1.02	0.49	6.42E-01	4.43
15	15.24	1.79	1.75	0.35	6.46E-01	4.24
17	16.57	1.82	3.08	0.10	6.56E-01	3.66
19	15.68	1.80	2.19	0.02	6.49E-01	4.14

TABLA 5C.4. ARSÉNICO RETENIDO EN COLUMNA 4. CASO II.

X (cm)	Ni (mg/kg)	LC (mg/kg)	S (mg/kg)	C (mg/kg)	D (mg/kg)	% RSD
0	11.54	6.91E-01	8.06	1.73	2.49E-01	2.16
1	7.65	6.00E-01	4.17	1.59	2.16E-01	2.83
2	7.45	5.97E-01	3.97	1.45	2.15E-01	2.89
3	6.69	5.91E-01	3.21	1.34	2.13E-01	3.18
4	6.29	5.91E-01	2.81	1.15	2.13E-01	3.39
6	6.52	4.91E-01	3.04	0.95	2.13E-01	3.26
8	5.77	5.89E-01	2.29	0.79	2.12E-01	3.68
10	6.47	4.91E-01	2.99	0.59	2.13E-01	3.29
12	5.93	4.90E-01	2.45	0.42	2.12E-01	3.58
14	5.93	4.92E-01	2.45	0.26	2.12E-01	3.58
16	5.03	4.92E-01	1.55	0.15	2.13E-01	4.24
18	5.70	5.89E-01	2.22	0.08	2.12E-01	3.72
19	5.43	5.89E-01	1.95	0.01	2.12E-01	3.91

TABLA 5C.6. ARSÉNICO RETENIDO EN COLUMNA 6. CASO III.

X (cm)	Ni (mg/kg)	LC (mg/kg)	S (mg/kg)	C (mg/kg)	D (mg/kg)	% RSD
0	5.11	5.81E-01	4.49	1.83	2.09E-01	4.09
1	3.40	4.47E-01	2.78	1.73	1.61E-01	4.73
2	3.15	5.10E-01	2.53	1.54	1.84E-01	5.83
4	3.37	5.13E-01	2.74	1.34	1.85E-01	5.49
6	3.14	5.10E-01	2.51	1.15	1.84E-01	5.86
8	3.12	5.09E-01	2.50	0.97	1.83E-01	5.88
10	3.10	5.09E-01	2.48	0.78	1.83E-01	5.91
12	3.10	5.09E-01	2.47	0.60	1.83E-01	5.92
14	3.07	5.09E-01	2.44	0.42	1.83E-01	5.98
16	3.15	5.10E-01	2.53	0.23	1.84E-01	5.83
18	3.13	5.10E-01	2.51	0.14	1.84E-01	5.86
19	3.09	5.09E-01	2.47	0.05	1.83E-01	5.93

GRUPO DE TABLAS 5C
 RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA RETENCIÓN DE ARSÉNICO
 A DIFERENTES PROFUNDIDADES DEL SUELO.

TABLA 5C.7. ARSÉNICO RETENIDO EN COLUMNA 7. CASO IV.

h (cm)	N ₁ (mg/kg)	LC ₁ (mg/kg)	S ₁ (mg/kg)	C ₁ (mg/kg)	D ₁ (mg/kg)	%RSO
0	15.40	1.175	0.050	0.088	4.23E-01	2.75
0.5	15.42	1.175	0.070	0.088	4.23E-01	2.74
1.5	15.47	1.176	0.120	0.091	4.24E-01	2.74
2.5	15.41	1.175	0.060	0.089	4.23E-01	2.75
3.5	15.54	1.177	0.190	0.074	4.24E-01	2.72
5.5	15.41	1.175	0.050	0.089	4.23E-01	2.75
7.5	15.46	1.176	0.110	0.080	4.24E-01	2.74
9.5	15.52	1.176	0.170	0.046	4.24E-01	2.73
11.5	15.76	1.176	0.110	0.037	4.24E-01	2.74
13.5	15.53	1.177	0.180	0.023	4.24E-01	2.73
15.5	15.44	1.176	0.050	0.015	4.24E-01	2.74
17.5	15.40	1.175	0.050	0.013	4.23E-01	2.75
18.5	15.47	1.176	0.120	0.009	4.24E-01	2.74
19.5	15.45	1.176	0.100	0.006	4.24E-01	2.74

TABLA 5C.8. ARSÉNICO RETENIDO EN COLUMNA 8. CASO IV.

h (cm)	N ₁ (mg/kg)	LC ₁ (mg/kg)	S ₁ (mg/kg)	C ₁ (mg/kg)	D ₁ (mg/kg)	%RSO
0	15.19	1.183	0.050	0.088	4.26E-01	2.81
1	15.15	1.183	0.050	0.088	4.26E-01	2.81
2	15.18	1.183	0.080	0.092	4.26E-01	2.81
3	15.14	1.183	0.040	0.091	4.26E-01	2.81
4	15.16	1.183	0.050	0.086	4.26E-01	2.81
6	15.20	1.183	0.100	0.078	4.26E-01	2.80
8	15.26	1.184	0.160	0.065	4.27E-01	2.80
10	15.19	1.183	0.050	0.058	4.26E-01	2.81
12	15.32	1.185	0.200	0.040	4.27E-01	2.79
14	15.25	1.184	0.150	0.028	4.27E-01	2.80
16	15.23	1.185	0.180	0.013	4.27E-01	2.79
18	15.21	1.184	0.116	0.009	4.26E-01	2.80
19	15.15	1.183	0.050	0.007	4.26E-01	2.81

TABLA 5C.9. ARSÉNICO RETENIDO EN COLUMNA 9. CASO V.

h (cm)	N ₁ (mg/kg)	LC ₁ (mg/kg)	S ₁ (mg/kg)	C ₁ (mg/kg)	D ₁ (mg/kg)	%RSO
0	4.90	7.89E-01	0.050	0.097	2.84E-01	5.80
1	5.04	7.89E-01	0.220	0.090	2.84E-01	5.63
2	5.05	7.87E-01	0.230	0.082	2.84E-01	5.62
3	4.95	7.88E-01	0.190	0.078	2.84E-01	5.73
4	5.00	7.89E-01	0.180	0.065	2.84E-01	5.68
6	5.03	7.87E-01	0.210	0.037	2.84E-01	5.64
10	4.92	7.89E-01	0.100	0.030	2.84E-01	5.78
12	4.88	7.90E-01	0.140	0.021	2.84E-01	5.73
14	4.94	7.89E-01	0.120	0.013	2.84E-01	5.75
16	4.88	7.89E-01	0.080	0.008	2.84E-01	5.83
18	4.92	7.88E-01	0.100	0.005	2.84E-01	5.77
19	4.87	7.90E-01	0.050	0.004	2.84E-01	5.84

TABLA 5C.10. ARSÉNICO RETENIDO EN COLUMNA 10. CASO V.

h (cm)	N ₁ (mg/kg)	LC ₁ (mg/kg)	S ₁ (mg/kg)	C ₁ (mg/kg)	D ₁ (mg/kg)	%RSO
0	4.92	7.89E-01	0.050	0.088	2.84E-01	5.78
0.5	5.06	7.88E-01	0.230	0.080	2.84E-01	5.61
1.5	4.89	7.90E-01	0.070	0.088	2.84E-01	5.82
2.5	5.01	7.89E-01	0.190	0.081	2.84E-01	5.66
3.5	4.89	7.89E-01	0.071	0.079	2.84E-01	5.81
4.5	4.97	7.88E-01	0.150	0.069	2.84E-01	5.71
6.5	5.01	7.88E-01	0.190	0.056	2.84E-01	5.67
8.5	5.08	7.87E-01	0.260	0.038	2.84E-01	5.58
10.5	4.96	7.88E-01	0.160	0.028	2.84E-01	5.70
12.5	4.91	7.89E-01	0.050	0.022	2.84E-01	5.79
14.5	4.86	7.88E-01	0.140	0.012	2.84E-01	5.73
16.5	4.87	7.90E-01	0.054	0.008	2.84E-01	5.84
18.5	4.93	7.89E-01	0.108	0.005	2.84E-01	5.77
19.5	4.88	7.89E-01	0.056	0.004	2.84E-01	5.83

TABLA 5C.11. ARSÉNICO RETENIDO EN COLUMNA 11. CASO VI.

h (cm)	N ₁ (mg/kg)	LC ₁ (mg/kg)	S ₁ (mg/kg)	C ₁ (mg/kg)	D ₁ (mg/kg)	%RSO
0	22.54	1.10	9.03	1.61	4.76E-01	2.18
1	16.86	1.21	2.95	1.52	4.39E-01	2.74
2	17.35	1.00	3.44	1.38	4.32E-01	2.84
3	17.23	0.99	3.32	1.24	4.31E-01	2.66
4	16.82	1.19	2.91	1.01	4.29E-01	2.71
6	16.15	1.18	2.24	0.83	4.28E-01	2.81
8	15.48	0.98	1.57	0.70	4.23E-01	2.92
10	15.30	0.97	1.39	0.59	4.21E-01	2.94
12	15.75	0.97	1.64	0.44	4.23E-01	2.87
14	15.56	0.98	1.65	0.31	4.24E-01	2.91
16	16.00	1.18	2.09	0.05	4.28E-01	2.84
19	15.00	1.17	1.09	0.01	4.21E-01	3.01

TABLA 5C.12. ARSÉNICO RETENIDO EN COLUMNA 12. CASO VI.

h (cm)	N ₁ (mg/kg)	LC ₁ (mg/kg)	S ₁ (mg/kg)	C ₁ (mg/kg)	D ₁ (mg/kg)	%RSO
0	23.85	1.35	9.94	1.60	4.87E-01	2.13
1	17.32	1.20	3.41	1.46	4.31E-01	2.64
2	17.07	1.19	3.16	1.33	4.30E-01	2.68
3	15.95	1.18	2.95	1.25	4.25E-01	2.84
4	17.07	1.19	3.16	1.00	4.30E-01	2.68
6	15.84	1.18	1.93	0.81	4.25E-01	2.86
8	14.93	1.17	1.07	0.75	4.22E-01	3.02
10	15.59	1.18	1.69	0.52	4.24E-01	2.91
12	15.96	1.18	2.05	0.45	4.25E-01	2.84
14	15.22	1.17	1.31	0.35	4.23E-01	2.97
16	16.70	1.19	2.79	0.12	4.28E-01	2.73
18	15.67	0.99	1.76	0.05	3.90E-01	2.66
19	14.85	0.97	0.95	0.01	3.48E-01	2.51

Capítulo 6

MODELO DE TRANSPORTE DE CONTAMINANTES

6.1. PREDICCIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE CONTAMINANTES A TRAVÉS DE TÉCNICAS COLUMNA - SUELO.

La gran variabilidad en tamaño y forma de los suelos y materiales geológicos provoca que la estimación de la migración de un contaminante bajo condiciones de campo sea difícil, costosa y tardada de realizar. Datos funcionales sobre la migración predictiva pueden ser obtenidos a través de la experimentación en laboratorio por medio del uso de suelos homogéneos contenidos en columnas, con ahorro en la multitud de problemas asociados con las condiciones de campo. Así, a partir de estos datos, pueden ser desarrolladas las ecuaciones predictivas para después ser probadas mediante experimentación en campo para su verificación y refinación adicional.

Para la realización de lo anterior existen varios procedimientos mediante los cuales las predicciones de migración de contaminantes a través del uso de datos de columnas-suelo pueden ser realizadas, entre los principales se encuentran los siguientes (Fuller y Warrick, 1985b):

A. Categorización de contaminantes.

La predicción de velocidades de migración se realiza a partir de la categorización de contaminantes de acuerdo a sus propiedades de interacción con el suelo, como se muestra en las figuras 6.1a y 6.1b, este método incorpora los datos reales dentro de la predicción y es más cuantitativo que un simple modelo conceptual, pero no es lo suficientemente versátil.

B. Información acerca del suelo y contaminantes obtenida a partir de datos experimentales.

Ejemplo de esta forma de predicción es la presentada en los capítulos 4 y 5 del presente trabajo. En este caso se construyen curvas que relacionan los parámetros de transporte precursores del movimiento de los contaminantes (tiempo, distancia, concentración, etc); los cuales se calculan para diferentes tipos de suelos y propiedades fisicoquímicas de los contaminantes y a partir de la observación de ellas se obtienen conclusiones acerca de las velocidades de migración o condiciones de atenuación de los contaminantes.

C. Correlación de datos experimentales columna-suelo con modelos de transporte.

La predicción del movimiento de solutos se realiza por medio del desarrollo de modelos matemáticos de transporte, que describen el potencial de movilidad de las especies químicas disueltas a través de la matriz del suelo. Estos modelos consideran los procesos físicos, químicos y biológicos así como las reacciones de retención y liberación de solutos que influyen en el comportamiento de dichas especies. El procedimiento principal que se lleva a cabo es la asociación de datos de pruebas de columnas-suelo con los conceptos de un modelo matemático representativo del fenómeno físico estudiado.

Por ser este procedimiento el desarrollado en este capítulo, a continuación se profundiza más acerca del tema. En las últimas décadas los modelos matemáticos han resultado ser una herramienta muy útil para el estudio de sistemas de disposición de desechos; básicamente describen el estado de un contaminante con respecto al tiempo y localización dentro del sistema. A través de la simulación, el modelo puede explicar el sistema en su estado presente o ser usado para evaluar su estado o comportamiento futuro (la simulación es una técnica numérica para la evaluación de experimentos imaginarios usando modelos matemáticos y lógicos que describen las características físicas, químicas y/o biológicas del sistema). La disponibilidad de computadoras de alta velocidad y el avance en el desarrollo de lenguajes de programación hacen que el modelaje matemático sea cada vez más atractivo de aplicar.

Han sido propuestos numerosos modelos que realizan la combinación de estos conceptos, por ejemplo la mayoría de los estudios de flujo de solutos, desarrollados en las últimas décadas, están basados en los principios usados por Lapidus y Amundson. (1952). Los primeros estudios acerca del tema fueron desarrollados por Biggar y Nielsen (1971), realizando investigaciones sobre desplazamiento miscible y flujo de solutos en suelos. Van Genuchten (1981a), uno de los principales investigadores acerca del tema, ha presentado numerosas soluciones de diferentes modelos, incluyendo casos con problemas de valor a la frontera. Algunos investigadores han observado el desplazamiento por el suelo del agua de una calidad diferente. Una de las investigaciones más exactas es presentada por Van Genuchten y Wierenga (1976), en la cual desarrollan un modelo del movimiento de solutos a través del suelo con difusión lateral o intra-agregados.

Con base en lo anterior, el propósito de este capítulo es presentar un modelo de transporte y la aplicación de un método numérico para la obtención de su solución; en especial, se resuelve la ecuación de transporte llamada "*Convección-Dispersión*" por el método numérico de diferencias finitas, aplicándola al transporte del arsénico para su correlación con los resultados de los experimentos de columnas reportados en el capítulo anterior. Los datos de los parámetros, que se utilizan dentro del modelo también fueron obtenidos experimentalmente en los capítulos anteriores. Se explica la metodología para aplicar dicho método numérico y se establece la eficiencia y ventajas de uso del modelo.

Algo importante de mencionar es que el movimiento de líquidos dentro del suelo puede dividirse principalmente en dos clases, desplazamiento miscible e inmiscible. El término miscible se refiere a la combinación de diferentes líquidos que se mezclan fácilmente entre sí y el segundo desplazamiento se refiere al transporte de dos o más líquidos que no son solubles entre sí, p. ej. transporte de una solución agua-aceite. En este estudio se considera solo el fenómeno de desplazamiento miscible y movimiento de solventes que contienen elementos contaminantes disueltos en ellos como arsénico en agua.

6.2. MODELO DE TRANSPORTE

La movilidad de especies químicas en el perfil del suelo es gobernada por la ecuación de transporte *Convección-Dispersión* (Van Genuchten y Wierenga, 1986), en donde, para el caso de un sistema unidimensional y condiciones de flujo transitorias, el transporte de especies químicas reactivas como una solución de arsénico disuelta en el suelo se expresa como:

$$\theta \frac{\partial C}{\partial t} + \rho \frac{\partial S}{\partial t} = \theta D_n \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - q \frac{\partial C}{\partial X} \quad (6.1)$$

Donde:

- C = Concentración de arsénico (soluto) disuelto en la solución del suelo (kg/m³).
- S = Cantidad de arsénico retenido por unidad de masa del suelo (kg/ kg_{suelo}).
- D_n = Coeficiente de dispersión hidrodinámica (m²/s).
- q = Velocidad de flujo, q= vθ (m/s).
- v = Velocidad intersticial de la solución de arsénico (m/s).
- θ = Contenido volumétrico de agua en el suelo (m³_{Agua}/m³_{Suelo}).
- ρ = Densidad aparente del suelo (kg_{suelo}/m³).
- T = Tiempo (s).
- X = Profundidad del suelo (m).

Los dos términos del lado derecho de la ecuación (6.1) se conocen como término de dispersión y convección, respectivamente. El transporte convectivo se refiere al movimiento pasivo del soluto provocado por el movimiento del agua del suelo que contiene dicho soluto. El transporte dispersivo considera los fenómenos de difusión y dispersión mecánica que intervienen en el transporte del soluto. La difusión es un proceso espontáneo que resulta del movimiento térmico natural de iones o moléculas disueltas por la existencia de gradientes de concentración.

La dispersión mecánica resulta del hecho de que las velocidades de fluido local dentro de los poros individuales y entre los poros de diferentes formas, tamaño y direcciones modifican la velocidad promedio de agua de poro. Tales variaciones de velocidad causan que el soluto se transporte gradiente abajo a diferentes velocidades, originando un proceso de mezclado, microscópicamente similar al mezclado causado por difusión molecular (Gillham y Cherry, 1982).

Con base en estos dos conceptos, el término del *coeficiente de dispersión hidrodinámica* (también llamado comúnmente *coeficiente de difusión aparente* o *coeficiente dispersión-difusión*) se representa como:

$$D_H = D_m + D_M \quad (6.2)$$

Donde:

- D_m = Coeficiente de difusión molecular.
- D_M = Coeficiente de dispersión mecánica.

Ambos coeficientes se calculan para el caso de los suelos como:

$$D_m = D_o \tau \quad (6.3)$$

$$D_M = \lambda v^b \quad (6.4)$$

Donde:

- D_o = Coeficiente de difusión del soluto en agua pura (m^2/s).
- τ = Factor de tortuosidad del suelo.
- λ = Dispersividad (m).
- v = Velocidad de agua de poro o intersticial = q/θ (m/s).
- b = Constante empírica experimental, generalmente igual a 1.

Para la mayoría de los experimentos de desplazamiento en laboratorio que involucran suelos distribuidos o empacados o suelos de campo con cierta uniformidad, se asume que λ es del orden de 1 cm o menos (asumiendo que $b = 1$). Para experimentos que involucran suelos de campo heterogéneos o con agregados, λ es de uno o dos órdenes de magnitud más grande (Van Genuchten y Wierenga, 1986).

La descripción de los mecanismos de retención del soluto se expresa por medio del término $\partial S/\partial t$, el cual ha sido foco de investigación por varios años y su descripción cuando se incorpora a la ecuación (6.1) provee una herramienta predictiva del transporte de las especies químicas disueltas en el perfil del suelo. Estos fenómenos de retención y liberación de solutos son descritos por el uso de los modelos de retención tipo equilibrio y/o modelos cinéticos o dependientes del tiempo.

Los modelos de equilibrio asumen como válido la existencia del equilibrio local en el sistema del suelo; es decir, que la reacción de una especie de soluto individual con el suelo es suficientemente rápida o instantánea de tal forma que una "condición de equilibrio aparente" puede observarse en pocos minutos u horas. Tal comportamiento ha sido la base de los mecanismos de adsorción en la superficie del suelo y de las reacciones de intercambio iónico. Los modelos de retención Lineal, Freundlich y Langmuir, mencionados en el capítulo 4, son las ecuaciones de tipo-equilibrio más comúnmente utilizadas para describir la retención de una amplia gama de especies químicas disueltas en el suelo (Selim *et. al.*, 1990). Los modelos cinéticos describen la retención y liberación como una función del tiempo e incluyen modelos irreversibles y reversibles de 1º, 2º y n orden, también estudiados en el capítulo 4.

Para el desarrollo del término $\partial S/\partial t$, se puede utilizar el modelo de retención tipo equilibrio de Freundlich, debido a que este modelo es la aproximación más simple que existe para cuantificar la retención de solutos por suelos, además de ser una de las ecuaciones de adsorción no-lineal más antiguas y usada ampliamente con buen éxito. Como se mencionó anteriormente, la ecuación no lineal de Freundlich es:

$$S = K_d C^n \quad (6.5)$$

Donde:

- S = Cantidad de arsénico retenido por el suelo (kg/kg_{Suelo}).
- C = Concentración de arsénico en solución (kg/m³).
- K_d = Coeficiente de distribución (m³/kg).
- n = Parámetro dimensional cuyo valor es típicamente < 1.

Por ser K_d un parámetro relevante, es importante mencionar que este coeficiente describe la partición de un soluto entre las fases líquida y sólida sobre un intervalo de concentración de interés y es análogo a la constante de equilibrio para una reacción química.

Para integración de la ecuación de Freundlich (6.5) en la (6.1), se tiene que en la ecuación (6.5) S está en función de C y en la (6.1) S es función del tiempo, por lo que al término $\partial S/\partial t$ se le aplica la regla de la cadena para que C se establezca en función de t. Aplicando dicho procedimiento se tiene que:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial S}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (6.6)$$

El equilibrio de partición de especies entre las dos fases se evalúa por medio de las isotermas de adsorción, siendo el término $\partial S/\partial C$ de la ecuación (6.6) la pendiente de una isoterma. Así, representando a este término con una expresión algebraica mediante el uso de la ecuación de Freundlich, la ecuación (6.6) se convierte en:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = K_d n C^{n-1} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (6.7)$$

Sustituyendo (6.7) en (6.1) y reorganizando términos, la ecuación de transporte convección-dispersión queda expresada como:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D_h \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - v \frac{\partial C}{\partial X} \quad (6.8)$$

$$R = 1 + \frac{\rho}{\theta} K_d n C^{n-1} \quad (6.9)$$

en donde a R se le denomina factor de retardación.

Si no hay interacciones entre la especie química y el suelo, K_d toma el valor de cero y R se reduce a uno. En algunos casos R viene a ser menor que 1, indicando que solo una fracción de la fase líquida participa en los procesos de transporte, este caso puede darse cuando la especie química está sujeta a exclusión aniónica o cuando se presentan regiones de líquido inmóvil dentro de los poros, lo cual en ambos casos no contribuye al transporte convectivo. En el caso de exclusión aniónica, $(1-R)$ representa el valor del volumen de exclusión aniónica (Selim *et. al.*, 1990).

En este capítulo se resuelven las ecuaciones (6.8) y (6.9) por medio del método numérico de diferencias finitas de Crank-Nicholson; aplicadas al caso de experimentos de desplazamiento de solutos en columnas (medio seminfinito), con las siguientes condiciones inicial y de frontera:

$$C = 0, S = 0 \quad t = 0, 0 < X < L \quad (6.10)$$

$$vC_o = -\theta D_h \frac{\partial C}{\partial X} + vC \quad X = 0, t > 0 \quad (6.11)$$

$$\frac{\partial C}{\partial X} = 0 \quad X = L, t > 0 \quad (6.12)$$

Algunas características importantes de las ecuaciones (6.8), (6.9) y de las condiciones de frontera (ecuaciones 6.10 a 6.12) son las siguientes (Gillham y Cherry, 1982; Selim *et. al.*, 1990):

- o En la ecuación (6.8), el transporte de soluto es tratado con base a una escala macroscópica, en donde ρ , θ , v y D_h son los parámetros asociados que describen los procesos de transporte promedio del suelo.
- o El análisis se realiza para condiciones de suelos homogéneos con distribución de humedad uniforme, siendo la velocidad de flujo de agua y el contenido de humedad invariantes con el tiempo.

- o Las suposiciones y limitaciones aplicables al modelo son:
 - a) El contaminante es soluble en agua.
 - b) Las propiedades del fluido (densidad y viscosidad) son independientes de la concentración del soluto.
 - c) El fluido es incompresible.
 - d) Los coeficientes de difusión molecular y mezclado mecánico son aditivos.
 - e) El soluto sufre interacción o reacción química con el suelo.
- o La ecuación (6.10) representa las condiciones iniciales para un suelo de longitud L (cm) con una concentración inicial de cero en la solución del suelo y ninguna fase adsorbida a lo largo del perfil del suelo en el tiempo cero.
- o La ecuación (6.11) representa una condición de frontera llamada "tipo tercero" de convección y dispersión del soluto en la superficie del suelo, en donde se considera que una solución de soluto de concentración C_0 conocida se agrega inicialmente a la superficie del suelo durante cierto intervalo de tiempo.
- o La ecuación (6.12) representa una condición de frontera tipo flux o de Newman en el fondo del perfil del suelo ($X = L$) para todos los tiempos t .
- o El sistema de ecuaciones (6.8) - (6.12) plantea el problema de obtener la solución de una ecuación diferencial parcial no lineal, tipo parabólica, unidimensional, en un medio seminfinito.

6.3. DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO NUMÉRICO

El sistema de ecuaciones (6.8) - (6.12) se resolvió por el método numérico de diferencias finitas implícitas - explícitas de Crank-Nicholson aplicado por Van Genuchten (1997), en donde una vez planteada la solución matemática, dicho autor desarrolló dos programas de computación en lenguaje Fortran para su aplicación, los cuales fueron utilizados en el presente trabajo. A continuación se presenta el planteamiento del método numérico.

6.3.1. Diferencias Finitas

Debido a que el método numérico se resuelve mediante el uso de diferencias finitas, se plantea una descripción del concepto de éstas, así se tiene que la solución analítica de las ecuaciones diferenciales de C como función de X tienen la característica de que ambas son variables continuas, pero en la obtención de una solución numérica se requiere remplazar a éstas por variables discretas; las relaciones representantes de las variables discretas son las ecuaciones de diferencias finitas, las cuales se resuelven numéricamente en sistemas de computación. Parte del método numérico es obtener ecuaciones que relacionen a las variables continuas con las discretas para convertir la ecuación diferencial en una serie de ecuaciones de diferencias finitas para obtener su solución, a continuación se explica cómo se realiza dicha transformación (Von Rosenberg, 1980; Ames, 1977).

En el caso de variables continuas, dos puntos adyacentes de X están separados por una longitud diferencial dX de tal forma que los valores de C en estos dos puntos se relacionan por:

$$C(X + dX) = C(X) + \frac{dC}{dX}(X) \circ dX \quad (6.13)$$

Para variables discretas, la distancia entre dos puntos adyacentes no se aproxima a cero y debe permanecer finita; entonces, cuando estos puntos se separan por diferencias finitas ΔX , la relación exacta que existe entre ellos son las series de Taylor, de tal forma que la ecuación (6.13) para diferencias finitas, se transforma en:

$$C(X + \Delta X) = C(X) + \frac{dC}{dX}(X) \circ \Delta X + \frac{d^2C}{dX^2}(X) \circ \frac{(\Delta X)^2}{2!} + \frac{d^3C}{dX^3}(X) \circ \frac{(\Delta X)^3}{3!} + \dots + \quad (6.14)$$

En variables discretas se define un número finito de puntos espaciados equitativamente en un intervalo adimensionalizado de 0 a 1, como se muestra en la figura 6.2. El incremento entre los puntos es la diferencia finita ΔX . El valor de la variable discreta en cada uno de estos puntos se denota por el subíndice i y se define como:

$$X_i = i(\Delta X) \quad (6.15)$$

El subíndice i toma valores integrales de 0 a M , donde M es el número total de incrementos en el intervalo completo de 0 a 1. Las relaciones entre los valores de la variable independiente y los puntos quedan como:

$$X_{i+1} = X_i + \Delta X \quad (6.16)$$

$$X_{i-1} = X_i - \Delta X \quad (6.17)$$

La variable dependiente C en función de la variable independiente se denota de la misma manera que en el caso continuo:

$$C(X_i) = C_i \quad (6.18)$$

Aplicando esta nomenclatura a las series de Taylor se tiene:

$$C_{i+1} = C_i + \left(\frac{dC}{dX}\right)_i \Delta X + \left(\frac{d^2C}{dX^2}\right)_i \frac{(\Delta X)^2}{2!} + \left(\frac{d^3C}{dX^3}\right)_i \frac{(\Delta X)^3}{3!} + \dots + \quad (6.19)$$

$$C_{i-1} = C_i - \left(\frac{dC}{dX}\right)_i \Delta X + \left(\frac{d^2C}{dX^2}\right)_i \frac{(\Delta X)^2}{2!} - \left(\frac{d^3C}{dX^3}\right)_i \frac{(\Delta X)^3}{3!} + \dots - \quad (6.20)$$

A partir de estas dos últimas ecuaciones se pueden obtener las ecuaciones de diferencias finitas que representen las derivadas continuas de las ecuaciones diferenciales. A continuación se mencionan los tipos de diferencias finitas comúnmente utilizados.

1. Diferencia finita análoga a la primera derivada de 1° orden

Ecuación que representa y sustituye a la derivada continua de 1° orden de una ecuación diferencial. A partir de la ecuación (6.19) ésta adquiere la forma:

$$\left(\frac{dC}{dX}\right)_i = \frac{C_{i+1} - C_i}{\Delta X} - \left(\frac{d^2C}{dX^2}\right)_i \frac{\Delta X}{2!} - \left(\frac{d^3C}{dX^3}\right)_i \frac{(\Delta X)^2}{3!} - \dots \quad (6.21)$$

El primer término del lado derecho es la ecuación de diferencia finita análoga a la primera derivada, la cual contiene valores de la variable dependiente en dos puntos adyacentes y el incremento en la variable independiente. El error de esta analogía es del orden del primer término que contiene ΔX en las derivadas, en este caso la serie se trunca en $(d^2C/dX^2)_i \Delta X/2!$, ya que este término contiene ΔX elevado a la primera potencia, por lo que se tiene un error de truncación de 1° orden y se dice que la analogía es una corrección de primer orden.

2. Diferencia finita análoga a la primera derivada de 2° orden

Otra representación que se obtiene restando la ecuación (6.20) de (6.19), quedando la siguiente ecuación, escrita explícitamente para la primera derivada como:

$$\left(\frac{dC}{dX}\right)_i = \frac{C_{i+1} - C_{i-1}}{2(\Delta X)} - \left(\frac{d^3C}{dX^3}\right)_i \frac{(\Delta X)^2}{6} - \dots \quad (6.22)$$

El primer término del lado derecho es la ecuación de diferencia finita análoga a la primera derivada con corrección de 2° orden, debido a que el segundo término del lado derecho tiene ΔX^2 y en éste se trunca la serie.

3. Diferencia finita análoga a la segunda derivada

Esta diferencia se obtiene por adición de (6.19) con (6.20), obteniéndose:

$$\left(\frac{d^2C}{dX^2}\right)_i = \frac{C_{i+1} - 2C_i + C_{i-1}}{(\Delta X)^2} - \left(\frac{d^4C}{dX^4}\right)_i \frac{(\Delta X)^2}{12} - \dots \quad (6.23)$$

El primer término del lado derecho es la ecuación de diferencia finita análoga a la segunda derivada con corrección de segundo orden, debido a que la serie se trunca en el segundo término, el cual contiene $(\Delta X)^2$.

Estas tres analogías se sustituyen por las derivadas continuas de una ecuación diferencial a resolverse, obteniéndose la ecuación de diferencias finitas representativa del problema. A continuación se explica como se realiza esta sustitución para funciones de dos variables discretas.

6.3.2. Nomenclatura para una Función de dos Variables Discretas

Dos variables independientes continuas representan la región de un plano, en la cual, la variable de longitud X varía entre 0 y 1 y la variable de tiempo t se incrementa sin límite a partir de cero. El plano (X, t) descrito es un arreglo semi-infinito (cuadro sin tapa) del primer cuadrante positivo con líneas $X = 0$ y $X = 1$. Para una apreciación más clara, la figura 6.3 muestra dicho arreglo, el cual presenta las siguientes características:

- Las nuevas variables discretas, (también llamadas X, t) están definidas por los puntos localizados que se muestran en la figura 6.3.
- La región del eje X abarca de 0 a 1 dividida en M incrementos iguales de tamaño ΔX , con una red de puntos en cada frontera.
- El eje de t se divide en incrementos de tamaño Δt ; para muchas soluciones numéricas es deseable incrementar el tamaño de paso de tiempo, Δt , conforme la solución progresa, por lo tanto los puntos discretos no son eventualmente ni igualmente espaciados a lo largo del eje t y dicho valor se incrementa sin límite a partir de cero.
- El subíndice i se usa para indicar la posición a lo largo del eje X y el subíndice j se aplica para el eje t .

El valor de la variable discreta X en un punto dado, se especifica mediante la ecuación (6.15) y los valores adyacentes a ésta por las ecuaciones (6.16) y (6.17). El valor de la variable t en cada punto, debido a que Δt no es constante, queda dado por:

$$t_j = \sum_{m=1}^j (\Delta t)_m \quad (6.24)$$

El valor en un punto dado de la variable dependiente C en función de las dos variables independientes, X_i y t_j se representa como:

$$C(X_i, t_j) = C_{i,j} \quad (6.25)$$

En las ecuaciones diferenciales ordinarias se resuelve en forma simultánea un sólo renglón de puntos en los cuales la variable dependiente no es conocida, mediante ecuaciones de diferencias finitas escritas para cada punto. Para las ecuaciones diferenciales parciales parabólicas, el valor de la variable dependiente es desconocida en un renglón de puntos y en cada nivel de tiempo y hay un número ilimitado de niveles de tiempo por lo que no es factible, como en el caso anterior, resolver todos los valores de C simultáneamente.

La técnica empleada para resolver dichos valores desconocidos de C es usar valores conocidos de ésta en un nivel de tiempo anterior o de más abajo, iniciándose el proceso con los valores de C del nivel de tiempo inicial, donde $j=0$, que se especifican por la condición de frontera inicial (6.10), los cuales se usan para conocer los valores desconocidos de C en el nivel de tiempo siguiente, $j=1$; continuándose con el mismo proceso para encontrar el valor de C en $j=2$ a partir de los ahora conocidos valores de C en $j=1$. El procedimiento se sigue para tantos incrementos de tiempo como sea deseado.

Las ecuaciones de diferencias finitas se formulan de tal manera que ellas contengan valores de C en dos niveles de tiempo consecutivos. El subíndice j se usa para designar el último nivel en el cual los valores de C son conocidos, y el índice $j+1$ se aplica para designar el siguiente nivel en donde los valores de C son desconocidos.

6.3.3. Planteamiento de la Ecuación de Crank-Nicholson

Estas ecuaciones sirven para obtener analogías de diferencias finitas de corrección de 2° orden para sustituirlas por las derivadas parciales de la ecuación diferencial de dos variables independientes. En este método todas las diferencias finitas son descritas alrededor del punto $X_i, t_{j+1/2}$, que se encuentra a la mitad del nivel de tiempo conocido t_j y desconocido t_{j+1} . En la figura 6.3 se señala dicho punto con un símbolo de cruz. En este método los valores de la variable dependiente C se calculan solo en los puntos representados por círculos de la figura 6.3. Así, para este método la diferencia finita de corrección de 2° orden análoga a la derivada de tiempo en el punto $X_i, t_{j+1/2}$ queda expresada como:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{i,j+1/2} = \frac{C_{i,j+1} - C_{i,j}}{\Delta t} - \left(\frac{\partial^3 C}{\partial t^3}\right)_{i,j+1/2} \frac{(\Delta t)^3}{24} - \dots \quad (6.26)$$

El secreto de este método es la forma en que las derivadas parciales en función de X se aproximan para evaluarse en el nivel de tiempo $j+1/2$, sin requerir el cálculo de la variable dependiente en dicho nivel. Esto se realiza promediando las diferencias finitas de los puntos (X_i, t_j) y (X_i, t_{j+1}) , quedando las derivadas parciales como:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial X}\right)_{i,j+1/2} = \frac{1}{2} \left[\frac{C_{i+1,j} - C_{i-1,j}}{2(\Delta X)} + \frac{C_{i+1,j+1} - C_{i-1,j+1}}{2(\Delta X)} \right] \quad (6.27)$$

$$\left(\frac{\partial^2 C}{\partial X^2}\right)_{i,j+1/2} = \frac{1}{2} \left[\frac{C_{i+1,j} - 2C_{i,j} + C_{i-1,j}}{(\Delta X)^2} + \frac{C_{i+1,j+1} - 2C_{i,j+1} + C_{i-1,j+1}}{(\Delta X)^2} \right] \quad (6.28)$$

La ecuación de diferencia finita de nombre "Crank-Nicholson" representativa de una ecuación diferencial parcial, se obtiene sustituyendo las analogías de las ecuaciones (6.26), (6.27) y (6.28) en la ecuación diferencial parcial original, siendo ecuación obtenida la llamada ecuación de Crank Nicholson que se resuelve en forma matricial con ayuda de las condiciones iniciales y frontera y un programa de computación numérica (Von Rosenberg, 1980; Ames, 1977). A continuación se muestra el planteamiento de la solución de las ecuaciones (6.8) y (6.9) junto con las condiciones iniciales y de frontera (6.10), (6.11) y (6.12) aplicando esta metodología numérica.

Primeramente, se desarrollan las ecuaciones de diferencias finitas equivalentes a las ecuaciones (6.8) y (6.9) sustituyendo las variables continuas por las variables discretas como:

$$C(X, t) = C(i \Delta X, j \Delta t) = C_{i,j} \quad (6.29)$$

Donde:

$$\begin{aligned} X &= i \Delta X & t &= j \Delta t \\ i &= 1, 2, 3, \dots, N & j &= 1, 2, 3, \dots, N \end{aligned} \quad (6.30)$$

Después las ecuaciones (6.26), (6.27) y (6.28) se sustituyen por las derivadas parciales de las ecuaciones (6.8) y (6.9), transformándose estas dos últimas en:

$$\begin{aligned} (R_{i,j+1/2})_r \frac{C_{i,j+1} - C_{i,j}}{\Delta t} &= \frac{D_h}{2} \left[\frac{C_{i+1,j} - 2C_{i,j} + C_{i-1,j}}{(\Delta X)^2} + \frac{C_{i+1,j+1} - 2C_{i,j+1} + C_{i-1,j+1}}{(\Delta X)^2} \right] - \frac{v}{2} \left[\frac{C_{i+1,j} - C_{i-1,j}}{2(\Delta X)} + \frac{C_{i+1,j+1} - C_{i-1,j+1}}{2(\Delta X)} \right] \\ (R_{i,j+1/2})_r &= \frac{P}{6} n K_d C_r^{n-1} + 1 \end{aligned} \quad (6.31)$$

en donde C_r es la concentración promedio entre el paso de tiempo j conocido y el paso de tiempo desconocido $j+1$, así:

$$C_r = \left([C_{i,j+1}]_r + C_{i,j} \right) / 2 \quad (6.32)$$

donde r es el número de iteraciones. En Crank-Nicholson las analogías de las derivadas son centradas en el nivel de tiempo $t_{j+1/2}$ por lo tanto la analogía del término que contiene el coeficiente no lineal (R) se evalúa en el mismo nivel de tiempo.

Factorizando y colocando de un lado de la ecuación (6.31) los términos del nivel de tiempo $j+1$ y del otro los del nivel de tiempo j , se tiene:

$$\begin{aligned} \left[-D_h + \frac{v(\Delta X)}{2} \right] C_{i-1,j+1} + \left[\frac{2(\Delta X)^2 (R_{i,j})_r}{(\Delta t)} + \frac{D_h}{2} \right] C_{i,j+1} + \left[-D_h + \frac{v(\Delta X)}{2} \right] C_{i+1,j+1} = \\ \left[D_h + \frac{v(\Delta X)}{2} \right] C_{i-1,j} + \left[\frac{2(\Delta X)^2 (R_{i,j})_r}{(\Delta t)} - \frac{D_h}{2} \right] C_{i,j} - \left[-D_h + \frac{v(\Delta X)}{2} \right] C_{i+1,j} \end{aligned} \quad (6.33)$$

Esta última ecuación es la representación en diferencias finitas de Crank -Nicholson de la ecuación de convección-dispersión (6.8) y (6.9).

6.3.4. Evaluación de Condiciones de Frontera

En la ecuación de diferencia finita (6.33) existen $M+1$ puntos para M incrementos con $M-1$ ecuaciones a resolverse, que no alcanzan para obtener la solución de dicha ecuación ya que el número de puntos debe ser igual al número de ecuaciones, entonces para emparejamiento de la situación (obtención de las dos ecuaciones faltantes), se hace uso de las condiciones de frontera, las cuales especifican C para $i = 0$ (C_0) e $i = M+1$ (C_{M+1}), es decir, la variable dependiente en los puntos externos y así obtener $M-1$ puntos con $M-1$ ecuaciones. A continuación se muestra la realización de dicho procedimiento para lo cual, según la literatura, se recomienda utilizar el arreglo de puntos matemáticos mostrado en la figura 6.4.

En este arreglo no hay puntos en las fronteras por lo tanto el número de valores no conocidos de C es equivalente al número de incrementos para todos los tipos de condiciones de frontera. También existen dos puntos fuera de las fronteras, al final de cada lado, representados por X_0 y X_{M+1} y el valor de la variable independiente en cada punto está dado por $X_i = (i-1/2)\Delta x$. Así, los valores de C en los dos puntos exteriores C_0 y C_{M+1} se eliminan de (6.33) por las condiciones de frontera; para lo cual se desarrollan dos ecuaciones finitas utilizando dichas condiciones en los puntos intermedios entre (X_0, X_1) y (X_M, X_{M+1}) (Von Rosenberg, 1980).

Condición de frontera en el primer extremo, para $X = 0$

$$\left(-D_n \frac{\partial C}{\partial X} + vC \right) = vC_0 \quad (6.34)$$

En este caso el valor de C para $X = 0$ es el promedio de C_0 y C_1 :

$$\begin{aligned} C_{1/2,j} &= \frac{C_{1,j} + C_{0,j}}{2} \\ C_{1/2,j+1} &= \frac{C_{1,j+1} + C_{0,j+1}}{2} \end{aligned} \quad (6.35)$$

La derivada parcial está dada por:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C}{\partial X} \right)_{1/2,j} &= \frac{C_{1,j} - C_{0,j}}{\Delta X} \\ \left(\frac{\partial C}{\partial X} \right)_{1/2,j+1} &= \frac{C_{1,j+1} - C_{0,j+1}}{\Delta X} \end{aligned} \quad (6.36)$$

Sustituyendo las ecuaciones (6.35) y (6.36) en (6.34) se obtiene la condición de frontera expresada en forma de diferencias finitas:

para j :

$$\left[-D_h \left(\frac{C_{1,j} - C_{0,j}}{\Delta X} \right) + v \left(\frac{C_{1,j} + C_{0,j}}{2} \right) \right] = v C_0 \quad (6.37)$$

para $j+1$:

$$\left[-D_h \left(\frac{C_{1,j+1} - C_{0,j+1}}{\Delta X} \right) + v \left(\frac{C_{1,j+1} + C_{0,j+1}}{2} \right) \right] = v C_0 \quad (6.38)$$

Despejando $C_{0,j}$ de (6.37) y $C_{0,j+1}$ de (6.38) se obtiene:

$$C_{0,j} = \frac{2(\Delta X)vC_0}{2D_h + v(\Delta X)} + C_{1,j} \left[\frac{2D_h - v(\Delta X)}{2D_h + v(\Delta X)} \right] \quad (6.39)$$

$$C_{0,j+1} = \frac{2(\Delta X)vC_0}{2D_h + v(\Delta X)} + C_{1,j+1} \left[\frac{2D_h - v(\Delta X)}{2D_h + v(\Delta X)} \right] \quad (6.40)$$

Sustituyendo estas las ecuaciones (6.39) y (6.40) en la ecuación de diferencias finitas principal (6.33) con $X_i = 0$ en $i = 1$, se obtiene en forma factorizada la siguiente ecuación:

$$\left[\frac{-D_h + v(\Delta X)}{2} + \frac{2(\Delta X)^2 (R_{1,j+1/2})_r}{\Delta t} \right] C_{1,j+1} + \left[\frac{-2D_h + v(\Delta X)}{2} \right] C_{2,j+1} = \left[\frac{D_h - v(\Delta X)}{2} + \frac{2(\Delta X)^2 (R_{1,j+1/2})_r}{\Delta t} \right] C_{1,j} - \left[\frac{-2D_h + v(\Delta X)}{2} \right] C_{2,j} + 2vC_0(\Delta X) \quad (6.41)$$

en donde $(R_{i,j+1/2})_r$ se transforma en $(R_{1,j+1/2})_r$ y:

$$C_r = \frac{1}{2} [C_{1,j+1} + C_{1,j}] \quad (6.42)$$

Condición de frontera en el segundo extremo, para $X = L$

$$\frac{\partial C}{\partial X}(L, t) = 0 \quad (6.43)$$

En este caso se tiene que $i = M$ y $X_M = L$ y la derivada parcial se transforma como:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C}{\partial X}\right)_{M+1/2, j} &= \frac{C_{M+1, j} - C_{M, j}}{\Delta X} \\ \left(\frac{\partial C}{\partial X}\right)_{M+1/2, j+1} &= \frac{C_{M+1, j+1} - C_{M, j+1}}{\Delta X} \end{aligned} \quad (6.44)$$

Sustituyendo las ecuaciones (6.44) en (6.43) y despejando C_{M+1} se obtiene:
para j y $j+1$:

$$\begin{aligned} C_{M+1, j} &= C_{M, j} \\ C_{M+1, j+1} &= C_{M, j+1} \end{aligned} \quad (6.45)$$

Sustituyendo $i = M$ y las ecuaciones (6.45) en la ecuación de diferencias finitas principal (6.33) se obtiene:

$$\begin{aligned} -\left[\frac{2D_h + v(\Delta X)}{2}\right] C_{M-1, j+1} + \left[\frac{2(\Delta X)^2 (R_{M, j+1/2})_r}{\Delta t} + \frac{-D_h + v(\Delta X)}{2}\right] C_{M, j+1} = \\ \left[\frac{2D_h + v(\Delta X)}{2}\right] C_{M-1, j} + \left[\frac{2(\Delta X)^2 (R_{M, j+1/2})_r}{\Delta t} + \frac{D_h - v(\Delta X)}{2}\right] C_{M, j+1/2} \end{aligned} \quad (6.46)$$

en donde $(R_{i, j+1/2})_r$ se transforma en $(R_{M, j+1/2})_r$ y:

$$C_r = [(C_{M, j+1/2}) + C_{M, j}] / 2 \quad (6.47)$$

Las ecuaciones (6.33), (6.41) y (6.46) representan una matriz tridiagonal, en donde los términos de los corchetes forman los coeficientes de la matriz, los términos $C_{i-1, j+1}$, $C_{i, j+1}$ y $C_{i+1, j+1}$ son las variables dependientes (incógnitas) y los términos $C_{i-1, j}$, $C_{i, j}$ y $C_{i+1, j}$ son los valores conocidos (términos independientes). Los valores del subíndice i varían de 1 a M y los del subíndice j de cero hasta el tiempo deseado en calcularse.

La solución de esta matriz se realiza aplicando el método de "Algoritmo de Tomas" para solución de matrices, con la inclusión de un mecanismo iterativo de cálculo consistente en lo siguiente: se propone un valor de $C_{i,j+1}$, después se calculan los valores de C_r y $R_{i,j+1/2}$ y se sustituyen en la matriz de coeficientes, una vez formada dicha matriz con valores reales, se resuelve y se calculan las incógnitas del nivel de tiempo $j+1$. Si el valor de $C_{i,j+1}$ calculado es igual al propuesto inicialmente, la iteración termina, en caso contrario ésta continúa hasta que dichos valores coincidan; después se pasa al siguiente nivel de tiempo y se aplica el mismo procedimiento y así sucesivamente para cada nivel de tiempo que se va calculando. Las concentraciones para el primer nivel de tiempo, es decir cuando $j=0$ están dadas por la condición inicial y a partir de éstas se calculan las concentraciones de los tiempos siguientes. De acuerdo al arreglo de puntos mostrado en la figura 6.4, con las condiciones de frontera se elimina el cálculo de dos concentraciones (C_0 y C_{M+1}) y entonces el sistema matricial total a resolverse en M incrementos queda representado por las siguientes ecuaciones (Von Rosenberg, 1980):

	<u>Ecuaciones</u>
Para $i = 1$	(6.41) y (6.42)
Para $2 \leq i \leq (M-1)$	(6.32) y (6.36)
Para $i = M$	(6.46) y (6.47)

6.3.5. Programas de Computación

6.3.5.1. Programa MOB1

Este programa resuelve las ecuaciones (6.32) y (6.33) junto con las condiciones inicial y de frontera anteriormente mencionadas, utilizando las ecuaciones de diferencias finitas descritas con anterioridad. Debido a la no linealidad en la concentración, un esquema de solución iterativo es aplicado cuando el exponente n se desvía más de 0.05 unidades de 1. El factor de retardación R es entonces evaluado en la mitad del nivel de tiempo $(t + 1/2 \Delta t)$.

El programa fue creado y denominado con éste nombre por Van Genuchten (1997) y obtenido mediante comunicación personal con el autor. Dicho programa funciona en lenguaje Fortran 77 con la utilización de los archivos: MOB1.FOR, que contiene el listado del programa; MOB1.IN, archivo de introducción de datos; MOB1.OUT, archivo que proporciona los resultados; MOB1.EXE, archivo ejecutable del programa.

Por medio del uso de este programa se calcularon los perfiles de profundidad X contra concentración en solución C a diferentes tiempos de migración, utilizando como datos para los parámetros del modelo los valores obtenidos experimentalmente.

6.3.5.2. Programa CFITIM

Este programa está diseñado para el ajuste de datos de concentraciones de efluentes experimentales en función del tiempo, el cual resuelve las ecuaciones (6.8) y (6.9) con el valor de n igual a 1 (caso lineal) y las condiciones de frontera (6.10), (6.11) y (6.12).

Para problemas no lineales, los autores proponen una linealización de la isoterma no lineal para obtener un valor de k_d lineal y utilizarlo en dicho programa. Ellos proponen dos métodos de linealización. En el primero proponen que el área bajo la curva de una isoterma lineal ($S=k_dC$) es igual al área bajo la curva de una isoterma no lineal en el intervalo de concentraciones usado en un experimento de columna, representándose esto con la siguiente ecuación:

$$\int_{C_1}^{C_0} k_d C dC = \int_{C_1}^{C_0} K_d C^n dC \quad (6.48)$$

Entonces, para una concentración en la matriz del suelo de cero (6.48) se convierte en:

$$k_d = \frac{2K_d C_0^{n-1}}{n+1} \quad (6.49)$$

donde K_d es el coeficiente de distribución no lineal y k_d el lineal y n el exponente no lineal. Para este trabajo se utilizó la linealización de la ecuación (6.52).

El programa CFITIM trabaja en forma adimensional, por lo que los datos de los parámetros se deben introducir en forma de grupos dimensionales; así se ocuparon las siguientes dimensionalizaciones:

$$T = \frac{vt}{L} \quad (6.50) \quad Z = \frac{X}{L} \quad (6.51)$$

$$Pe = \frac{vL}{D_h} \quad (6.52) \quad C_1 = \frac{C - C_i}{C_0 - C_i} \quad (6.53)$$

donde C_i es la concentración inicial de soluto en la solución del suelo de la columna antes de agregar el influente, en nuestro caso $C_i = 0$, a T se le denomina número de volumen de poro, a Pe número de Peclet de la columna y a C_1 concentración relativa. Este programa también hace uso del coeficiente de retardación y del tiempo de pulso dimensional T_1 , expresados como:

$$R = 1 + \frac{\rho k_d}{\theta} \quad (6.54)$$

$$T_1 = \frac{vt_0}{L} \quad (6.55)$$

Introduciendo estos 6 grupos en la ecuación (6.8) para expresarla en forma dimensional, queda como :

$$R \frac{\partial C_1}{\partial T} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_1}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_1}{\partial Z} \quad (6.56)$$

y la concentración del efluente de salida expresada también en forma dimensional es:

$$C_e(T) = \begin{cases} C_1(L, T) & 0 < T < T_1 \\ C_1(L, T) - C_1(L, T - T_1) & T > T_1 \end{cases} \quad (6.57)$$

El programa CFITIM resuelve las ecuaciones (6.56) y (6.57) junto con las condiciones de frontera (6.10), (6.11) y (6.12) (expresadas en forma dimensional) para proporcionar perfiles de T contra C_e , para lo cual el programa pide como datos de entrada los valores de R , Pe , T_1 y la serie de datos experimentales de tiempo contra concentración del efluente expresados en forma de $C_e(T)$ y T . Se pueden introducir los valores de los tres grupos y calcular la curva de efluente correspondiente a dichos valores y compararla con la experimental o introducir solo los datos experimentales con alguno o ninguno de los parámetros y por medio de ajuste de estos datos obtener los valores de los parámetros dimensionales que satisfagan a dichos datos. Se puede calcular 1, 2 o los tres grupos dimensionales. La técnica para este último ajuste se realiza por el método "Cerca del Máximo de Marquardt" (1963), el cual se basa en una interpolación óptima entre las series de expansión de Taylor y el método de rápida descendencia, una descripción más detallada de éste método se muestra en Daniel y Wood (1973).

Al igual que el programa MOB1, el CFITIM también fue desarrollado por Van Genuchten (1981b) en lenguaje fortran 77, con la utilización de los archivos: CFITIM.FOR, CFITIM.IN, CFITIM.OUT y CFITIM.EXE.

6.4. AJUSTE TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE DATOS

Se realizó la correlación de resultados experimentales con los obtenidos a través del modelo anterior; en la tabla 6.1 se muestran los resultados obtenidos utilizando ambos programas. Primeramente se muestran los valores de los parámetros y grupos dimensionales contenidos en el modelo, que generan, lo más cercano posible, curvas de profundidad y efluentes iguales a las obtenidas experimentalmente; después se muestran los datos numéricos utilizados en ambos programas. Para todos los casos simulados se utilizó un paso de tiempo $\Delta t = 0.01$ y una tolerancia absoluta de iteración, $TOL = 0.0002$. Dentro de los programas las variables independientes se especificaron como:

$$X \text{ (cm)} = NN * \Delta X$$

$$t \text{ (días)} = NSTEP * \Delta t$$

A continuación se describen las características principales de los ajustes realizados.

6.4.1. Curvas de Profundidad

Para obtención de éstas se aplicó el programa MOB1, que se le alimentó como datos iniciales los valores de los parámetros obtenidos experimentalmente, para obtener una curva de profundidad X contra concentración en solución C lo más semejante posible a la encontrada experimentalmente; si no existía coincidencia entre ambas curvas los valores de los parámetros se fueron variando hasta la obtención de dicha igualdad de curvas. Primero se varió, hasta donde fue posible, el coeficiente de difusión y después el valor del coeficiente de distribución K_d . El ajuste se realizó para el tiempo total de operación de cada columna.

De acuerdo con lo anterior, se tuvieron dos tipos de curvas de profundidad, las experimentales y las teóricas, éstas últimas provenientes de los resultados proporcionados por el programa mediante el uso de los parámetros mostrados en la tabla 6.1 y cuyos valores obtenidos se muestran en el grupo de tablas 6A al final del capítulo. Después para evaluar el grado de semejanza obtenido entre las curvas experimentales y las teóricas, en el grupo de tablas 6B se muestra la correlación entre ambas mediante un análisis estadístico, donde se muestra el análisis de ANOVA para determinación de la validez del ajuste y parámetros de eficiencia de ajuste como son desviaciones estándar, porcentaje de ajuste, coeficientes de correlación y variación y se muestran los datos teóricos y experimentales correlacionados en dicho análisis estadístico descrito en el apéndice (secciones 10.3.3.1 y 10.3.3.2.) Finalmente en las gráficas 6.1 a 6.6 se muestran ambos tipos de curvas para cada columna.

En el grupo de tablas 6B se observa que se obtiene un buen ajuste de curvas con el uso de los parámetros establecidos en la tabla 6.1. De los datos estadísticos, se tiene un porcentaje de ajuste del 98% en promedio, el cual equivale a tener un coeficiente de correlación de 0.9 y un coeficiente de variación (porcentaje de error no ajustado) de alrededor de 15%, además en todos los casos el valor de "F" fue más grande que los "F" críticos¹, dentro de un intervalo de confianza de 95 y 99%, lo cual significa que el ajuste realizado es válido.

En la tabla 6.1. se observa que el ajuste se logra realizar utilizando valores de K_d entre 2 a 5 L/kg y de D_h entre 1 a 50 cm²/s, dependiendo del valor de velocidad utilizado. Experimentalmente se obtuvieron valores de K_d de alrededor de 80 L/kg, resultando ser muy diferentes a los anteriores, de hecho si se corre el modelo con éste último valor se obtiene una migración máxima de arsénico de 10 cm de profundidad y experimentalmente se obtuvo arsénico en los efluentes finales de las columnas (5% de la cantidad total de arsénico del influente), lo cual significa que existe una migración de arsénico mucho mayor de la esperada. En cuanto a los valores de difusión, resultan ser muy parecidos a los que se obtendrían por medio de ecuaciones empíricas de difusión reportadas en literatura. De las curvas obtenidas se observa una mayor migración a través del suelo "M. Zamora-Ilita", en segundo lugar, en una proporción no muy lejana, en los suelos "Café-Oscuro" y "Blanco".

6.4.2. Curvas de Efluentes

Una vez terminado el ajuste anterior se procedió a calcular las curvas de efluentes mediante el programa CFITIM; para lo cual, los valores de los parámetros obtenidos en el ajuste de MOB1 se agruparon para calcular los grupos dimensionales requeridos por el programa, una vez introducidos, se obtuvieron las curvas de efluentes (tiempo contra concentración en solución), las cuales fueron comparadas con las experimentales. Estos cálculos se realizaron fijando una profundidad de $X = L = 20 \text{ cm}$, en el grupo de tablas 6C al final del capítulo se muestran los resultados de las curvas obtenidas, junto con los valores de las experimentales; para apreciación de la diferencia entre ellos, en el grupo de tablas 6D se muestra el análisis estadístico derivado del ajuste entre ambas curvas; cuyas formas se muestran en las gráficas 6.7 a 6.12.

Del análisis estadístico anterior se observa un regular ajuste de las curvas, se obtiene en promedio, un porcentaje de ajuste del 60%, un coeficiente de correlación de 0.60 y un coeficiente de variación del 40%. Esto se puede deber a dos aspectos, por un lado a errores experimentales y por otro a que el modelo no ajusta la realidad del fenómeno en un 100%, reflejándose en estas gráficas su deficiencia, ya que aquí las curvas teóricas se obtuvieron fijando los datos de entrada (provenientes de MOB1) independientemente de que estos fueran los más adecuados para representar a los datos experimentales. A pesar de estos valores de ajuste, en todos los casos se obtienen valores de "F" más grandes de los "F" críticos¹, para un intervalo del 95% de confianza, teniendo un ajuste de tipo simplemente significativo, es decir, que existe una confianza de 95% de que los datos se ajusten al modelo propuesto, con lo cual se considera un ajuste válido a pesar de esta situación. Estas curvas muestran un comportamiento con tendencia a la saturación sin llegar completamente a ella (ascendencia de la curva hasta un pico y después una descendencia, en algunos casos más marcada que en otros).

6.4.3. Exactitud del Método Numérico

Para evaluar la eficiencia del método numérico se realizó una comparación de resultados proporcionados por este método con los que se obtienen usando la solución analítica del mismo. Para el caso no lineal ($n \neq 1$) el modelo no tiene solución analítica, pero para el caso lineal existen varias soluciones dependiendo de las condiciones de frontera aplicadas. En las figuras 6.5 y 6.6 se presentan las soluciones analíticas que existen para este modelo (caso lineal), de acuerdo a las distintas condiciones de frontera que pueden aplicarse (Van Genuchten y Wierenga, 1986).

Se aplicó la solución analítica Brenner, (1962) que es la que maneja las condiciones de frontera planteadas en este trabajo. Para el cálculo de ambos tipos de soluciones (analítica y numérica) se usó una $n=1$ y el coeficiente de distribución lineal, proveniente del no-lineal obtenido a partir de la ecuación (6.49).

¹ La prueba de "F" se realiza en los análisis estadísticos de ANOVA (ver apéndice sección 10.3.3.2), para evaluar si un ajuste matemático de datos se considera como válido.

Dicho análisis comparativo se realizó para cada una de las columnas; en todas se encontró la misma proporción de diferencia entre los valores dados por la solución numérica con los obtenidos de la solución analítica. En el grupo de tablas 6E se muestran los resultados de cada solución, para cuatro casos de curvas de profundidad, tres de ellos con diferentes suelos y uno con diferente concentración. Para evaluar el grado de exactitud del método numérico se utilizó el concepto de exactitud (% RD), mostrado en la tabla 10.1 del apéndice, en donde se seleccionaron como valores reales o exactos a los proporcionados por la solución analítica y como valores obtenidos o desviados los de la solución numérica. En la gráfica 6.13 se observa la curva de los resultados obtenidos, referentes al caso de la columna 9. Como se aprecia en la gráfica, existe poca diferencia entre los valores proporcionados por ambos métodos, siendo el valor de alejamiento más grande del 18 %. También se observa que las diferencias entre los valores son más grandes a medida que aumenta la profundidad X debido a que numéricamente se va teniendo mayor número de pasos de profundidad y más iteraciones.

TABLA 6.1
PARÁMETROS DEL MODELO DE TRANSPORTE Y VALORES NUMÉRICOS QUE AJUSTAN LOS DATOS DE PROFUNDIDAD Y EFLUENTES EXPERIMENTALES.

PARÁMETROS	NÚMERO DE COLUMNAS											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
D_h (cm ² /día)	75	50	25	15	1.25	1.50	7	6	5	5	10	12
V (cm/día)	8.9	8.8	5.4	3.2	0.30	0.33	2.95	3.19	1.38	1.50	2.45	14.5
ρ (kg/L)	1.60	1.60	1.34	1.34	1.47	1.47	1.60	1.60	1.34	1.34	1.60	3.25
θ	0.38	0.37	0.43	0.43	0.51	0.54	0.38	0.37	0.41	0.45	0.40	1.60
K_d (L/kg)	5.8	3.5	4.5	5	2.6	3	1.8	1.6	1.8	2	4.2	0.41
n	0.92	0.92	0.82	0.82	0.93	0.93	0.92	0.92	0.82	0.82	0.92	3.30
k_d lineal (L/kg)	5.49	3.45	4.36	4.85	2.56	2.96	2.25	2.00	3	3.33	4.14	0.92
R	25.06	15.92	14.60	16.11	8.40	9.05	10.49	9.66	10.80	10.90	17.56	13.68
Pe	2.37	3.52	4.32	4.26	4.8	4.4	8.43	10.63	5.52	6	4.9	4.47
Tt (días)	12	12	18.90	36	232	225	32	30	63.04	56.81	41.64	25.76
T	5.34	5.28	5.10	5.76	3.48	3.71	4.72	4.78	4.35	4.26	5.10	4.17
ΔX	1	1	0.5	1	1	1	0.5	1	1	0.5	1	1
NN	21	21	41	21	21	21	41	21	21	41	21	21
$NSTEP$	1200	1200	1890	3600	23200	22500	3200	3000	6304	5681	4146	2576
$NITT$	1219	1227	1914	3606	23203	22502	3202	3001	6304	5681	4167	2580

Donde:

D_h = Coeficiente de dispersión hidrodinámica.

v = Velocidad intersticial o de agua de poro.

ρ = Densidad.

θ = Contenido volumétrico de agua.

K_d = Coeficiente de distribución no lineal.

n = Exponente de la isoterma de Freundlich no lineal.

k_d = Coeficiente de distribución lineal.

R = Coeficiente de retardación (calculado usando k_d).

Pe = Número de Peclet = $(v^*L)/D_h$.

T_t = Tiempo total de operación.

T = Volumen de poro (tiempo adimensional) = $(v^*t)/L$.

ΔX = Incremento del paso de profundidad.

NN = Número de pasos de profundidad.

$NSTEP$ = Número máximo de pasos de tiempo ejecutados.

$NITT$ = Número total de iteraciones.

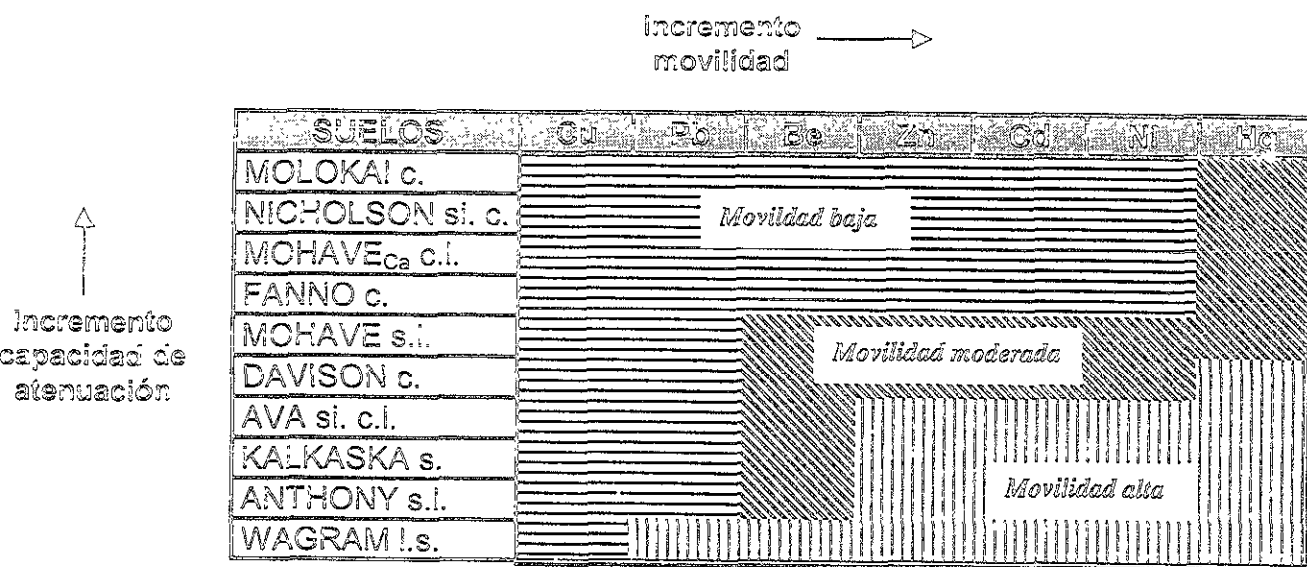


Figura 6.1a. Evaluación cualitativa sobre la movilidad de los cationes.

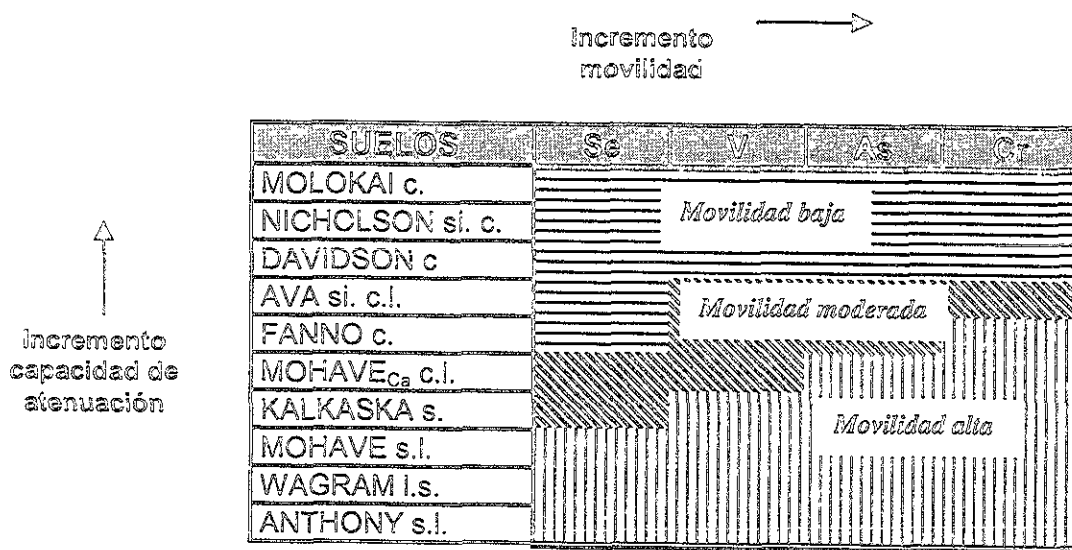


Figura 6.1b. Evaluación cualitativa sobre la movilidad de los aniones.

Figuras 6.1. Evaluación cualitativa de la movilidad de iones a través de diferentes tipos de suelos.

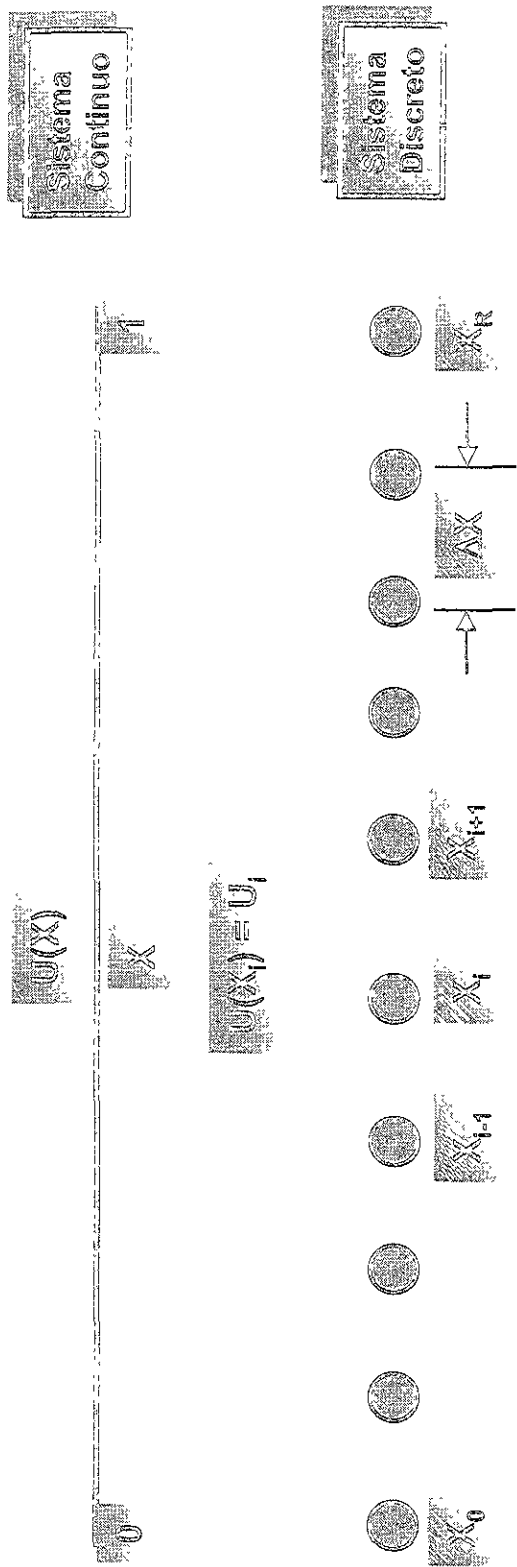


Figura 6.2. Arreglo matemático para representación de variables discretas y continuas en una dimensión.

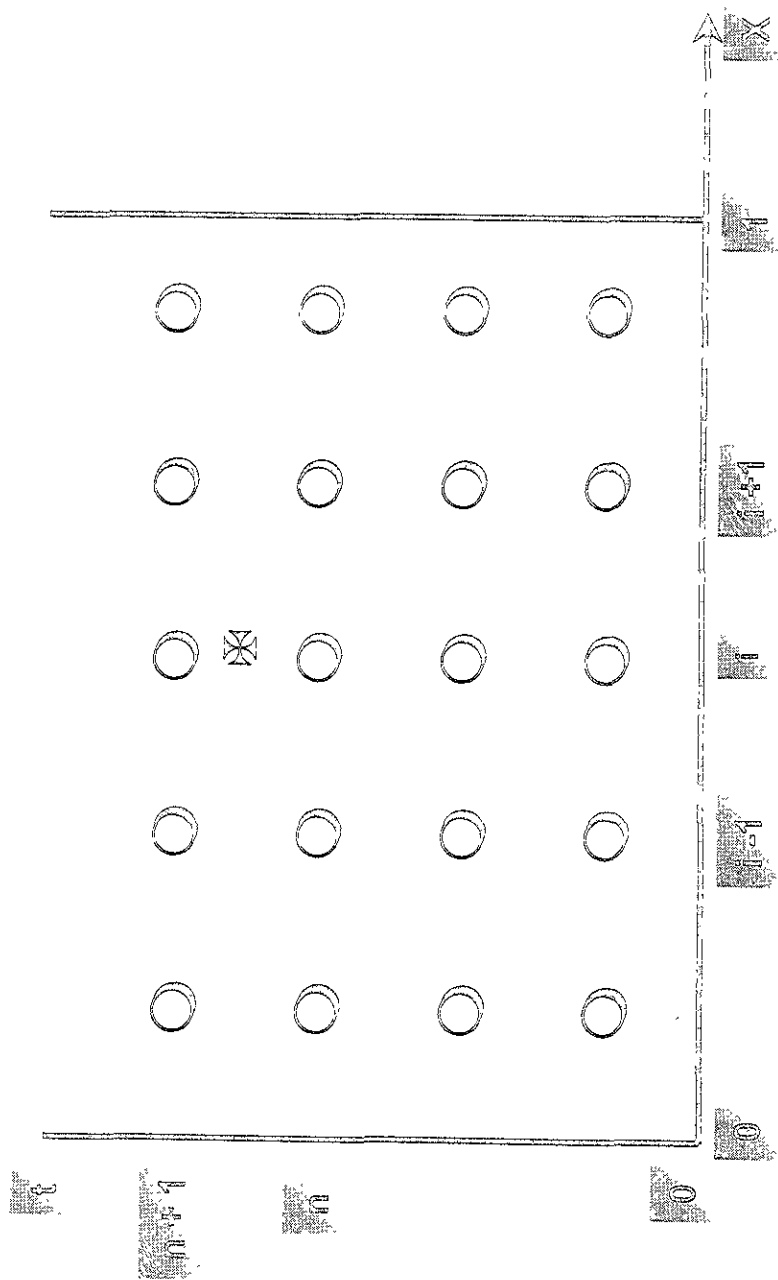


Figura 6.3. Región matemática descrita por un sistema de dos variables discretas e independientes.

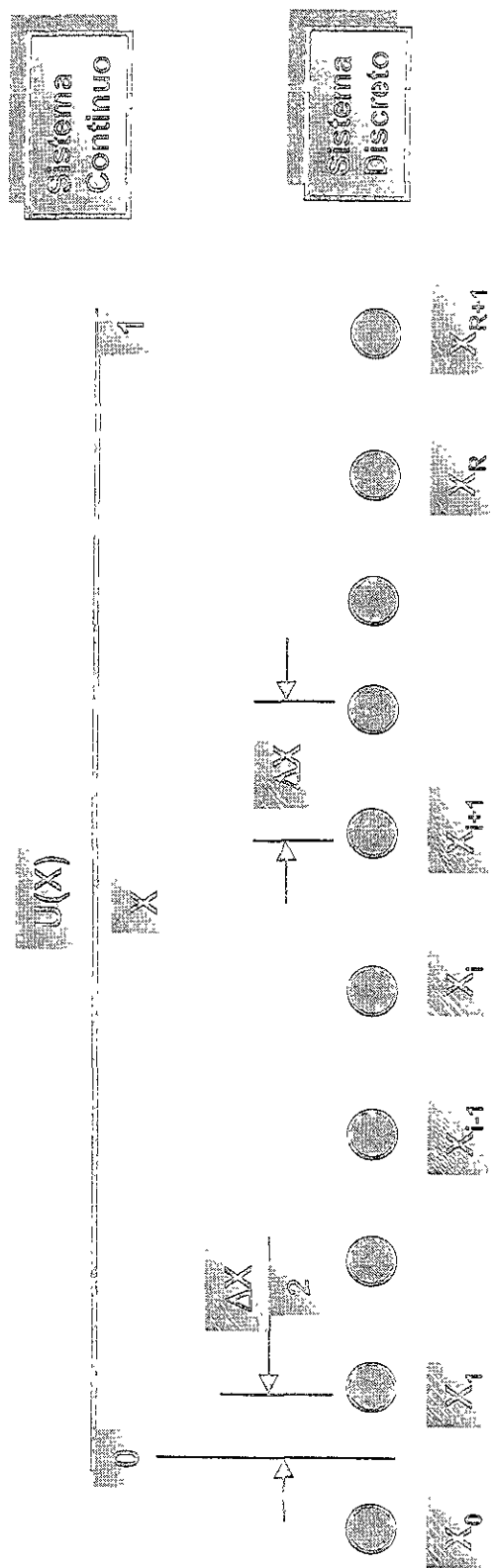


Figura 6.4. Arreglo de puntos en variables discretas para evaluación de condiciones de frontera en un sistema de ecuaciones diferenciales parciales.

CONDICIONES DE FRONTERA
ENTRADA

$$C(0, t) = C_0$$

(R: Lapidus y Amundson, 1952)

$$\left(-D \frac{\partial C}{\partial x} + vC \right)_{x=0} = vC_0$$

(R: Lindstrom et al., 1967)

$$C(0, t) = C_0$$

(R: Cleary y Adrian, 1973)

$$\left(-D \frac{\partial C}{\partial x} + vC \right)_{x=0} = vC_0$$

(R: Brenner, 1962)

$$\frac{\partial C}{\partial x}(0, t) = 0$$

$$\frac{\partial C}{\partial x}(0, t) = 0$$

$$\frac{\partial C}{\partial x}(L, t) = 0$$

$$\frac{\partial C}{\partial x}(L, t) = 0$$

SOLUCIÓN ANALÍTICA

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{Rx - vt}{2(DRt)^{1/2}} \right] + \frac{1}{2} \exp \left(\frac{vx}{D} \right) \operatorname{erfc} \left[\frac{Rx - vt}{2(DRt)^{1/2}} \right]$$

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{Rx - vt}{2(DRt)^{1/2}} \right] + \left(\frac{v^2 t}{\pi DR} \right)^{1/2} \exp \left[\frac{(Rx - vt)^2}{4DRt} \right] + \frac{1}{2} \left(1 + \frac{vx}{D} + \frac{v^2 t}{DR} \right) \exp \left(\frac{vx}{D} \right) \operatorname{erfc} \left[\frac{Rx + vt}{2(DRt)^{1/2}} \right]$$

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \sum_{m=1}^{\infty} 2\beta_m \operatorname{sen} \left(\frac{\beta_m x}{L} \right) \exp \left[\frac{vx}{2D} - \frac{v^2 t}{4DR} - \frac{\beta_m^2 Dt}{L^2 R} \right] + \beta_m \operatorname{cot}(\beta_m) + \frac{vL}{2D} = 0$$

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2vL}{D} \beta_m \left[\beta_m \cos \left(\frac{\beta_m x}{L} \right) + \frac{vL}{2D} \operatorname{sen} \left(\frac{\beta_m x}{L} \right) \right] \exp \left[\frac{vx}{2D} - \frac{v^2 t}{4DR} - \frac{\beta_m^2 Dt}{L^2 R} \right] + \beta_m^2 + \left(\frac{vL}{2D} \right)^2 + \frac{vL}{D} \left[\beta_m^2 + \left(\frac{vL}{2D} \right)^2 \right] + \beta_m \operatorname{cot}(\beta_m) - \frac{\beta_m^2 D}{vL} + \frac{vL}{4D} = 0$$

R = Referencia

Figura 6.5. Soluciones analíticas de la ecuación convección-dispersión para obtención de perfiles de profundidad.

CONDICIONES DE FRONTERA
ENTRADA

$$C_1(0, T) = 1$$

(R: Lapidus y Arundson, 1952)

$$\left(-\frac{1}{P} \frac{\partial C_1}{\partial z} + C_1 \right)_{z=0} = 1$$

(R: Lindstrom et. al., 1967)

$$C_1(0, T) = 1$$

(R: Cleary y Adrian, 1973)

$$\left(-\frac{1}{P} \frac{\partial C_1}{\partial z} + C_1 \right)_{z=0} = 1$$

(R: Brenner, 1962)

$$\frac{\partial C_1}{\partial z}(\infty, T) = 0$$

$$\frac{\partial C_1}{\partial z}(\infty, T) = 0$$

$$\frac{\partial C_1}{\partial z}(1, T) = 0$$

$$\frac{\partial C_1}{\partial z}(1, T) = 0$$

SOLUCIÓN ANALÍTICA

$$C_e = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{P}{4RT} (R-T)^{1/2} \right] + \frac{1}{2} \exp(P) \operatorname{erfc} \left[\frac{P}{4RT} (R+T)^{1/2} \right]$$

$$C_e = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{P}{4RT} (R+T)^{1/2} \right] + \left(\frac{PT}{nR} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{P}{4RT} (R-T)^2 \right] - \frac{1}{2} \left(1 + P + \frac{PT}{R} \right) \exp(P) \operatorname{erfc} \left[\frac{P}{4RT} (R+T)^{1/2} \right]$$

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2\beta_m \operatorname{sen}(\beta_m) \exp \left[\frac{P}{2} \frac{PT}{4R} \frac{\beta_m^2 T}{PR} \right]}{\beta_m^2 + \frac{P^2}{4} + \frac{1}{2}} \left[\beta_m \operatorname{cot}(\beta_m) + \frac{P}{2} = 0 \right]$$

$$C_e = 1 - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2\beta_m \operatorname{sen}(\beta_m) \exp \left[\frac{P}{2} \frac{PT}{4R} \frac{\beta_m^2 T}{PR} \right]}{\beta_m^2 + \frac{P^2}{4} + \frac{1}{2}} \left[\beta_m \operatorname{cot}(\beta_m) + \frac{P^2}{4} = \beta_m^2 \right]$$

R = Referencia

Figura 6.6. Soluciones analíticas de la ecuación convección-dispersión para cálculo de perfiles de efluentes.

GRUPO DE TABLAS 6A.
PERFILES DE PROFUNDIDAD OBTENIDOS A PARTIR DEL PROGRAMA "MOB1"

TABLA 6A.1. SOLUCIÓN COLUMNA 1.
(CASO BASE)

X (cm)	C (mg/L)	S (mg/kg)
0	1.161	6.655
1	1.061	6.125
2	0.961	5.591
3	0.862	5.059
4	0.765	4.535
5	0.672	4.026
6	0.584	3.537
7	0.501	3.073
8	0.425	2.639
9	0.365	2.238
10	0.293	1.874
11	0.236	1.547
12	0.190	1.260
13	0.150	1.010
14	0.116	0.799
15	0.089	0.623
16	0.067	0.483
17	0.051	0.376
18	0.040	0.304
19	0.035	0.266
20	0.035	0.266

TABLA 6A.2. SOLUCIÓN COLUMNA 2.
(CASO BASE)

X (cm)	C (mg/L)	S (mg/kg)
0	1.509	5.111
1	1.420	4.832
2	1.326	4.536
3	1.228	4.228
4	1.128	3.910
5	1.027	3.586
6	0.926	3.260
7	0.826	2.937
8	0.730	2.619
9	0.637	2.312
10	0.550	2.018
11	0.469	1.742
12	0.394	1.486
13	0.327	1.253
14	0.269	1.045
15	0.218	0.863
16	0.177	0.711
17	0.144	0.589
18	0.121	0.503
19	0.109	0.456
20	0.109	0.456

TABLA 6A.3. SOLUCIÓN COLUMNA 3.
(CASO II)

X (cm)	C (mg/L)	S (mg/kg)
0	1.623	6.655
0.5	1.582	6.554
1.5	1.492	6.249
2.5	1.396	5.916
3.5	1.293	5.566
4.5	1.188	5.173
5.5	1.074	4.770
6.5	0.960	4.353
7.5	0.846	3.925
8.5	0.734	3.493
9.5	0.626	3.064
10.5	0.523	2.644
11.5	0.427	2.240
12.5	0.340	1.859
13.5	0.263	1.506
14.5	0.197	1.187
15.5	0.142	0.908
16.5	0.098	0.671
17.5	0.066	0.483
18.5	0.044	0.350
19.5	0.035	0.286
20.0	0.035	0.286

TABLA 6A.4. SOLUCIÓN COLUMNA 4.
(CASO II)

X (cm)	C (mg/L)	S (mg/kg)
0	1.628	7.457
1	1.545	7.142
2	1.454	6.795
3	1.356	6.418
4	1.252	6.014
5	1.145	5.586
6	1.034	5.138
7	0.922	4.676
8	0.810	4.206
9	0.700	3.733
10	0.595	3.266
11	0.495	2.811
12	0.403	2.375
13	0.320	1.966
14	0.247	1.590
15	0.185	1.253
16	0.134	0.962
17	0.085	0.723
18	0.067	0.546
19	0.052	0.446
20	0.052	0.446

TABLA 6A.5. SOLUCIÓN COLUMNA 5.
(CASO III)

X (cm)	C (mg/L)	S (mg/kg)
0	1.706	4.272
1	1.633	4.102
2	1.550	3.909
3	1.461	3.700
4	1.366	3.475
5	1.266	3.238
6	1.163	2.991
7	1.057	2.738
8	0.951	2.482
9	0.847	2.227
10	0.745	1.977
11	0.647	1.735
12	0.556	1.505
13	0.471	1.290
14	0.394	1.094
15	0.327	0.918
16	0.269	0.767
17	0.223	0.644
18	0.190	0.554
19	0.171	0.504
20	0.171	0.504

TABLA 6A.6. SOLUCIÓN COLUMNA 6.
(CASO III)

X (cm)	C (mg/L)	S (mg/kg)
0	1.673	4.842
1	1.597	4.637
2	1.515	4.414
3	1.428	4.173
4	1.332	3.917
5	1.235	3.649
6	1.134	3.373
7	1.032	3.090
8	0.931	2.806
9	0.830	2.524
10	0.733	2.247
11	0.640	1.980
12	0.552	1.727
13	0.471	1.490
14	0.398	1.273
15	0.333	1.080
16	0.278	0.913
17	0.234	0.777
18	0.202	0.679
19	0.185	0.624
20	0.185	0.624

TABLA 6A.7. SOLUCIÓN COLUMNA 7.
(CASO IV)

X (cm)	C (mg/L)	S (mg/kg)
0	0.095	0.201
0.5	0.093	0.198
1.5	0.09	0.193
2.5	0.087	0.186
3.5	0.083	0.177
4.5	0.078	0.168
5.5	0.073	0.157
6.5	0.067	0.145
7.5	0.06	0.132
8.5	0.054	0.119
9.5	0.047	0.105
10.5	0.041	0.091
11.5	0.034	0.078
12.5	0.028	0.065
13.5	0.023	0.053
14.5	0.018	0.043
15.5	0.014	0.033
16.5	0.01	0.025
17.5	0.008	0.019
18.5	0.006	0.015
19.5	0.005	0.012
20	0.005	0.012

TABLA 6A.8. SOLUCIÓN COLUMNA 8.
(CASO IV)

X (cm)	C (mg/L)	S (mg/kg)
0	0.097	0.183
1	0.088	0.180
2	0.083	0.176
3	0.080	0.171
4	0.087	0.165
5	0.082	0.157
6	0.077	0.148
7	0.071	0.137
8	0.065	0.126
9	0.058	0.113
10	0.051	0.100
11	0.044	0.087
12	0.037	0.074
13	0.030	0.062
14	0.024	0.050
15	0.019	0.040
16	0.014	0.031
17	0.010	0.023
18	0.008	0.017
19	0.006	0.014
20	0.006	0.014

GRUPO DE TABLAS 6A.
PERFILES DE PROFUNDIDAD OBTENIDOS A PARTIR DEL PROGRAMA "MOBI"

TABLA 6A.9. SOLUCIÓN COLUMNA 9.
(CASO V)

X (cm)	C (mg/L)	S (mg/kg)
0	0.086	0.246
1	0.085	0.238
2	0.081	0.228
3	0.076	0.218
4	0.071	0.208
5	0.066	0.193
6	0.060	0.179
7	0.054	0.165
8	0.048	0.150
9	0.042	0.134
10	0.036	0.118
11	0.030	0.102
12	0.025	0.087
13	0.020	0.072
14	0.015	0.059
15	0.011	0.046
16	0.008	0.035
17	0.005	0.026
18	0.004	0.019
19	0.003	0.015
20	0.003	0.015

TABLA 6A.10. SOLUCIÓN COLUMNA 10.
(CASO V)

X (cm)	C (mg/L)	S (mg/kg)
0	0.089	0.275
0.5	0.087	0.270
1.5	0.083	0.261
2.5	0.079	0.249
3.5	0.074	0.236
4.5	0.069	0.222
5.5	0.063	0.206
6.5	0.057	0.190
7.5	0.050	0.172
8.5	0.044	0.154
9.5	0.037	0.135
10.5	0.031	0.116
11.5	0.025	0.098
12.5	0.020	0.081
13.5	0.015	0.064
14.5	0.011	0.050
15.5	0.008	0.037
16.5	0.005	0.026
17.5	0.003	0.017
18.5	0.002	0.011
19.5	0.001	0.008
20	0.001	0.008

TABLA 6A.11. SOLUCIÓN COLUMNA 11.
(CASO VI)

X (cm)	C (mg/L)	S (mg/kg)
0	1.588	6.427
1	1.481	6.029
2	1.366	5.595
3	1.244	5.134
4	1.117	4.652
5	0.989	4.158
6	0.862	3.663
7	0.738	3.177
8	0.621	2.709
9	0.512	2.269
10	0.413	1.863
11	0.326	1.499
12	0.251	1.179
13	0.189	0.905
14	0.138	0.677
15	0.098	0.494
16	0.067	0.350
17	0.045	0.244
18	0.031	0.172
19	0.024	0.133
20	0.024	0.133

TABLA 6A.12. SOLUCIÓN COLUMNA 12.
(CASO VI)

X (cm)	C (mg/L)	S (mg/kg)
0	1.570	4.939
1	1.470	4.703
2	1.362	4.384
3	1.248	4.046
4	1.130	3.693
5	1.011	3.333
6	0.892	2.971
7	0.776	2.613
8	0.664	2.265
9	0.560	1.934
10	0.463	1.625
11	0.376	1.342
12	0.289	1.088
13	0.233	0.865
14	0.178	0.674
15	0.133	0.514
16	0.097	0.396
17	0.070	0.287
18	0.052	0.218
19	0.043	0.181
20	0.043	0.181

donde

- X = Profundidad del suelo (cm)
- C = Concentración de arsénico en solución (mg As/L)
- S = Cantidad Retenida (mg As/kg de suelo)

GRUPO DE TABLAS 65

RESULTADOS ESTADÍSTICOS DEL AJUSTE DE LOS DATOS DE PERFILES DE PROFUNDIDAD.

TABLA 65.1. RESULTADOS PARA EL AJUSTE DE LA COLUMNA 1 (CASO BASE).

<u>ANÁLISIS ANOVA</u>						
FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F	F CRÍTICO	
					F(0.05)	F(0.01)
Modelo	1.598	5	3.20E-01	17.84 **	F para 5/5	5.05
Error	0.080	5	1.79E-02			10.97
Total corregido	1.687	10	1.69E-01	9.42 *	F para 10/5	4.74

<u>VALORES AJUSTADOS</u>			<u>DATOS ESTADÍSTICOS</u>	
X (cm)	C (mg/L) Experimental	C (mg/L) Modelo	% Ajuste	
0	1.351	1.161	Dy/x	94.69
2	0.857	0.951	Dt	0.1339
4	0.588	0.785	r	0.4108
6	0.486	0.584	C.V. (%)	0.8211
8	0.408	0.425	N puntos	31.75
10	0.318	0.293	N parámetros	11
12	0.180	0.180	Xp	6
14	0.125	0.118	Yp	9.91
16	0.071	0.087		0.422
18	0.031	0.040		
19	0.010	0.035		

TABLA 65.2. RESULTADOS PARA EL AJUSTE DE LA COLUMNA 2 (CASO BASE).

<u>ANÁLISIS ANOVA</u>						
FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F	F CRÍTICO	
					F(0.05)	F(0.01)
Modelo	2.452	5	4.90E-01	15.82 **	F para 5/5	5.05
Error	0.155	5	3.10E-02			10.97
Total corregido	2.607	10	2.61E-01	8.41 *	F para 10/5	4.74

<u>VALORES AJUSTADOS</u>			<u>DATOS ESTADÍSTICOS</u>	
X (cm)	C (mg/L) Experimental	C (mg/L) Modelo	% Ajuste	
0	1.721	1.509	Dy/x	94.06
1	1.321	1.42	Dt	0.1761
3	1.084	1.228	r	0.5108
5	0.954	1.027	C.V. (%)	0.6094
7	0.872	0.826	N puntos	24.47
9	0.730	0.637	N parámetros	11
11	0.577	0.489	Xp	6
13	0.485	0.327	Yp	9.09
15	0.353	0.218		0.719
17	0.105	0.144		
19	0.020	0.109		

TABLA 65.3. RESULTADOS PARA EL AJUSTE DE LA COLUMNA 3 (CASO II).

<u>ANÁLISIS ANOVA</u>						
FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F	F CRÍTICO	
					F(0.05)	F(0.01)
Modelo	3.415	5	6.83E-01	37.01 **	F para 5/5	5.05
Error	0.092	5	1.85E-02			10.97
Total corregido	3.508	10	3.51E-01	19.00 **	F para 10/5	4.74

<u>VALORES AJUSTADOS</u>			<u>DATOS ESTADÍSTICOS</u>	
X (cm)	C (mg/L) Experimental	C (mg/L) Modelo	% Ajuste	
0	1.565	1.623	Dy/x	97.37
1.5	1.324	1.492	Dt	0.1359
3.5	1.146	1.293	r	0.5252
5.5	1.019	1.074	C.V. (%)	0.8610
7.5	0.880	0.846	N puntos	18.95
9.5	0.712	0.826	N parámetros	11
11.5	0.557	0.427	Xp	6
13.5	0.352	0.263	Yp	9.55
15.5	0.219	0.142		0.717
17.5	0.080	0.086		
19.5	0.021	0.035		

Donde

SC = Suma de cuadrados

GL = Grados de libertad

CM = Cuadrado Medio

F = Prueba estadística de "F"

Dy/x = Desviación estándar debida al ajuste

Dt = Desviación estándar respecto a la media

r = Coeficiente de correlación

C.V. = Coeficiente de variación

Xp = Valor promedio de los datos de X (cm)

Yp = Valor promedio de los datos de C (mg/L)

N puntos = número de puntos ajustados

N parámetros = número de parámetros que contiene el modelo

GRUPO DE TABLAS 32

RESULTADOS ESTADÍSTICOS DEL AJUSTE DE LOS DATOS DE PERFILES DE PROFUNDIDAD

TABLA 6B 4. RESULTADOS PARA EL AJUSTE DE LA COLUMNA 4 (CASO II).

<u>ANÁLISIS ANOVA</u>							
FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F		F CRÍTICO	F(0.01)
Modelo	4 348	5	8 70E-01	191 07 **	F para 5/7	3 97	7 48
Error	0 032	7	4 55E-03				
Total corregido	4 381	12	3 65E-01	80 20 **	F para 1/27	3 57	6 47

<u>VALORES AJUSTADOS</u>			<u>DATOS ESTADÍSTICOS</u>	
X (cm)	C (mg/L) Experimental	C(mg/L) Modelo	% Ajuste	
0	1 727	1 628	Dy/x	99.27
1	1 586	1 545	Dt	0 0675
2	1 452	1 454	r	0 6042
3	1 344	1 356	C.V. (%)	0 9425
4	1 154	1 252	N puntos	8 29
6	0 948	1 034	N parámetros	15
8	0 793	0 81	Xp	6
10	0 591	0 595	Yp	8.69
12	0 425	0 403		0 814
14	0 258	0 247		
16	0 154	0 134		
18	0 079	0 067		
19	0 013	0 052		

TABLA 6B 5. RESULTADOS PARA EL AJUSTE DE LA COLUMNA 5 (CASO III).

<u>ANÁLISIS ANOVA</u>							
FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F		F CRÍTICO	F(0.01)
Modelo	4 355	5	8 71E-01	89 36 **	F para 5/6	4.39	8 75
Error	0 058	6	9 75E-03				
Total corregido	4 413	11	4 01E-01	41 16 **	F para 11/6	4 03	7 79

<u>VALORES AJUSTADOS</u>			<u>DATOS ESTADÍSTICOS</u>	
X (cm)	C (mg/L) Experimental	C(mg/L) Modelo	% Ajuste	
0	1 826	1 703	Dy/x	98 87
1	1 721	1 633	Dt	0 0867
2	1 523	1 550	r	0 6334
4	1 337	1 368	C.V. (%)	0.9188
6	1 150	1 163	N puntos	11.08
8	0 961	0 951	N parámetros	12
10	0 778	0 745	Xp	6
12	0 591	0 556	Yp	9.17
14	0 394	0 394		0 891
16	0 208	0 269		
18	0 114	0 160		
19	0.021	0 171		

TABLA 6B 6. RESULTADOS PARA EL AJUSTE DE LA COLUMNA 6 (CASO III)

<u>ANÁLISIS ANOVA</u>							
FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F		F CRÍTICO	F(0.01)
Modelo	4.235	5	8 47E-01	63 34 **	F para 5/6	4 39	8 75
Error	0 080	6	1 34E-02				
Total corregido	4 315	11	3 92E-01	29 34 **	F para 11/6	4 03	7 79

<u>VALORES AJUSTADOS</u>			<u>DATOS ESTADÍSTICOS</u>	
X (cm)	C (mg/L) Experimental	C(mg/L) Modelo	% Ajuste	
0	1 834	1 673	Dy/x	98 14
1	1 732	1 597	Dt	0.1156
2	1 546	1 515	r	0.6263
4	1 344	1 332	C.V. (%)	0 9030
6	1 156	1 134	N puntos	13.18
8	0 975	0 931	N parámetros	12
10	0 792	0 733	Xp	6
12	0 610	0 552	Yp	9 17
14	0 430	0 398		0 878
16	0 244	0 278		
18	0 138	0 202		
19	0 046	0 185		

GRUPO DE TABLAS 88
RESULTADOS ESTADÍSTICOS DEL AJUSTE DE LOS DATOS DE PERFILES DE PROFUNDIDAD

TABLA 88.7. RESULTADOS PARA EL AJUSTE DE LA COLUMNA 7 (CASO IV).

<u>ANÁLISIS ANOVA</u>					<u>F CRÍTICO</u>		
FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F	F para 5/8	F(0.05)	F(0.01)
Modelo	1.56E-02	5	3.12E-03	151.68 **		3.69	6.83
Error	1.90E-04	8	2.37E-05				
Total corregido	1.56E-02	13	1.21E-03	51.26 **	F para 13/8	3.25	5.60

<u>VALORES AJUSTADOS</u>			<u>DATOS ESTADÍSTICOS</u>	
X (cm)	C (mg/L) Experimental	C(mg/L) Modelo	% Ajuste	98.80
0	0.089	0.093	Dy/x	0.0049
0.5	0.093	0.093	Dt	0.0348
1.5	0.091	0.09	r	0.9275
2.5	0.089	0.087	C.V. (%)	9.48
3.5	0.074	0.080	N puntos	14
5.5	0.089	0.073	N parámetros	6
7.5	0.080	0.08	Xp	9.04
9.5	0.046	0.047	Yp	0.051
11.5	0.037	0.034		
13.5	0.023	0.023		
15.5	0.015	0.014		
17.5	0.013	0.008		
18.5	0.008	0.008		
19.5	0.006	0.005		

TABLA 88.8. RESULTADOS PARA EL AJUSTE DE LA COLUMNA 8 (CASO IV).

<u>ANÁLISIS ANOVA</u>					<u>F CRÍTICO</u>		
FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F	F para 5/7	F(0.05)	F(0.01)
Modelo	1.47E-02	5	2.94E-03	293.47 **		3.97	7.46
Error	7.01E-05	7	1.00E-05				
Total corregido	1.48E-02	12	1.23E-03	122.86 **	F para 12/7	3.57	6.47

<u>VALORES AJUSTADOS</u>			<u>DATOS ESTADÍSTICOS</u>	
X (cm)	C (mg/L) Experimental	C(mg/L) Modelo	% Ajuste	98.52
0	0.095	0.097	Dy/x	0.0032
1	0.095	0.086	Dt	0.0351
2	0.092	0.093	r ²	0.9098
3	0.091	0.090	r	0.9538
4	0.088	0.087	C.V. (%)	5.52
6	0.078	0.077	N puntos	13
8	0.065	0.065	N parámetros	6
10	0.058	0.051	Xp	8.89
12	0.040	0.037	Yp	0.057
14	0.028	0.024		
16	0.013	0.014		
18	0.009	0.008		
19	0.007	0.006		

TABLA 88.9. RESULTADOS PARA EL AJUSTE DE LA COLUMNA 9 (CASO V).

<u>ANÁLISIS ANOVA</u>					<u>F CRÍTICO</u>		
FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F	F para 5/6	F(0.05)	F(0.01)
Modelo	1.34E-02	5	2.68E-03	22.17 **		4.39	8.75
Error	7.27E-04	6	1.21E-04				
Total corregido	1.42E-02	11	1.29E-03	10.62 **	F para 11/6	4.03	7.72

<u>VALORES AJUSTADOS</u>			<u>DATOS ESTADÍSTICOS</u>	
X (cm)	C (mg/L) Experimental	C(mg/L) Modelo	% Ajuste	94.85
0	0.097	0.088	Dy/x	0.0110
1	0.090	0.085	Dt	0.0359
2	0.082	0.081	r	0.8326
3	0.078	0.076	C.V. (%)	23.93
4	0.085	0.071	N puntos	12
8	0.037	0.06	N parámetros	6
10	0.030	0.033	Xp	8.83
12	0.021	0.025	Yp	0.046
14	0.013	0.015		
16	0.008	0.008		
18	0.005	0.004		
20	0.004	0.003		

GRUPO DE TABLAS 32

RESULTADOS ESTADÍSTICOS DEL AJUSTE DE LOS DATOS DE PERFILES DE PROFUNDIDAD

TABLA 6B.10 RESULTADOS PARA EL AJUSTE DE LA COLUMNA 10 (CASO V).

<u>ANÁLISIS ANOVA</u>							
FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F	F CRÍTICO	F(0.01)	
Modelo	1.59E-02	5	3.18E-03	108.19 **	F para 5/6	3.69	6.63
Error	2.35E-04	3	2.94E-05				
Total corregido	1.62E-02	13	1.24E-03	42.23 **	F para 13/6	3.25	5.6

<u>VALORES AJUSTADOS</u>			<u>DATOS ESTADÍSTICOS</u>	
X (cm)	C (mg/L) Experimental	C (mg/L) Modelo	% Ajuste	
0	0.088	0.089	Dy/x	98.54
0.5	0.090	0.087	Dt	0.0354
1.5	0.088	0.083	r	0.0352
2.5	0.081	0.079	C.V. (%)	0.9198
3.5	0.079	0.074	N puntos	11.85
4.5	0.099	0.089	N parámetros	14
6.5	0.058	0.057	Xp	3
8.5	0.039	0.044	Yp	8.54
10.5	0.028	0.031		0.047
12.5	0.022	0.020		
14.5	0.013	0.011		
16.5	0.009	0.005		
18.5	0.005	0.002		
19.5	0.005	0.001		

TABLA 6B.11 RESULTADOS PARA EL AJUSTE DE LA COLUMNA 11 (CASO VI).

<u>ANÁLISIS ANOVA</u>							
FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F	F CRÍTICO	F(0.01)	
Modelo	3.299	5	6.60E-01	33.48 **	F para 5/6	4.39	8.75
Error	0.118	6	1.97E-02				
Total corregido	3.418	11	3.11E-01	15.76 **	F para 11/6	4.03	7.79

<u>VALORES AJUSTADOS</u>			<u>DATOS ESTADÍSTICOS</u>	
X (cm)	C (mg/L) Experimental	C (mg/L) Modelo	% Ajuste	
0	1.635	1.588	Dy/x	96.54
1	1.516	1.481	Dt	0.1404
2	1.377	1.366	r	0.5574
3	1.243	1.244	C.V. (%)	0.6549
4	1.008	1.117	N puntos	12
6	0.827	0.862	N parámetros	6
8	0.701	0.621	Xp	7.92
10	0.588	0.413	Yp	0.764
12	0.440	0.251		
14	0.307	0.136		
16	0.053	0.037		
19	0.009	0.024		

TABLA 6B.12 RESULTADOS PARA EL AJUSTE DE LA COLUMNA 12 (CASO VI).

<u>ANÁLISIS ANOVA</u>							
FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F	F CRÍTICO	F(0.01)	
Modelo	3.488	5	6.97E-01	45.13 **	F para 5/7	3.97	7.46
Error	0.108	7	1.55E-02				
Total corregido	3.594	12	3.00E-01	19.39 **	F para 12/7	3.57	6.47

<u>VALORES AJUSTADOS</u>			<u>DATOS ESTADÍSTICOS</u>	
X (cm)	C (mg/L) Experimental	C (mg/L) Modelo	% Ajuste	
0	1.569	1.570	Dy/x	97.00
1	1.451	1.470	Dt	0.1243
2	1.334	1.362	r	0.5473
3	1.251	1.246	C.V. (%)	0.8791
4	0.993	1.130	N puntos	17.07
6	0.840	0.882	N parámetros	13
8	0.754	0.864	Xp	6
10	0.618	0.463	Yp	8.69
12	0.452	0.299		0.728
14	0.347	0.178		
16	0.121	0.097		
18	0.050	0.052		
19	0.012	0.043		

GRUPO DE TABLAS S.C.
RESULTADOS DEL AJUSTE DE CURVAS DE EFLUENTES A TRAVES DEL PROGRAMA "CFITIM"

TABLA 6C.1. SOLUCIÓN COLUMNA 1 (CASO BASE).

(Días)	T	C/Co Experimental	C/Co Modelo
0 10	0 05	1 80E-03	0
0 94	0 42	5 30E-03	7 00E-03
1 59	0 72	1 05E-02	1 20E-02
1 98	0 89	1 78E-02	1 50E-02
2 57	1 15	2 71E-02	1 90E-02
2 97	1 31	2 79E-02	2 10E-02
3 56	1 60	2 57E-02	2 20E-02
3 80	1 71	2 53E-02	2 10E-02
3 99	1 79	2 07E-02	2 10E-02
4 71	2 12	2 14E-02	1 80E-02
5 03	2 26	2 08E-02	1 80E-02
5 50	2 47	2 02E-02	1 70E-02
5 87	2 84	1 85E-02	1 60E-02
6 51	2 92	1 48E-02	1 50E-02
7 01	3 15	1 22E-02	1 40E-02
7 73	3 47	1 23E-02	1 30E-02
8 00	3 59	1 09E-02	1 30E-02
8 56	3 85	1 08E-02	1 30E-02
8 77	3 94	9 70E-03	1 20E-02
9 04	4 06	7 20E-03	1 20E-02
9 57	4 30	7 90E-03	1 20E-02
9 83	4 42	6 10E-03	1 20E-02
10 07	4 52	6 80E-03	1 10E-02
10 87	4 88	9 60E-03	1 10E-02
11 60	5 21	8 70E-03	1 00E-02
11 81	5 31	7 90E-03	1 00E-02

TABLA 6C.2. SOLUCIÓN COLUMNA 2 (CASO BASE).

(Días)	T	C/Co Experimental	C/Co Modelo
0 10	0 04	3 40E-03	0
0 94	0 42	5 80E-03	1 10E-02
1 59	0 71	8 30E-03	* 9 00E-02
1 98	0 88	* 0 9E-02	2 30E-02
2 57	1 14	1 11E-02	2 80E-02
2 74	1 21	1 28E-02	3 10E-02
2 91	1 29	1 34E-02	3 20E-02
3 56	1 58	1 48E-02	3 30E-02
3 79	1 68	1 61E-02	3 20E-02
3 99	1 77	1 92E-02	3 00E-02
4 71	2 09	3 18E-02	2 70E-02
5 03	2 23	3 39E-02	2 60E-02
5 87	2 80	3 69E-02	2 40E-02
6 51	2 88	3 64E-02	2 20E-02
7 01	3 11	2 92E-02	2 10E-02
7 73	3 42	2 61E-02	2 00E-02
8 00	3 54	2 21E-02	1 90E-02
9 04	4 01	2 28E-02	1 60E-02
9 58	4 24	2 20E-02	1 70E-02
10 07	4 46	2 28E-02	1 70E-02
10 86	4 81	1 69E-02	1 60E-02
11 60	5 14	1 70E-02	1 60E-02
11 81	5 23	1 48E-02	1 50E-02

TABLA 6C.3. SOLUCIÓN COLUMNA 3 (CASO II).

(Días)	T	C/Co Experimental	C/Co Modelo
0 06	0 02	3 30E-03	0
0 61	0 16	9 90E-03	2 00E-03
0 91	0 24	1 53E-02	5 00E-03
1 58	0 42	1 98E-02	1 10E-02
1 72	0 48	1 28E-02	1 20E-02
1 96	0 52	1 14E-02	1 40E-02
2 53	0 68	2 64E-02	1 80E-02
2 70	0 73	1 29E-02	1 80E-02
2 88	0 77	1 24E-02	1 80E-02
3 02	0 81	1 55E-02	1 80E-02
3 53	0 95	1 25E-02	1 70E-02
3 76	1 01	1 12E-02	1 70E-02
3 95	1 06	1 62E-02	1 60E-02
4 68	1 26	1 58E-02	1 50E-02
2 99	1 34	1 53E-02	1 50E-02
5 47	1 47	1 64E-02	1 40E-02
5 84	1 57	1 12E-02	1 40E-02
6 47	1 74	1 64E-02	1 30E-02
6 98	1 88	1 37E-02	1 20E-02
7 69	2 07	1 04E-02	1 20E-02
7 96	2 14	1 40E-02	1 20E-02
8 74	2 35	1 04E-02	1 10E-02
9 01	2 42	1 28E-02	1 10E-02
9 80	2 83	1 42E-02	1 00E-02
10 83	2 91	1 12E-02	1 00E-02
11 78	3 17	8 50E-03	9 00E-03
12 49	3 36	1 04E-02	9 00E-03
13 49	3 63	1 25E-02	9 00E-03
13 97	3 75	1 21E-02	9 00E-03
15 52	4 17	1 19E-02	8 00E-03
15 95	4 29	1 05E-02	8 00E-03
17 52	4 71	1 11E-02	8 00E-03
18 66	5 02	9 10E-03	7 00E-03

TABLA 6C.4. SOLUCIÓN COLUMNA 4 (CASO II).

(Días)	T	C/Co Experimental	C/Co Modelo
0 06	0 01	4 30E-03	0
0 61	0 10	9 50E-03	1 00E-03
0 91	0 15	6 00E-03	2 00E-03
1 72	0 28	2 21E-02	5 00E-03
2 53	0 40	1 88E-02	9 00E-03
2 88	0 46	1 02E-02	1 10E-02
3 02	0 48	9 00E-03	1 10E-02
3 61	0 58	7 30E-03	1 30E-02
3 76	0 60	8 40E-03	1 30E-02
4 67	0 75	8 90E-03	1 30E-02
4 99	0 80	1 01E-02	1 30E-02
5 47	0 87	1 05E-02	1 30E-02
5 84	0 93	2 03E-02	1 20E-02
6 47	1 03	1 13E-02	1 20E-02
6 98	1 11	8 60E-03	1 20E-02
7 89	1 23	7 10E-03	1 10E-02
7 96	1 27	1 17E-02	1 10E-02
8 53	1 36	1 20E-02	1 10E-02
9 01	1 44	8 10E-03	1 00E-02
9 80	1 56	1 04E-02	1 00E-02
10 83	1 80	1 14E-02	1 00E-02
10 83	1 73	1 35E-02	1 00E-02
11 78	1 88	1 15E-02	9 00E-03
12 49	1 99	1 34E-02	9 00E-03
13 49	2 15	1 28E-02	9 00E-03
13 97	2 23	1 31E-02	8 00E-03
15 52	2 48	9 70E-03	8 00E-03
15 95	2 55	1 23E-02	8 00E-03
17 52	2 80	1 04E-02	8 00E-03
19 00	3 03	7 70E-03	7 00E-03
19 84	3 17	7 10E-03	7 00E-03
20 82	3 32	7 30E-03	7 00E-03
22 53	3 80	7 30E-03	7 00E-03
22 80	3 86	8 40E-03	7 00E-03
23 98	3 83	7 10E-03	6 00E-03
25 73	4 11	7 40E-03	6 00E-03
25 96	4 14	5 30E-03	6 00E-03
27 66	4 41	4 80E-03	6 00E-03
27 96	4 46	3 20E-03	6 00E-03
28 59	4 56	4 00E-03	6 00E-03
29 58	4 72	3 20E-03	6 00E-03
31 52	5 03	4 80E-03	6 00E-03
32 64	5 21	3 20E-03	5 00E-03
33 57	5 36	3 60E-03	5 00E-03
34 67	5 53	3 80E-03	5 00E-03
35 86	6 72	4 90E-03	5 00E-03

TABLA 6C.5. SOLUCIÓN COLUMNA 5 (CASO III).

(Días)	T	C/Co Experimental	C/Co Modelo
0 13	0 00	4 70E-03	0
0 33	0 01	1 03E-02	0
2 13	0 03	9 10E-03	0
3 80	0 06	8 50E-03	1 00E-03
5 87	0 09	3 22E-02	2 00E-03
7 87	0 12	3 44E-02	4 00E-03
10 20	0 15	1 92E-02	6 00E-03
12 87	0 19	3 61E-02	8 00E-03
14 13	0 21	1 73E-02	9 00E-03
16 20	0 24	1 52E-02	1 10E-02
18 00	0 27	1 41E-02	1 30E-02
20 87	0 31	1 73E-02	1 60E-02
23 00	0 35	1 73E-02	1 70E-02
39 00	0 59	2 83E-02	2 60E-02
44 00	0 86	2 30E-02	2 50E-02
44 87	0 67	1 69E-02	2 50E-02
45 00	0 68	1 72E-02	2 50E-02
47 00	0 71	1 69E-02	2 40E-02
49 67	0 75	2 07E-02	2 40E-02
58 00	0 87	2 04E-02	2 20E-02
58 13	0 87	3 53E-02	2 20E-02
63 00	0 95	3 40E-02	2 10E-02
66 07	1 02	2 01E-02	2 00E-02
70 07	1 05	1 80E-02	2 00E-02
71 07	1 07	1 45E-02	2 00E-02
72 27	1 08	1 35E-02	2 00E-02
76 00	1 14	1 57E-02	1 90E-02
77 27	1 16	2 68E-02	1 90E-02
91 67	1 38	1 83E-02	1 70E-02
98 67	1 48	1 87E-02	1 70E-02
104 67	1 57	1 80E-02	1 60E-02
111 63	1 67	2 03E-02	1 50E-02
111 67	1 68	2 10E-02	1 50E-02
117 67	1 77	1 98E-02	1 50E-02
123 73	1 86	1 93E-02	1 50E-02
145 47	2 18	1 48E-02	1 30E-02
160 67	2 41	9 40E-03	1 30E-02
173 60	2 61	1 18E-02	1 20E-02
179 67	2 70	7 80E-03	1 20E-02
180 80	2 71	2 11E-02	1 20E-02
194 67	2 92	1 39E-02	1 10E-02
202 67	3 04	7 10E-03	1 10E-02
210 73	3 16	4 40E-03	1 10E-02
224 73	3 37	4 60E-03	1 00E-02
229 80	3 45	5 80E-03	1 00E-02

TABLA 6C.6. SOLUCIÓN COLUMNA 6 (CASO III).

(Días)	T	C/Co Experimental	C/Co Modelo
0 12	0 00	0E+00	0
0 37	0 01	4 00E-03	0
2 80	0 03	1 01E-02	0
3 08	0 06	1 76E-02	1 00E-03
5 82	0 10	1 06E-02	2 00E-03
7 84	0 13	1 62E-02	4 00E-03
10 17	0 17	1 82E-02	6 00E-03
12 93	0 21	2 43E-02	9 00E-03
16 18	0 26	1 60E-02	1 20E-02
17 03	0 26	1 30E-02	1 30E-02
18 93	0 31	1 90E-02	1 50E-02
35 11	0 57	1 52E-02	2 30E-02
42 95	0 70	1 94E-02	2 20E-02
44 91	0 73	2 04E-02	2 10E-02
45 04	0 74	1 59E-02	2 10E-02
47 00	0 77	2 02E-02	2 10E-02
49 86	0 81	1 87E-02	2 00E-02
56 13	0 82	1 66E-02	1 90E-02
58 03	0 85	3 27E-02	1 90E-02
58 15	0 85	2 07E-02	1 90E-02
59 87	0 98	1 59E-02	1 80E-02
63 05	1 03	1 80E-02	1 80E-02
68 08	1 11	1 98E-02	1 70E-02
70 04	1 14	1 23E-02	1 70E-02
71 02	1 16	1 14E-02	1 70E-02
74 33	1 21	1 25E-02	1 60E-02
76 16	1 24	1 57E-02	1 60E-02
77 39	1 26	1 60E-02	1 60E-02
98 84	1 61	1 56E-02	1 40E-02
104 90	1 71	1 48E-02	1 30E-02
111 70	1 82	1 37E-02	1 30E-02
111 89	1 83	1 47E-02	1 30E-02
117 83	1 92	1 38E-02	1 30E-02
123 96	2 02	1 43E-02	1 20E-02
126 65	2 07	2 18E-02	1 20E-02
131 80	2 15	8 70E-03	1 20E-02
138 66	2 28	7 00E-03	1 20E-02
140 69	2 30	1 09E-02	1 10E-02
145 47	2 37	3 50E-03	1 10E-02
154 72	2 53	9 90E-03	1 10E-02
173 84	2 84	4 00E-03	1 00E-02
179 86	2 93	6 70E-03	1 00E-02
180 82	2 95	1 80E-02	1 00E-02
194 67	3 18	1 10E-02	1 00E-02
210 78	3 44	1 30E-02	9 00E-03
214 77	3 51	1 60E-02	9 00E-03
223 77	3 65	1 30E-02	9 00E-03
224 75	3 67	7 00E-03	9 00E-03

GRUPO DE TABLAS 6C.
RESULTADOS DEL AJUSTE DE CURVAS DE EFLUENTES A TRAVES DEL PROGRAMA "CFITM"

TABLA 6C.7. SOLUCIÓN COLUMNA 7 (CASO IV).

(Días)		Grupos	Modelo
0.02	0.12	3.48E-02	1.00E-03
0.36	0.13	4.54E-02	1.00E-03
2.93	0.43	5.71E-02	1.40E-02
4.75	0.70	7.48E-02	2.60E-02
6.84	1.01	8.38E-02	3.90E-02
7.63	1.43	1.25E-01	4.40E-02
8.67	1.28	3.78E-02	5.00E-02
10.76	1.61	8.50E-02	6.10E-02
11.82	1.76	1.18E-01	6.30E-02
13.63	1.92	6.98E-02	7.10E-02
13.64	2.04	8.69E-02	7.50E-02
14.63	2.17	9.50E-02	7.80E-02
15.65	2.31	1.22E-01	8.30E-02
17.01	2.51	1.60E-01	8.50E-02
17.74	2.62	3.33E-02	9.20E-02
18.31	2.78	3.65E-02	9.60E-02
20.04	3.08	7.60E-02	9.50E-02
22.78	3.35	9.55E-02	8.90E-02
23.65	3.48	5.15E-02	8.60E-02
27.02	3.98	8.02E-02	7.70E-02
28.64	4.23	6.78E-02	7.40E-02
28.65	4.38	7.93E-02	7.20E-02
33.62	4.52	9.21E-02	7.60E-02
31.78	4.69	7.40E-02	8.30E-02

TABLA 6C.8. SOLUCIÓN COLUMNA 8 (CASO IV).

(Días)		Grupos	Modelo
0.02	0.01	3.97E-02	0.00E+00
0.36	0.14	4.39E-02	1.00E-03
2.93	0.47	5.77E-02	1.60E-02
4.75	0.76	6.70E-02	3.00E-02
6.84	1.09	8.79E-02	4.60E-02
7.63	1.22	3.77E-02	5.10E-02
8.67	1.38	8.77E-02	5.80E-02
9.76	1.56	1.04E-01	6.50E-02
10.83	1.74	9.14E-02	7.20E-02
11.82	1.93	1.10E-01	7.80E-02
13.03	2.03	9.76E-02	8.50E-02
13.84	2.21	9.94E-02	9.00E-02
14.65	2.34	1.03E-01	9.20E-02
15.66	2.50	1.02E-01	9.50E-02
17.01	2.72	9.34E-02	1.05E-01
17.74	2.85	9.92E-02	1.09E-01
18.81	3.00	8.22E-02	1.10E-01
20.84	3.33	5.67E-02	1.21E-01
22.79	3.64	8.93E-02	1.15E-01
25.68	4.10	1.03E-01	1.04E-01
27.02	4.31	1.63E-01	1.00E-01
27.55	4.45	1.08E-01	9.70E-02
28.64	4.57	1.06E-01	9.50E-02
28.78	4.75	1.04E-01	9.20E-02

TABLA 6C.9. SOLUCIÓN COLUMNA 9 (CASO V).

(Días)		Grupos	Modelo
0.36	0.07	9.20E-02	0
1.08	0.07	9.20E-02	0
5.61	0.35	1.25E-01	1.10E-02
5.53	0.37	1.10E-01	1.52E-02
6.00	3.55	1.30E-01	3.80E-02
9.07	0.63	1.11E-01	4.80E-02
12.11	0.84	9.26E-02	8.35E-02
13.03	0.90	1.09E-01	8.74E-02
14.10	0.97	1.26E-01	9.50E-02
18.05	1.25	1.44E-01	1.03E-01
20.20	1.40	1.04E-01	1.03E-01
21.03	1.45	9.55E-02	1.08E-01
22.04	1.52	1.32E-01	1.03E-01
24.17	1.67	1.26E-01	1.05E-01
25.20	1.74	9.26E-02	1.03E-01
26.19	1.81	1.04E-01	1.03E-01
28.10	1.94	1.00E-01	1.03E-01
29.07	2.01	9.55E-02	9.85E-02
30.04	2.28	8.13E-02	9.90E-02
33.88	2.34	5.79E-02	9.80E-02
39.07	2.70	6.61E-02	9.12E-02
40.33	2.78	5.91E-02	9.12E-02
44.27	3.05	6.39E-02	6.74E-02
47.89	3.01	6.74E-02	8.37E-02
49.97	3.45	5.36E-02	8.33E-02
53.07	3.67	5.17E-02	7.83E-02
55.02	3.80	5.17E-02	7.93E-02
55.88	3.65	4.81E-02	7.60E-02
57.92	4.00	4.63E-02	7.60E-02
60.53	4.15	8.50E-02	7.60E-02
61.00	4.28	5.52E-02	7.22E-02
62.25	4.34	1.01E-01	7.22E-02

TABLA 6C.10. SOLUCIÓN 10 (CASO V).

(Días)		Grupos	Modelo
1.02	0.03	8.10E-02	0
3.62	0.27	5.32E-02	1.00E-02
5.77	0.43	1.04E-01	3.00E-02
6.00	0.45	8.28E-02	3.60E-02
8.77	0.63	1.16E-01	7.50E-02
8.04	0.74	1.00E-01	8.60E-02
12.47	0.93	1.62E-01	1.10E-01
12.52	0.97	1.15E-01	1.10E-01
14.63	1.11	1.33E-01	1.15E-01
18.10	1.41	1.15E-01	1.15E-01
19.07	1.49	7.37E-02	1.15E-01
20.03	1.57	9.07E-02	1.15E-01
22.19	1.71	1.01E-01	1.10E-01
25.65	1.94	1.19E-01	1.05E-01
26.03	2.02	1.15E-01	1.05E-01
30.41	2.53	1.15E-01	1.00E-01
30.00	2.60	9.49E-02	1.00E-01
33.03	2.99	9.60E-02	9.68E-02
41.63	3.63	6.40E-02	8.00E-02
40.05	3.64	7.64E-02	8.50E-02
49.78	3.60	7.93E-02	8.50E-02
51.03	3.66	6.24E-02	8.00E-02
53.03	4.06	5.93E-02	8.00E-02
56.78	4.18	4.52E-02	8.00E-02
59.60	4.24	3.64E-02	8.00E-02

TABLA 6C.11. SOLUCIÓN COLUMNA 11 (CASO VI).

(Días)		Grupos	Modelo
0.07	0.05	1.10E-02	0
2.78	0.34	1.56E-02	2.00E-03
4.61	0.55	1.75E-02	7.00E-03
6.70	0.82	1.74E-02	1.40E-02
7.48	0.92	1.66E-02	1.70E-02
8.52	1.04	1.63E-02	2.00E-02
8.81	1.15	1.73E-02	2.20E-02
10.78	1.32	2.04E-02	2.30E-02
11.78	1.44	1.87E-02	2.30E-02
12.68	1.59	2.13E-02	2.30E-02
13.69	1.68	1.92E-02	2.30E-02
15.52	1.90	2.42E-02	2.30E-02
17.60	2.15	2.20E-02	2.20E-02
20.68	2.50	2.30E-02	2.10E-02
22.68	2.77	1.97E-02	2.00E-02
25.50	2.88	1.97E-02	2.00E-02
25.54	3.10	2.26E-02	1.90E-02
27.71	3.39	2.07E-02	1.80E-02
28.50	3.39	1.89E-02	1.80E-02
32.02	4.02	2.11E-02	1.70E-02
33.82	4.14	1.76E-02	1.70E-02
34.40	4.22	1.80E-02	1.70E-02
35.51	4.35	1.76E-02	1.60E-02
37.78	4.83	1.89E-02	1.60E-02
40.61	4.97	1.51E-02	1.50E-02

TABLA 6C.12. SOLUCIÓN COLUMNA 12 (CASO VI).

(Días)		Grupos	Modelo
0.07	0.11	1.70E-02	0
2.78	0.45	1.57E-02	6.00E-03
4.60	0.75	1.75E-02	1.60E-02
6.70	1.09	1.63E-02	2.00E-02
7.48	1.21	2.04E-02	2.40E-02
8.52	1.38	1.99E-02	2.40E-02
8.81	1.56	2.22E-02	2.20E-02
10.78	1.75	2.16E-02	2.40E-02
11.78	1.81	2.22E-02	2.30E-02
12.68	2.08	2.21E-02	2.30E-02
13.69	2.22	1.93E-02	2.20E-02
15.54	2.36	3.00E-02	2.20E-02
15.52	2.51	3.16E-02	2.10E-02
18.58	2.73	2.27E-02	2.10E-02
17.65	2.85	1.70E-02	2.00E-02
18.67	3.02	2.16E-02	2.00E-02
20.70	3.35	2.30E-02	1.90E-02
22.65	3.67	2.21E-02	1.80E-02
23.51	3.81	1.79E-02	1.80E-02
24.58	4.04	1.66E-02	1.70E-02
25.54	4.14	6.40E-03	1.70E-02

GRUPO DE TABLAS 6D
RESULTADOS ESTADÍSTICOS DEL AJUSTE DE DATOS DE CURVAS DE EFLUENTES.

TABLA 6D.1. RESULTADOS PARA EL AJUSTE DE LA COLUMNA 1 (CASO BASE).

<u>ANÁLISIS ANOVA</u>								
FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F		F CRÍTICO		
						F(0.05)	F(0.01)	
Modelo	1.09E-03	4	2.72E-04	18.44 **	F para 4/21	2.84	4.37	
Error	3.10E-04	21	1.48E-05					
Total corregido	1.40E-03	25	5.59E-05	3.79 **	F para 25/21	2.07	2.84	
<u>DATOS ESTADÍSTICOS</u>								
% Ajuste	77.84		N puntos	26				
Dy/x	0.0038		N parámetros	5				
Dt	0.0075		Xp	6.23				
r	0.6974		Yp	0.0141				
C.V. (%)	27.22							

TABLA 6D.2. RESULTADOS PARA EL AJUSTE DE LA COLUMNA 2 (CASO BASE).

<u>ANÁLISIS ANOVA</u>								
FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F		F CRÍTICO		
						F(0.05)	F(0.01)	
Modelo	1.49E-03	4	3.72E-04	13.90 **	F para 4/18	2.93	4.58	
Error	4.81E-04	18	2.67E-05					
Total corregido	1.97E-03	22	8.94E-05	3.34 **	F para 22/18	2.17	3.04	
<u>DATOS ESTADÍSTICOS</u>								
% Ajuste	75.54		N puntos	23				
Dy/x	0.0052		N parámetros	5				
Dt	0.0095		Xp	5.74				
r	0.6732		Yp	0.0194				
C.V. (%)	26.61							

TABLA 6D.3. RESULTADOS PARA EL AJUSTE DE LA COLUMNA 3 (CASO II).

<u>ANÁLISIS ANOVA</u>								
FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F		F CRÍTICO		
						F(0.05)	F(0.01)	
Modelo	1.13E-03	4	2.83E-04	14.33 **	F para 4/28	2.71	4.07	
Error	5.53E-04	28	1.98E-05					
Total corregido	1.68E-03	32	5.27E-05	2.67 **	F para 32/28	1.65	2.33	
<u>DATOS ESTADÍSTICOS</u>								
% Ajuste	67.18		N puntos	33				
Dy/x	0.0044		N parámetros	5				
Dt	0.0073		Xp	7.18				
r	0.6225		Yp	0.0128				
C.V. (%)	34.67							

TABLA 6D.4. RESULTADOS PARA EL AJUSTE DE LA COLUMNA 4 (CASO II).

<u>ANÁLISIS ANOVA</u>								
FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F		F CRÍTICO		
						F(0.05)	F(0.01)	
Modelo	1.33E-03	4	3.33E-04	16.53 **	F para 4/41	2.60	3.82	
Error	8.27E-04	41	2.02E-05					
Total corregido	2.16E-03	45	4.80E-05	2.38 **	F para 45/41	1.66	2.05	
<u>DATOS ESTADÍSTICOS</u>								
% Ajuste	61.72		N puntos	46				
Dy/x	0.0045		N parámetros	5				
Dt	0.0069		Xp	14.80236				
r	0.5932		Yp	0.009				
C.V. (%)	50.14							

Donde:

SC = Suma de cuadrados

GL = Grados de libertad

CM = Cuadrado Medio

F = Prueba estadística

Dy/x = Desviación estándar debida al ajuste

Dt = Desviación estándar respecto a la media

Xp = Valor promedio de los datos de T

Yp = Valor promedio de los datos de C/Co

N puntos

N parámetros

GRUPO DE TABLAS 6D
RESULTADOS ESTADÍSTICOS DEL AJUSTE DE DATOS DE CURVAS DE EFLUENTES.

TABLA 6D.5. RESULTADOS PARA EL AJUSTE DE LA COLUMNA 5 (CASO II).

<u>ANÁLISIS ANOVA</u>								
FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F		F CRÍTICO		
						F(0.05)	F(0.01)	
Modelo	5.99E-03	4	1.42E-03	14.00 **		F para 4/40:	2.61	3.83
Error	4.07E-03	40	1.02E-04					
Total corregido	9.76E-03	44	2.22E-04	2.18 **		F para 44/40:	1.68	2.09
<u>DATOS ESTADÍSTICOS</u>								
% Ajuste	58.33		N puntos	45				
Dy/x	0.0101		N parámetros	5				
Dt	0.0149		Xp	81.81				
r	0.5683		Yp	0.0173				
C.V. (%)	57.42							

TABLA 6D.6. RESULTADOS PARA EL AJUSTE DE LA COLUMNA 6 (CASO III).

<u>ANÁLISIS ANOVA</u>								
FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F		F CRÍTICO		
						F(0.05)	F(0.01)	
Modelo	3.46E-03	4	8.65E-04	19.94 **		F para 4/43:	2.58	3.79
Error	1.87E-03	43	4.34E-05					
Total corregido	5.32E-03	47	1.13E-04	2.61 **		F para 47/43:	1.85	2.05
<u>DATOS ESTADÍSTICOS</u>								
% Ajuste	64.87		N puntos	48				
Dy/x	0.0066		N parámetros	5				
Dt	0.0106		Xp	87.55				
r	0.6174		Yp	0.014				
C.V. (%)	45.68							

TABLA 6D.7. RESULTADOS PARA EL AJUSTE DE LA COLUMNA 7 (CASO IV).

<u>ANÁLISIS ANOVA</u>								
FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F		F CRÍTICO		
						F(0.05)	F(0.01)	
Modelo	3.03E-02	4	7.57E-03	5.66 **		F para 4/19:	2.90	4.50
Error	2.54E-02	19	1.34E-03					
Total corregido	5.57E-02	23	2.42E-03	1.81 *		F para 23/19:	2.12	2.95
<u>DATOS ESTADÍSTICOS</u>								
% Ajuste	54.38		N puntos	24				
Dy/x	0.0366		N parámetros	5				
Dt	0.0492		Xp	15.88				
r	0.5069		Yp	0.0852				
C.V. (%)	42.92							

TABLA 6D.8. RESULTADOS PARA EL AJUSTE DE LA COLUMNA 8 (CASO V).

<u>ANÁLISIS ANOVA</u>								
FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F		F CRÍTICO		
						F(0.05)	F(0.01)	
Modelo	3.52E-02	4	8.80E-03	9.73 **		F para 4/19:	2.90	4.50
Error	1.72E-02	19	9.05E-04					
Total corregido	5.24E-02	23	2.28E-03	2.52 *		F para 23/19:	2.11	2.92
<u>DATOS ESTADÍSTICOS</u>								
% Ajuste	67.19		N puntos	24				
Dy/x	0.0301		N parámetros	5				
Dt	0.0477		Xp	14.91				
r	0.6081		Yp	0.0919				
C.V. (%)	32.74							

GRUPO DE TABLAS 6D
RESULTADOS ESTADÍSTICOS DEL AJUSTE DE DATOS DE CURVAS DE EFLUENTES.

TABLA 6D.9. RESULTADOS PARA EL AJUSTE DE LA COLUMNA 9 (CASO V).

<u>ANÁLISIS ANOVA</u>						
FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F	F CRÍTICO	F(0.01)
Modelo	3.72E-02	4	9.29E-03	9.81 ^{aa}	F para 4/27.	2.73
Error	2.81E-02	27	1.04E-03			4.11
Total corregido	6.53E-02	31	2.11E-03	2.02 ^a	F para 31/27:	1.86
<u>DATOS ESTADÍSTICOS</u>						
% Ajuste	56.80		N puntos	32		
Dy/x	0.0323		N parámetros	5		
Dt	0.0459		Xp	30.54		
r	0.5446		Yp	0.092		
C.V. (%)	35.20					

TABLA 6D.10. RESULTADOS PARA EL AJUSTE DE LA COLUMNA 10 (CASO V).

<u>ANÁLISIS ANOVA</u>						
FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F	F CRÍTICO	F(0.01)
Modelo	5.05E-02	4	1.26E-02	11.02 ^{aa}	F para 4/20.	2.87
Error	2.29E-02	20	1.15E-03			4.43
Total corregido	7.35E-02	24	3.08E-03	2.67 ^a	F para 24/20	2.08
<u>DATOS ESTADÍSTICOS</u>						
% Ajuste	68.80		N puntos	25		
Dy/x	0.0339		N parámetros	5		
Dt	0.0553		Xp	27.12		
r	0.6230		Yp	0.0939		
C.V. (%)	36.06					

TABLA 6D.11. RESULTADOS PARA EL AJUSTE DE LA COLUMNA 11 (CASO VI).

<u>ANÁLISIS ANOVA</u>						
FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F	F CRÍTICO	F(0.01)
Modelo	1.17E-03	4	2.93E-04	9.59 ^{aa}	F para 4/20.	2.87
Error	8.10E-04	20	3.05E-05			4.43
Total corregido	1.78E-03	24	7.42E-05	2.43 ^a	F para 24/20	2.08
<u>DATOS ESTADÍSTICOS</u>						
% Ajuste	65.73		N puntos	25		
Dy/x	0.0055		N parámetros	5		
Dt	0.0086		Xp	19.45		
r	0.5989		Yp	0.019		
C.V. (%)	29.06					

TABLA 6D.12. RESULTADOS PARA EL AJUSTE DE LA COLUMNA 12 (CASO VI).

<u>ANÁLISIS ANOVA</u>						
FUENTE	SC	GL	CM	VALOR F	F CRÍTICO	F(0.01)
Modelo	1.28E-03	4	3.19E-04	6.42 ^{aa}	F para 4/18:	3.01
Error	7.95E-04	18	4.97E-05			4.77
Total corregido	2.07E-03	20	1.04E-04	2.08 ^a	F para 20/18	2.28
<u>DATOS ESTADÍSTICOS</u>						
% Ajuste	61.62		N puntos	21		
Dy/x	0.0070		N parámetros	5		
Dt	0.0102		Xp	13.81		
r	0.5544		Yp	0.0204		
C.V. (%)	34.50					

GRUPO DE TABLAS 6E
COMPARACIÓN DE RESULTADOS ENTRE LA SOLUCIÓN ANALÍTICA Y NUMÉRICA
DEL MODELO "CONVECTIVO-DIFUSIVO" PARA EL CASO LINEAL.

TABLA 6E.1. COMPARACIÓN DE RESULTADOS COLUMNA 2
 (SUELO "BLANCO", $C_0 = 2$ ppm).

X (cm)	C (mg/L)		% RD
	Análisis	Numerical	
0	1.504	1.502	0.11
1	1.414	1.412	0.14
2	1.320	1.317	0.25
3	1.224	1.220	0.29
4	1.125	1.121	0.36
5	1.026	1.022	0.44
6	0.929	0.923	0.60
7	0.833	0.827	0.70
8	0.740	0.735	0.73
9	0.652	0.647	0.81
10	0.569	0.564	0.95
11	0.492	0.488	0.91
12	0.422	0.418	0.98
13	0.359	0.355	1.04
14	0.303	0.300	0.97
15	0.254	0.253	0.36
16	0.213	0.214	0.48
17	0.180	0.183	1.71
18	0.155	0.161	3.75
19	0.139	0.150	7.56
20	0.134	0.150	12.05

TABLA 6E.2. COMPARACIÓN DE RESULTADOS COLUMNA 4
 (SUELO "CAFÉ OSCURO", $C_0 = 2$ ppm).

X (cm)	C (mg/L)		% RD
	Análisis	Numerical	
0	1.603	1.604	0.04
1	1.515	1.516	0.05
2	1.421	1.421	0.01
3	1.322	1.322	0.01
4	1.220	1.219	0.05
5	1.115	1.114	0.10
6	1.010	1.009	0.11
7	0.906	0.905	0.14
8	0.805	0.803	0.25
9	0.708	0.706	0.25
10	0.616	0.614	0.30
11	0.530	0.529	0.22
12	0.452	0.451	0.13
13	0.381	0.381	0.08
14	0.316	0.319	0.37
15	0.263	0.265	0.64
16	0.217	0.221	1.70
17	0.180	0.186	3.29
18	0.152	0.161	5.90
19	0.134	0.147	9.67
20	0.128	0.147	15.27

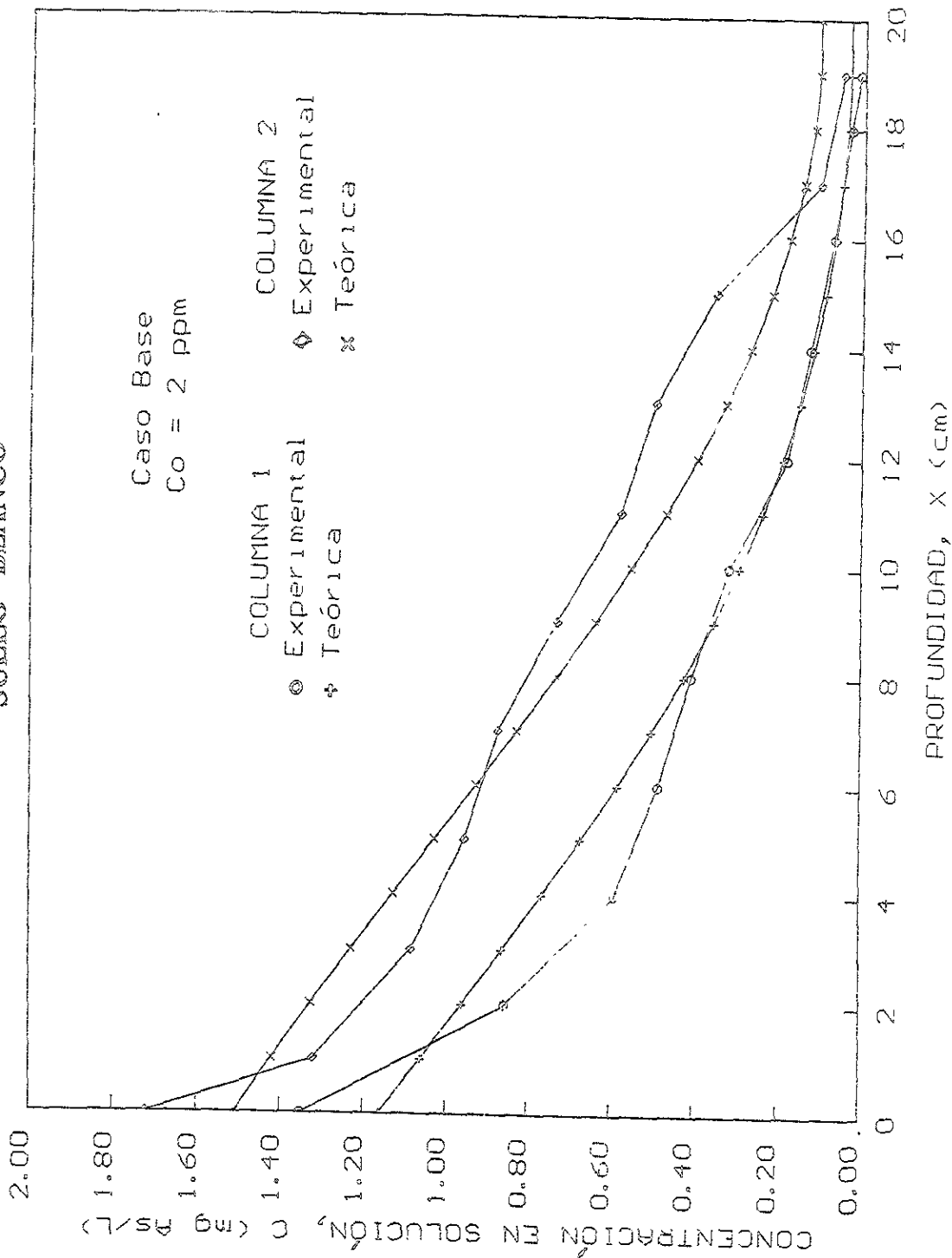
TABLA 6E.3. COMPARACIÓN DE RESULTADOS COLUMNA 5
 (SUELO "C. ZAMORA-ILITA", $C_0 = 2$ ppm).

X (cm)	C (mg/L)		% RD
	Análisis	Numerical	
0	1.697	1.696	0.07
1	1.620	1.622	0.10
2	1.537	1.537	0.03
3	1.446	1.447	0.03
4	1.351	1.351	0.01
5	1.252	1.251	0.06
6	1.150	1.149	0.06
7	1.047	1.046	0.05
8	0.944	0.943	0.09
9	0.843	0.842	0.13
10	0.746	0.745	0.10
11	0.653	0.652	0.16
12	0.566	0.566	0.03
13	0.486	0.486	0.01
14	0.414	0.414	0.12
15	0.349	0.351	0.50
16	0.294	0.298	1.40
17	0.248	0.255	2.73
18	0.213	0.224	5.07
19	0.190	0.207	6.75
20	0.182	0.207	13.73

TABLA 6E.4. COMPARACIÓN DE RESULTADOS COLUMNA 9
 (SUELO "CAFÉ OSCURO", $C_0 = 0.1$ ppm).

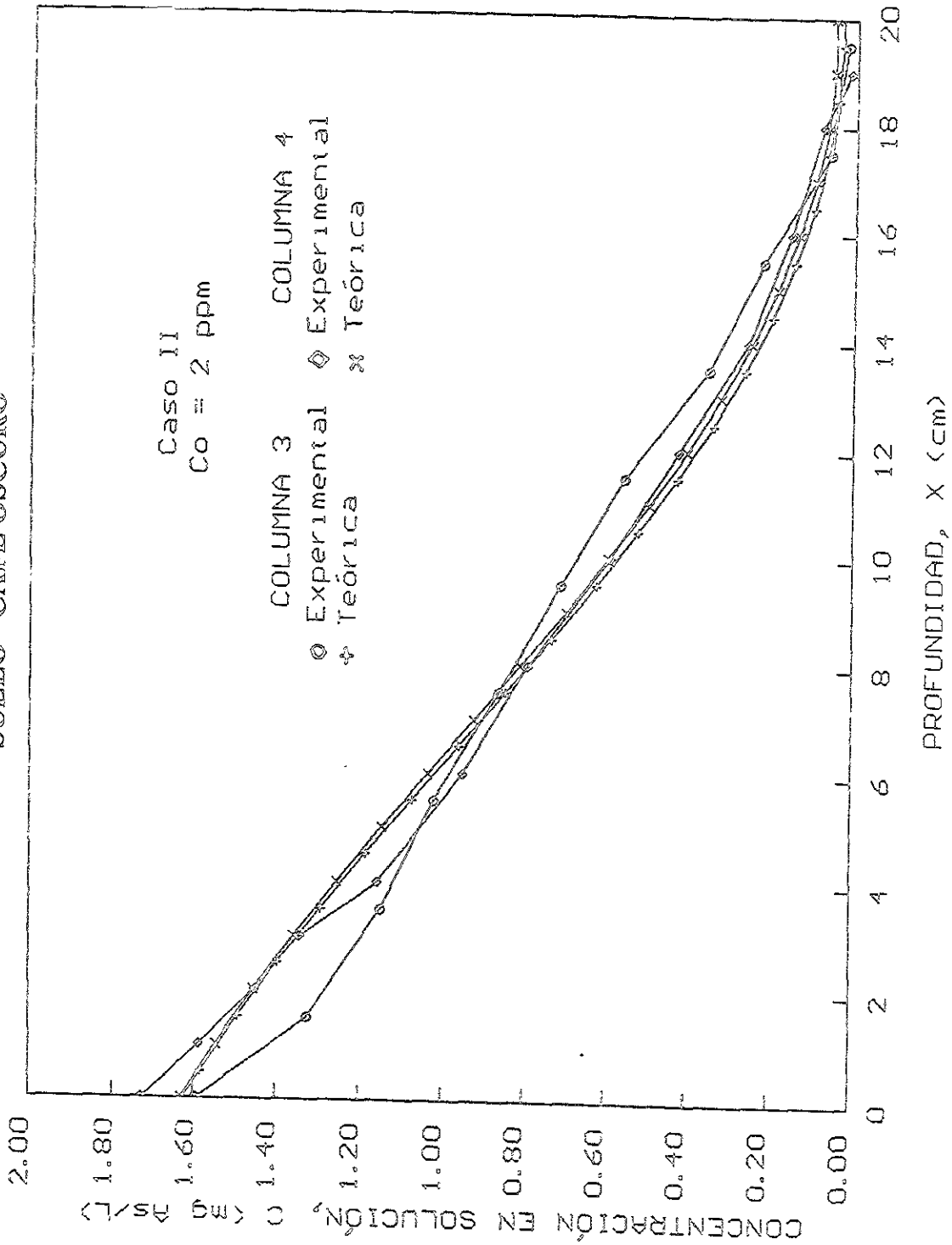
X (cm)	C (mg/L)		% RD
	Análisis	Numerical	
0	0.087	0.087	0.41
1	0.083	0.083	0.33
2	0.078	0.078	0.46
3	0.074	0.074	0.55
4	0.068	0.068	0.72
5	0.063	0.063	0.21
6	0.058	0.058	0.68
7	0.052	0.052	0.01
8	0.046	0.046	0.93
9	0.041	0.041	0.05
10	0.036	0.036	0.72
11	0.031	0.031	0.66
12	0.026	0.026	0.80
13	0.022	0.022	0.15
14	0.018	0.018	1.64
15	0.015	0.015	0.25
16	0.012	0.012	2.15
17	0.010	0.010	0.02
18	0.008	0.009	6.80
19	0.007	0.008	11.95
20	0.007	0.008	18.61

PERFILES DE PROFUNDIDAD
SUELO "BLANCO"



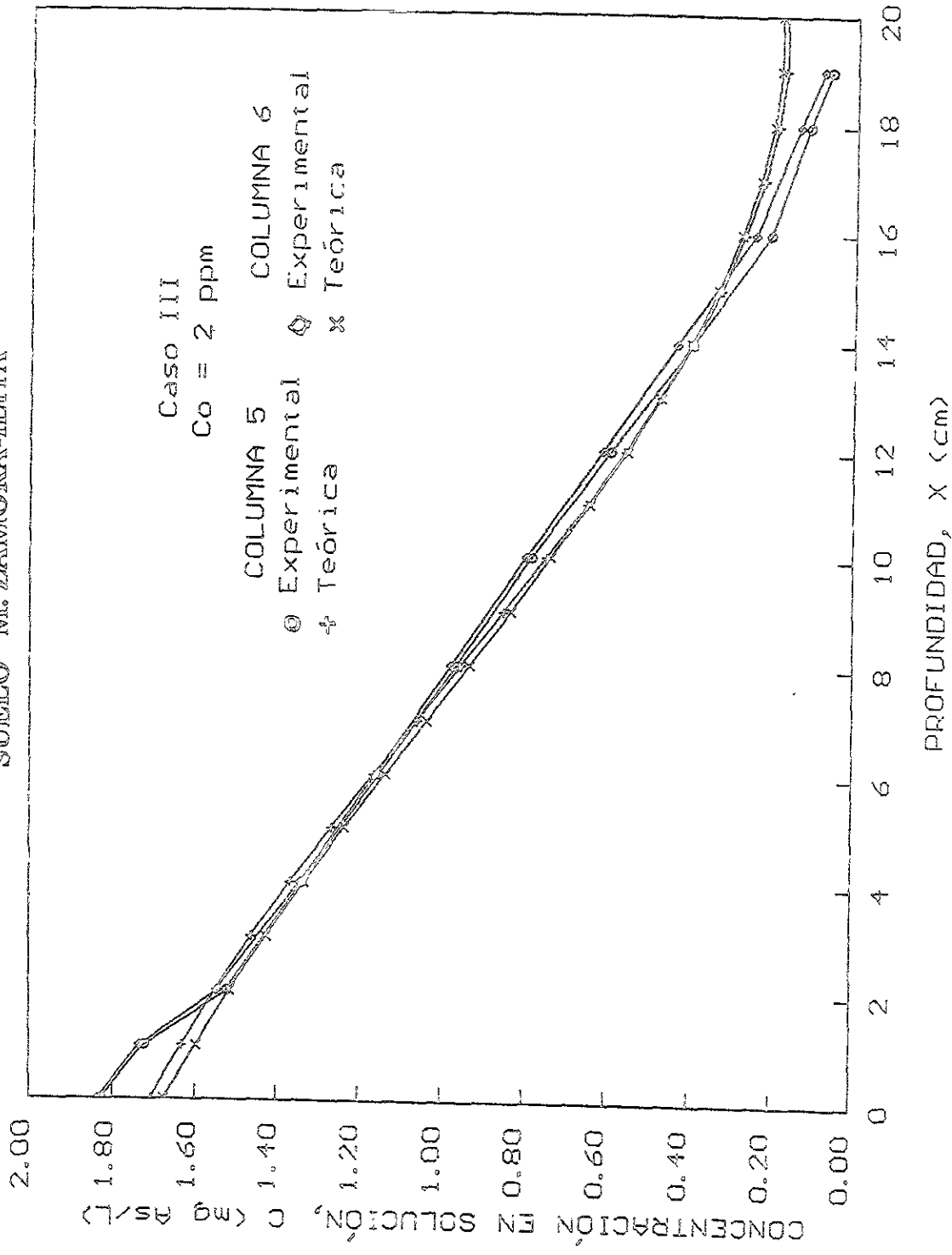
Gráfica 6.1. Ajuste teórico-experimental de la migración de arsénico a distintas profundidades del suelo en las columnas del primer caso.

PERFILES DE PROFUNDIDAD,
SUELO "CAFÉ OSCURO"



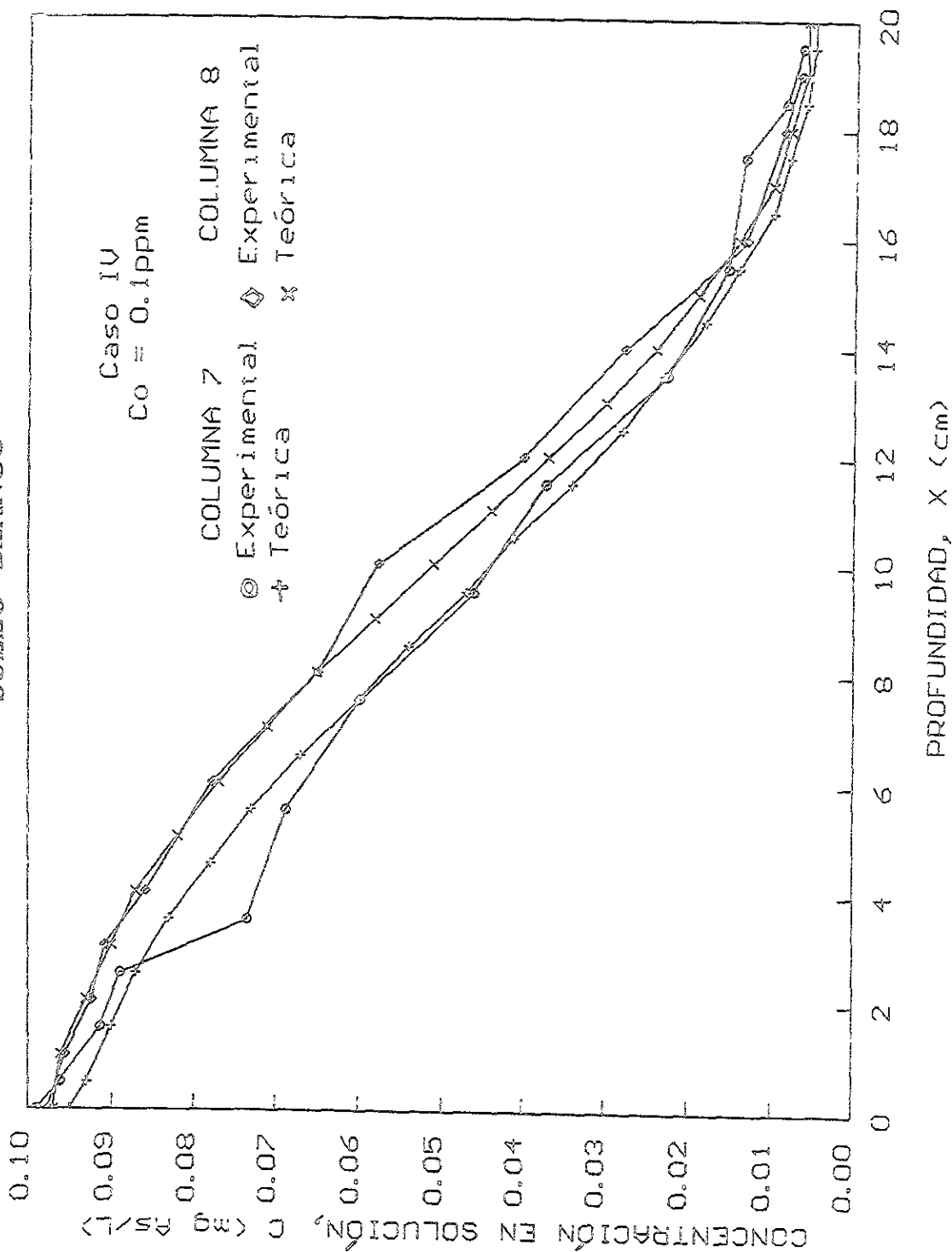
Gráfica 6.2. Ajuste teórico-experimental de la migración de arsénico a distintas profundidades del suelo en las columnas del segundo caso.

PERFILES DE PROFUNDIDAD
SUELO "M. ZAMORA-ILITA"



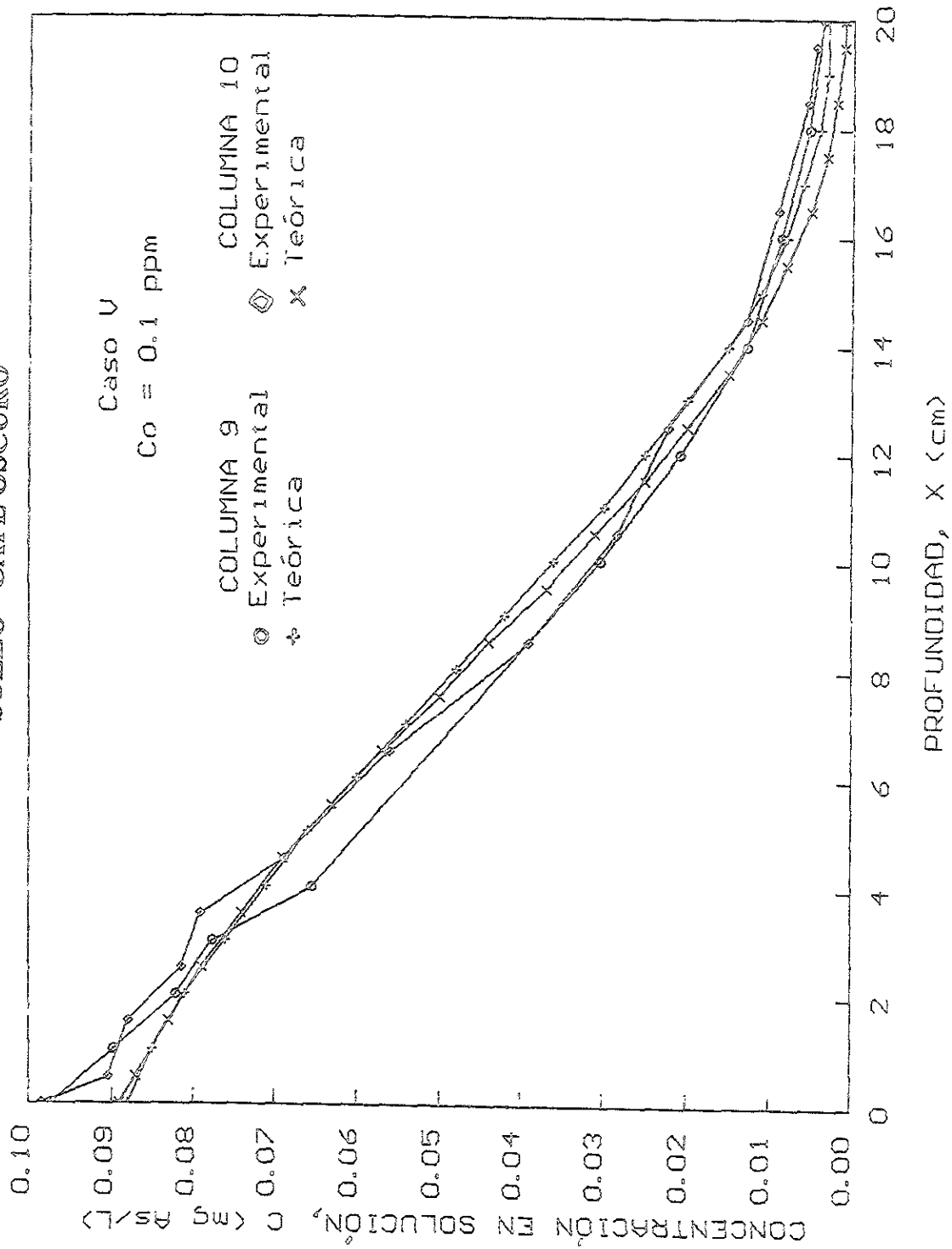
Gráfica 6.3. Ajuste teórico-experimental de la migración de arsénico a distintas profundidades del suelo en las columnas del tercer caso.

PERFILES DE PROFUNDIDAD
SUELO "BLANCO"



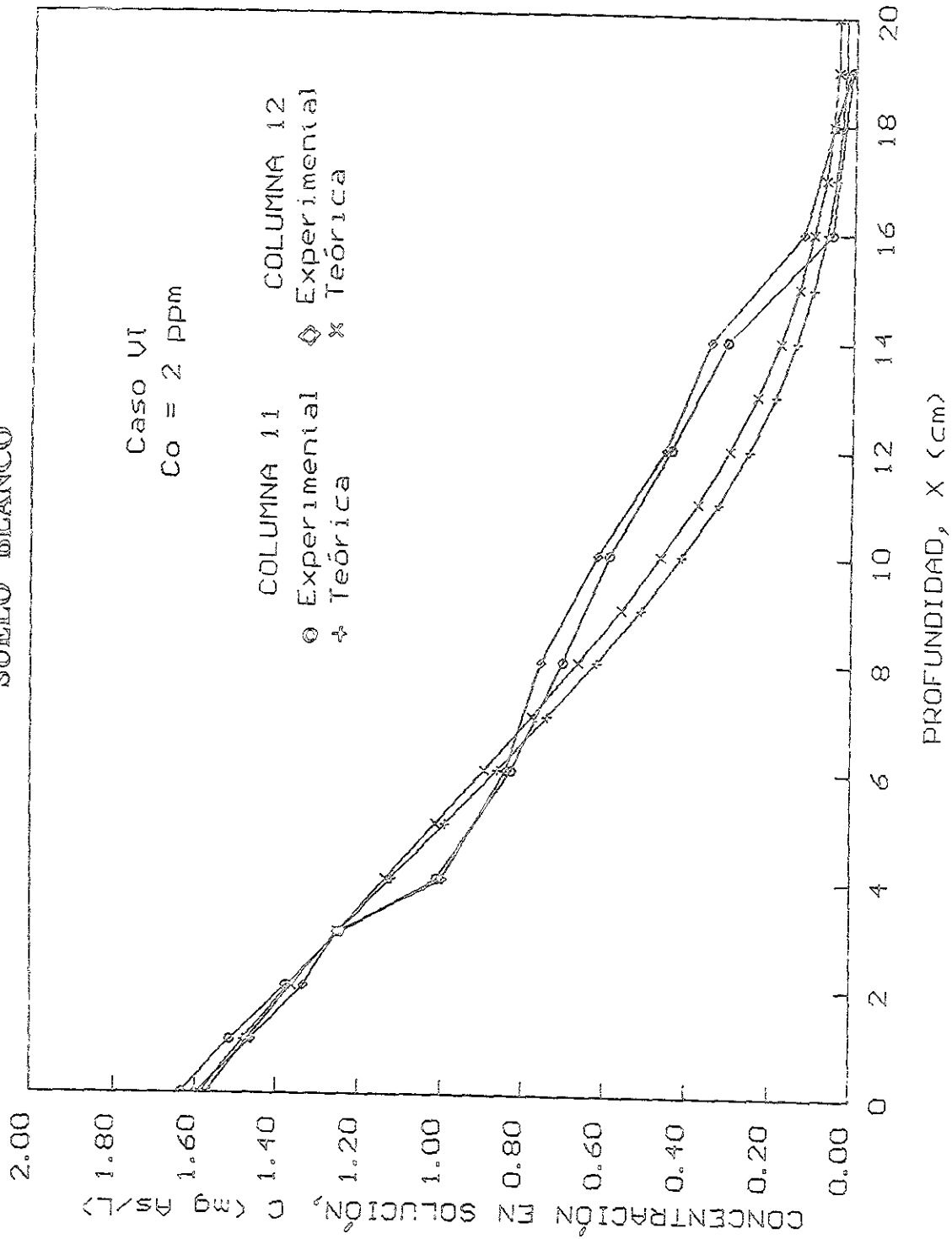
Gráfica 6.4. Ajuste teórico-experimental de la migración de arsénico a distintas profundidades del suelo en las columnas del cuarto caso.

PERFILES DE PROFUNDIDAD
SUELO "CAFÉ OSCURO"



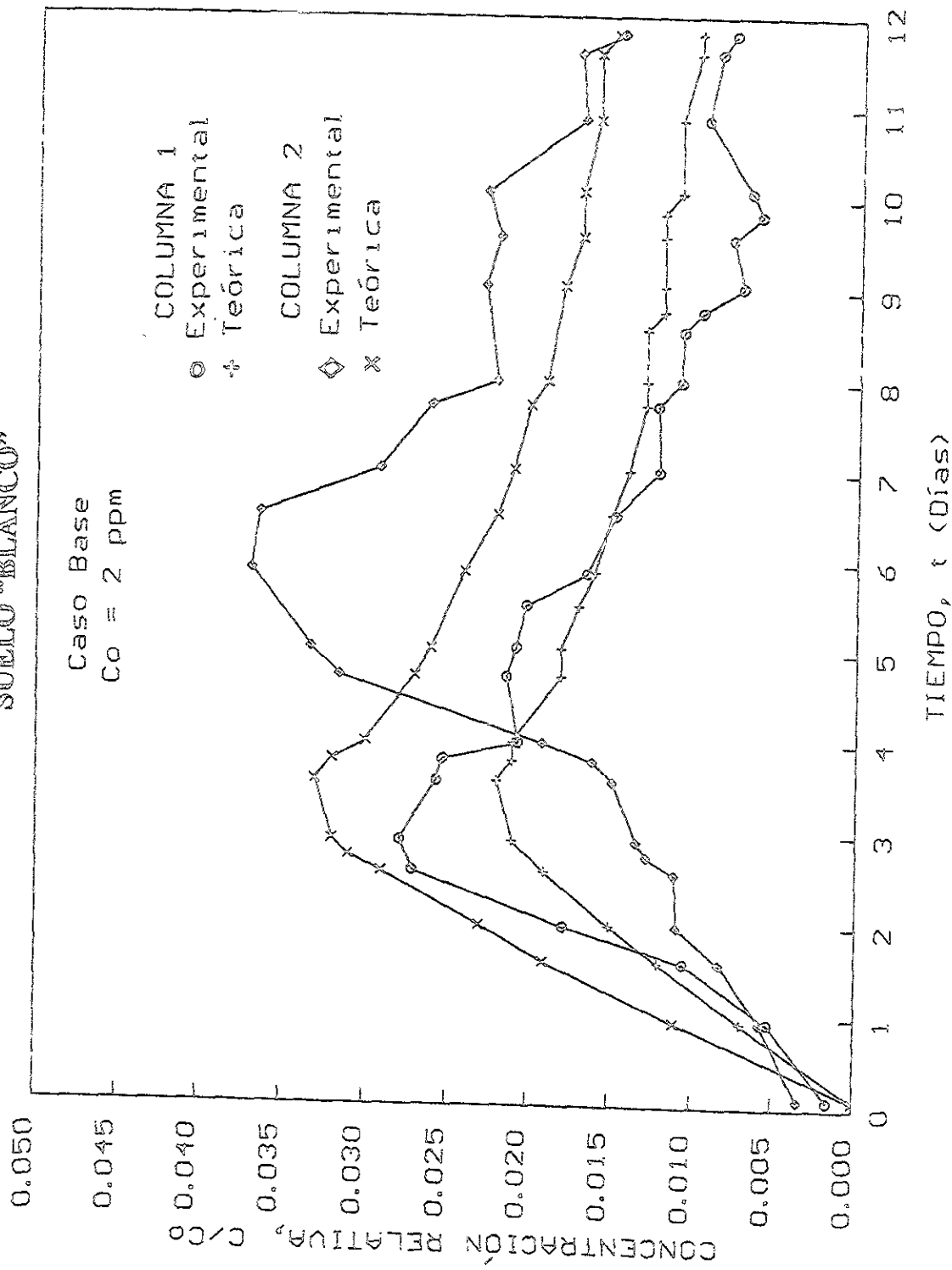
Gráfica 6.5. Ajuste teórico-experimental de la migración de arsénico a distintas profundidades del suelo en las columnas del quinto caso.

PERFILES DE PROFUNDIDAD
SUELO "BLANCO"



Gráfica 6.6. Ajuste teórico-experimental de la migración de arsénico a distintas profundidades del suelo en las columnas del sexto caso.

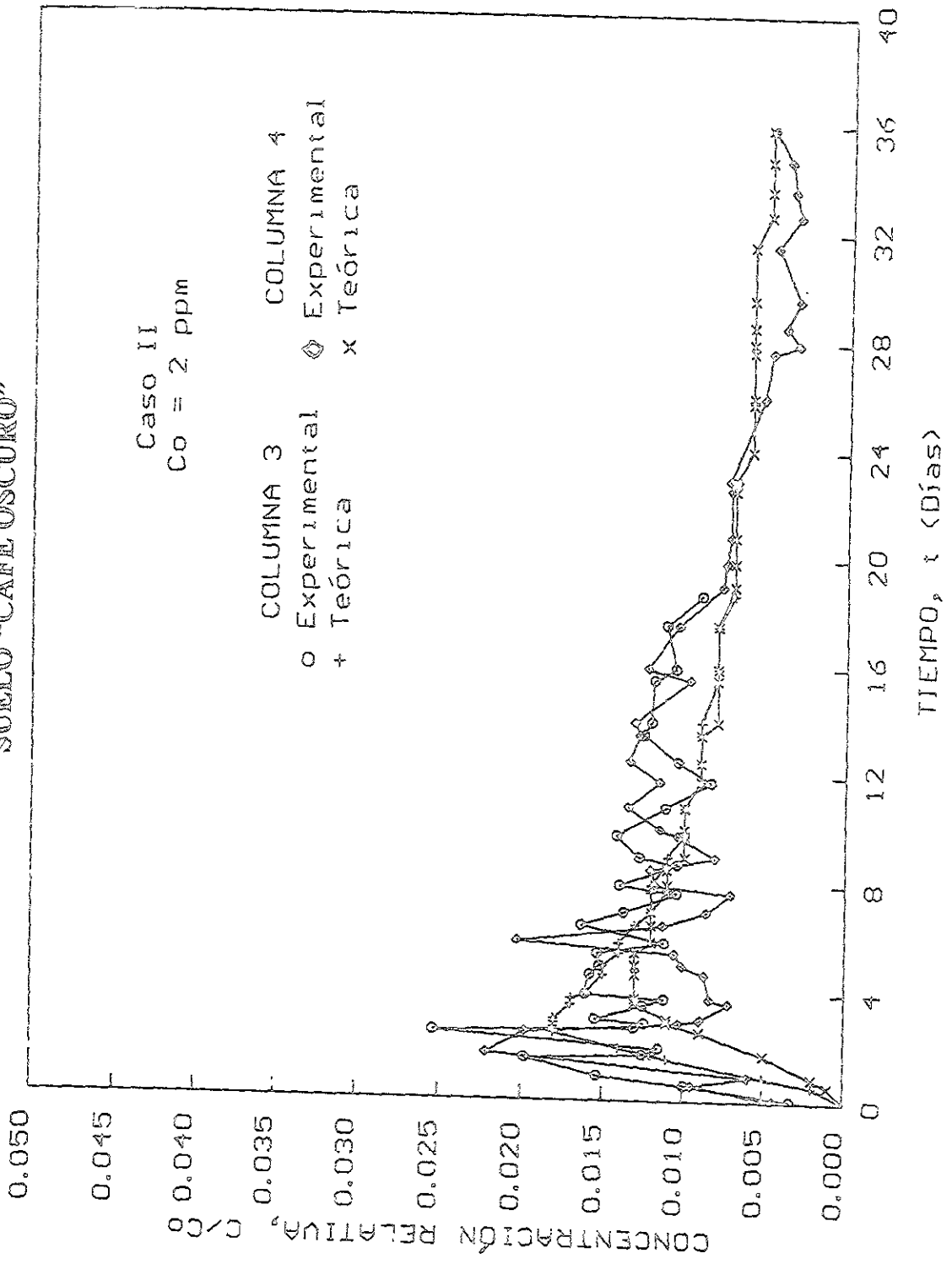
CURVAS DE EFLUENTES
SUELO "BLANCO"



Gráfica 6.7. Ajuste teórico-experimental para la variación de la migración de arsénico a través del tiempo en las columnas del primer caso.

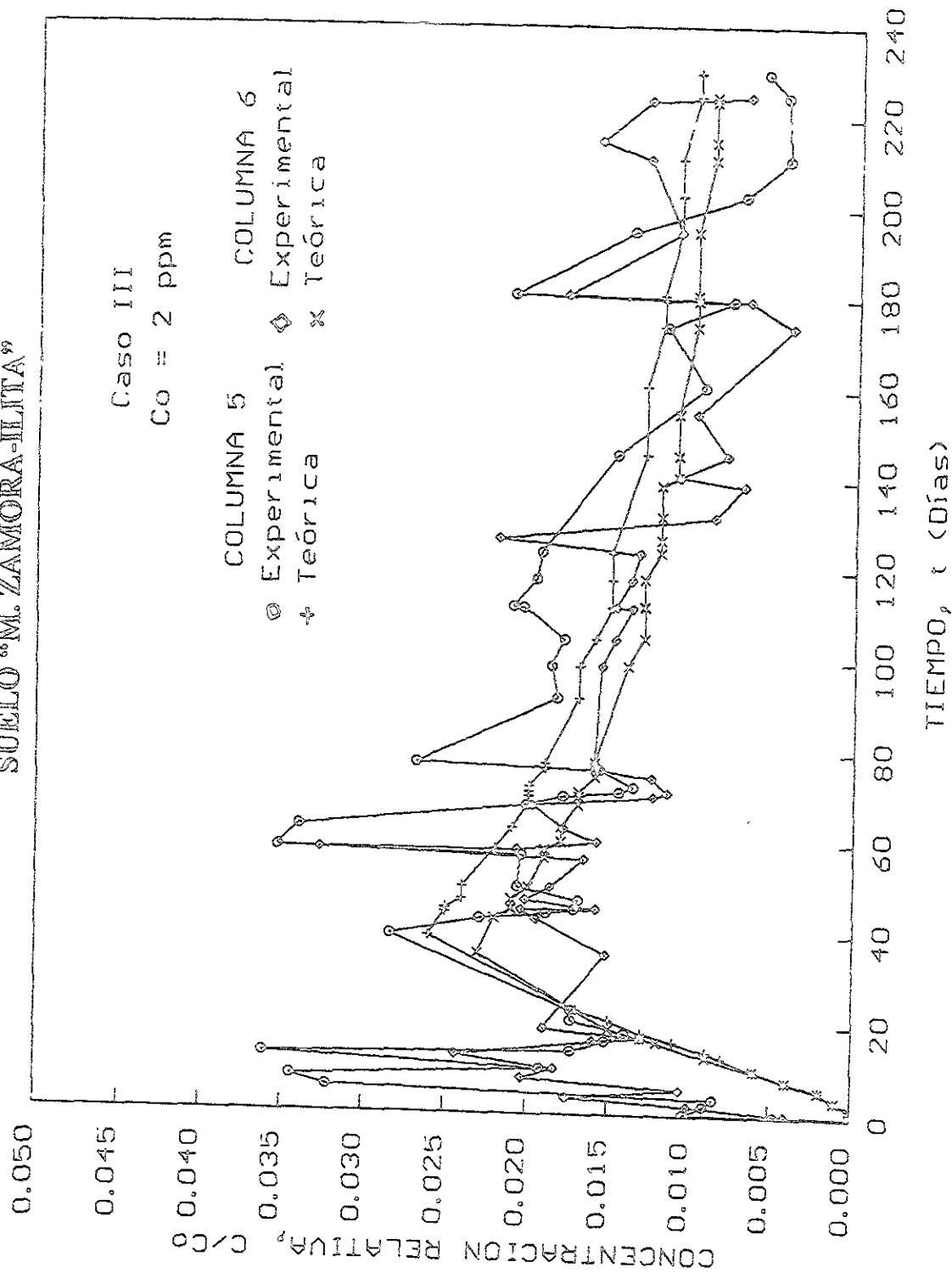
CURVAS DE EFLUENTES
SUELO "CAFÉ OSCURO"

Caso II
Co = 2 ppm



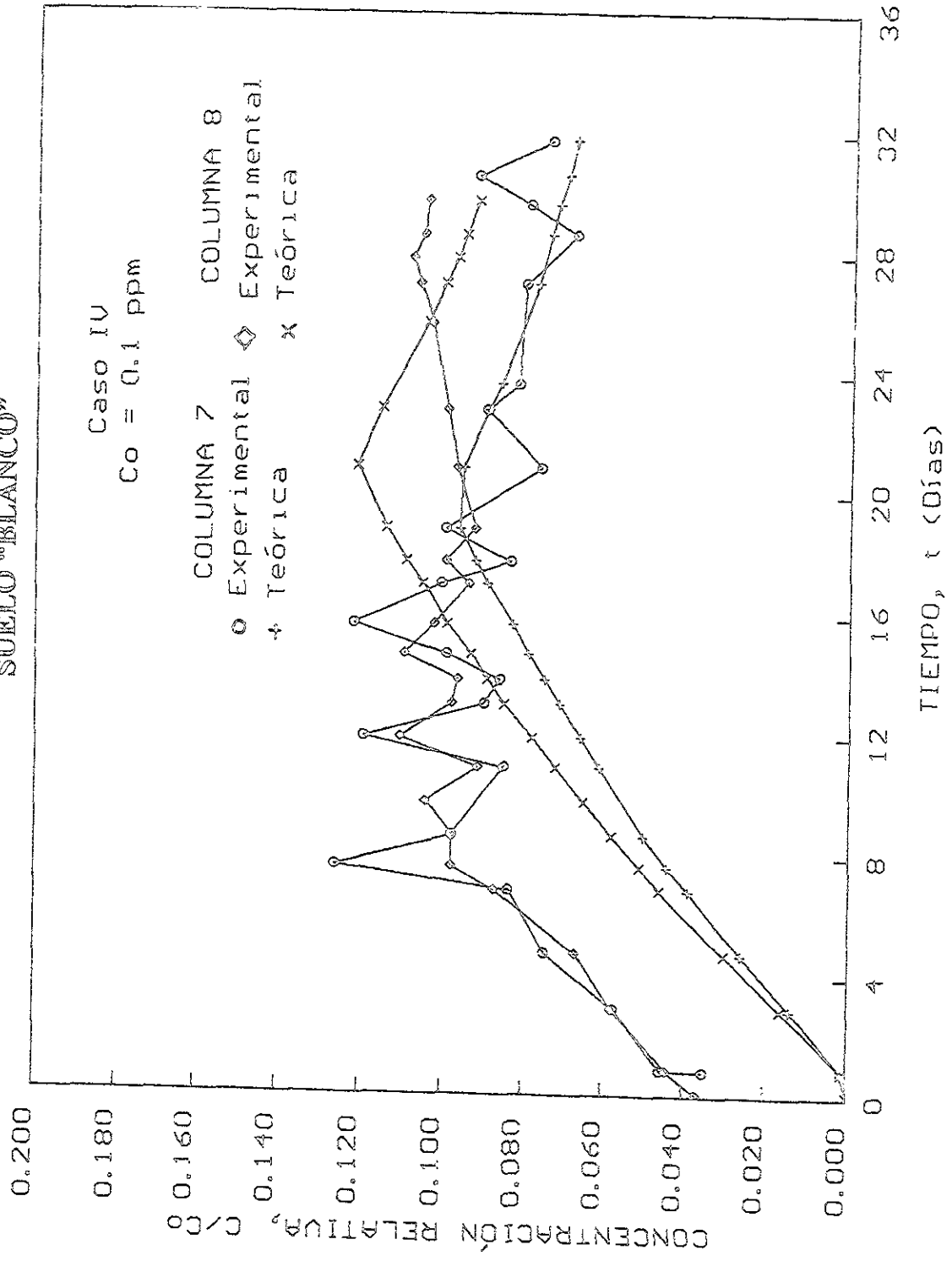
Gráfica 6.8. Ajuste teórico-experimental para la variación de la migración de arsénico a través del tiempo en las columnas del segundo caso.

CURVAS DE EFLUENTES
SUELO "M. ZAMORA-ILITA"



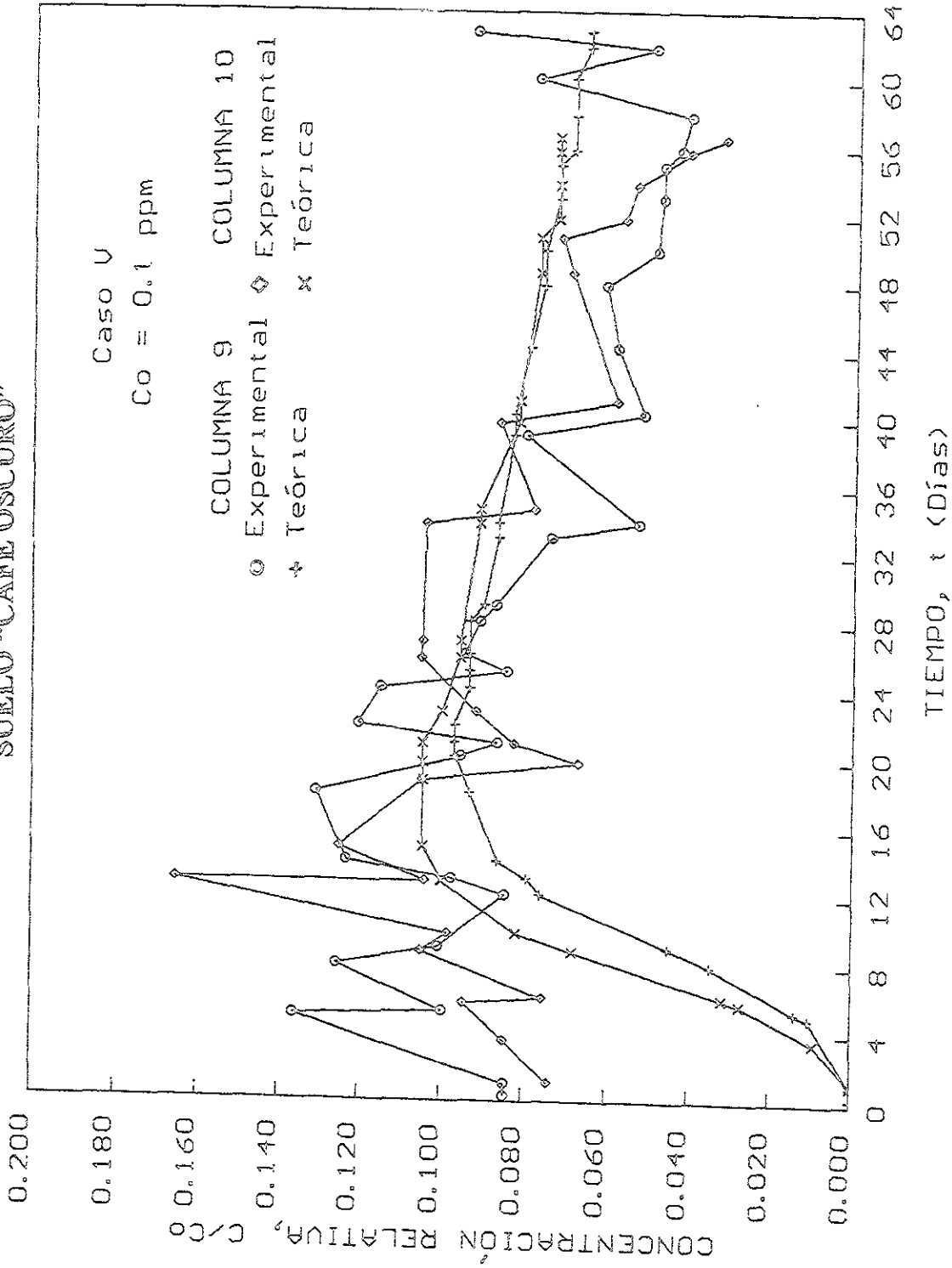
Gráfica 6.9. Ajuste teórico-experimental para la variación de la migración de arsénico a través del tiempo en las columnas del tercer caso.

CURVAS DE EFLUENTES
SUELO "BLANCO"



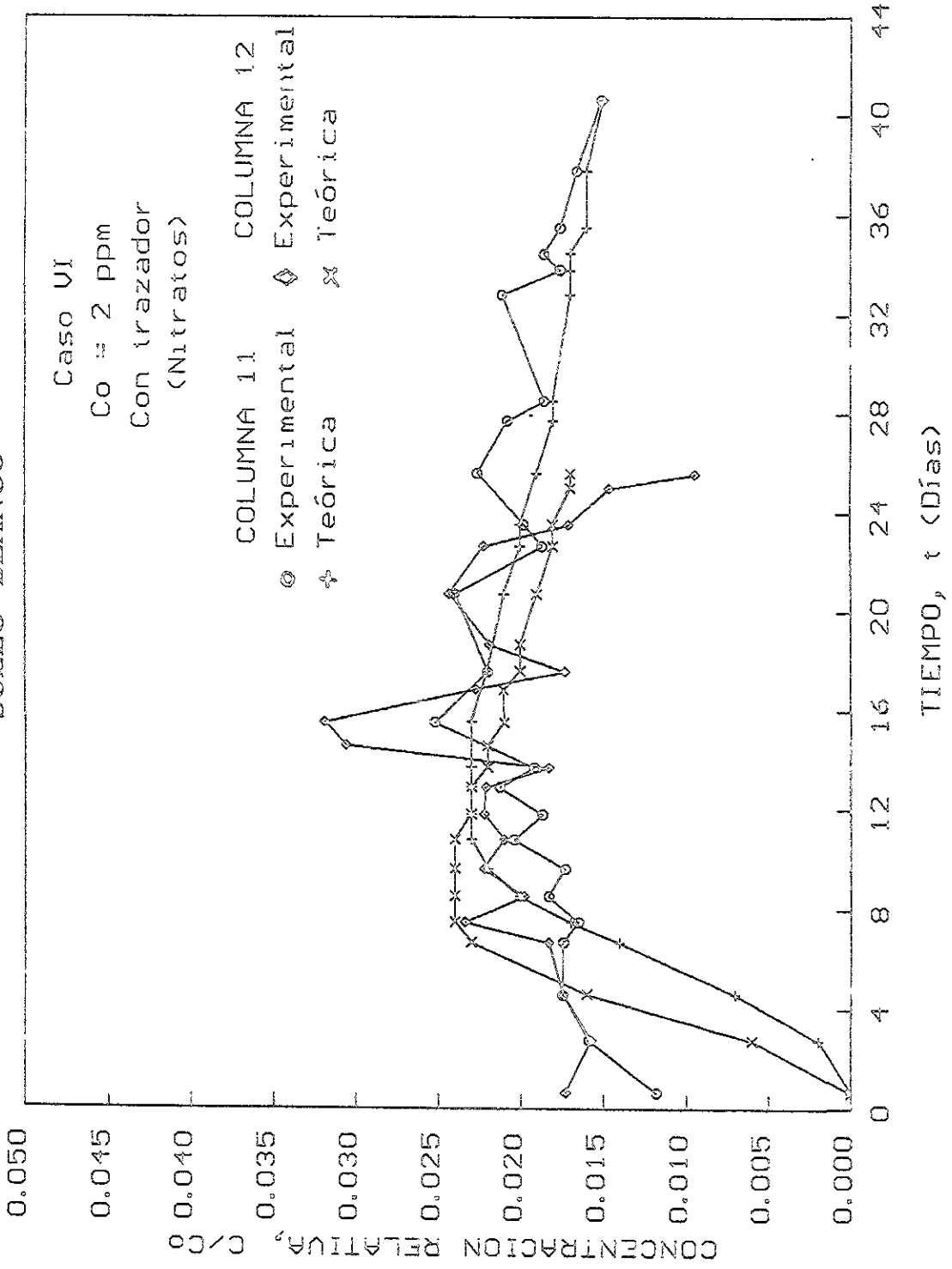
Gráfica 6.10. Ajuste teórico-experimental para la variación de la migración de arsénico a través del tiempo en las columnas del cuarto caso.

**CURVAS DE EFLUENTES
SUELO "CAFÉ OSCURO"**



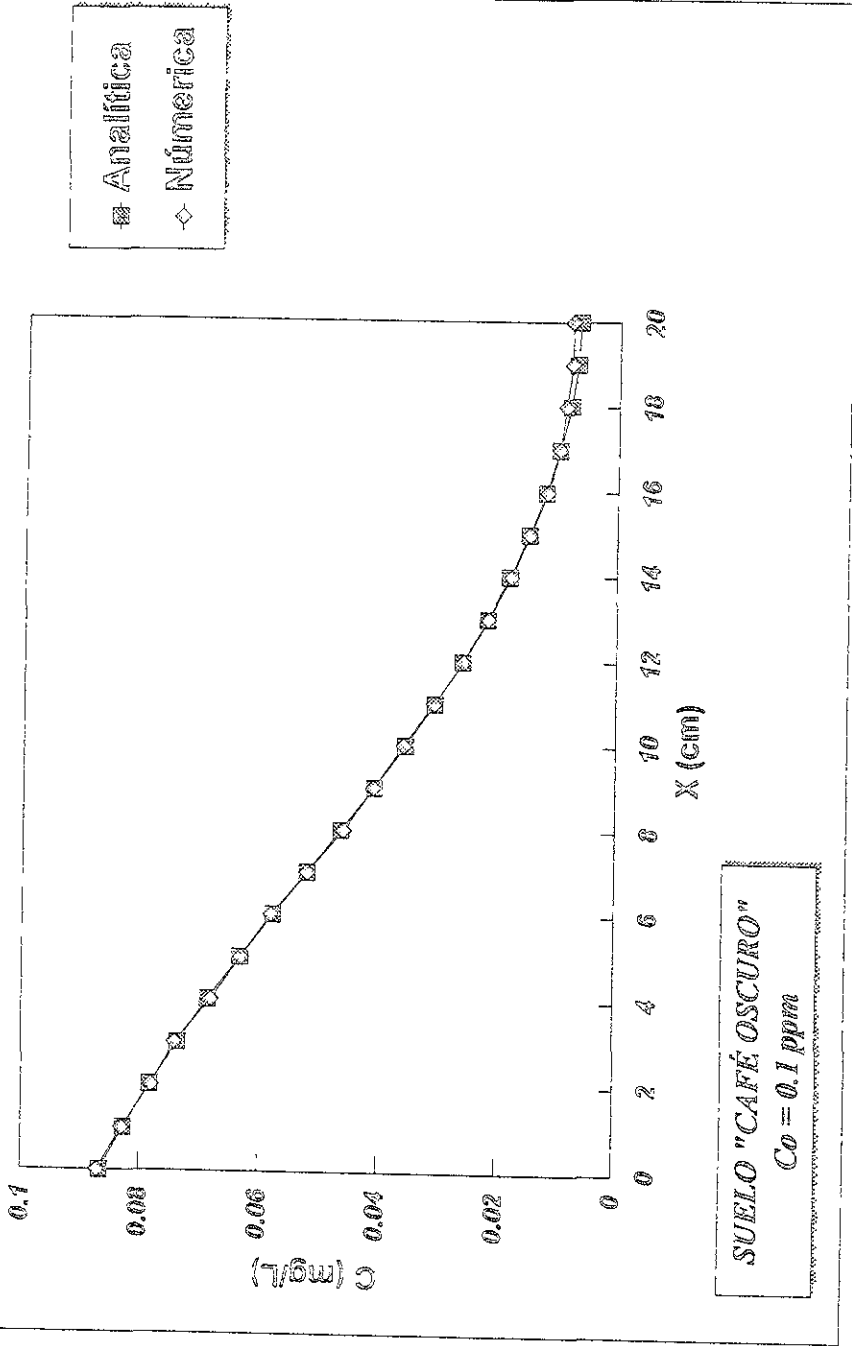
Gráfica 6.11. Ajuste teórico-experimental para la variación de la migración de arsénico a través del tiempo en las columnas del quinto caso.

CURVAS DE EFLUENTES
SUELO "BLANCO"



Gráfica 6.12. Ajuste teórico-experimental para la variación de la migración de arsénico a través del tiempo en las columnas del sexto caso.

SOLUCION ANALÍTICA Y NÚMÉRICA
COLUMNA 9



Gráfica 6.13. Comparación de resultados entre las soluciones analítica y numérica obtenidas a partir del modelo "Difusivo-Convectivo" para el caso lineal.

Capítulo 7

DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

A continuación se discuten los resultados más relevantes de esta investigación.

7.1. ANÁLISIS ESPECTROFOTOMÉTRICO

Las mediciones de la concentración de arsénico a nivel experimental se consideran confiables con base a los buenos resultados obtenidos en la optimización, calibración y establecimiento de la técnica de análisis en el equipo de absorción atómica, en general se obtuvo una precisión del 95%, una exactitud del 98%, un límite de confianza de 4.6 unidades de concentración con respecto al valor promedio y un error relativo de 4.33%; además se usaron intervalos de trabajo y límites de detección adecuados para el intervalo de concentraciones de las muestras manejadas.

7.2. COMPORTAMIENTO QUÍMICO DEL ARSÉNICO

El arsénico se retiene en los suelos arcillosos a pesar de su estado aniónico, conforme a los experimentos de isotermas de adsorción su retención fue del 80 al 90% para las concentraciones bajas y 70 a 80 % para las altas y en los de columnas se presentó el mismo comportamiento, siendo la retención promedio de aproximadamente del 90%. La explicación del fenómeno puede soportarse con base en la información de su comportamiento geoquímico descrito en el capítulo 3, donde se mencionó que la movilidad del arsénico depende mucho de las condiciones de pH y óxido-reducción del suelo; así experimentalmente, el pH de los suelos trabajados fue de 7 a 9 con un ambiente redox entre óxido y subóxido, ya que hubo ventilación de aire pero no al 100%, para

que hubiera solo condiciones óxicas. Un ambiente anóxico no se obtuvo porque los experimentos no estuvieron sometidos a condiciones extremas que propiciaran la formación de dicho ambiente. Con estas situaciones, las principales especies de arsénico formadas e involucradas en su retención y movilidad pudieron ser arsenatos y arsenitos en la solución del suelo, en forma de H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , H_2AsO_3^- y H_3AsO_3^0 , responsables de su migración y especies organoarsenicales (metil y dimetil arsenato) originadas por la materia orgánica contenida en los suelos. Las principales causas de la retención pueden deberse a los siguientes fenómenos en las que estas especies participan:

- Formación, en la sección arcillosa y amorfa de los suelos, de sitios activos con capacidad de adsorción y liberación de las especies iónicas de arsénico.
- Oxidación y reducción entre arsenatos y arsenitos y entre estos con la materia orgánica.
- Precipitaciones y solubilizaciones de las especies de arsénico con minerales, oxohidróxidos y cationes hidrolizables, principalmente de calcio, fierro, manganeso y aluminio, contenidos en la matriz de los suelos estudiados. También, existen otros cationes como: Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn, Ba, Mg, Co, Li, Na, presentes en los suelos, que pudieron unirse a los arsenatos para formar compuestos metal-arsenatos tipo $\text{M}_x(\text{AsO}_4)_y$, siendo M el catión metálico involucrado.

En exámenes de aguas óxicas se ha encontrado que el mineral de arsenato más estable que se forma es el $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$, seguido por $\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2$ y $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ y sus mecanismos de formación consisten, por ejemplo, en que el arsenato primero se adsorbe en forma de complejo en una superficie de óxido ferroso, para después de un tiempo formar el precipitado de superficie $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$. Los metal-arsenatos, además pueden coprecipitarse con algún otro metal y formar soluciones sólidas tipo $\text{M}_{x-2}\text{M}_2(\text{AsO}_4)$, siendo todos estos fenómenos una justificante de la gran cantidad de arsénico retenida.

Para conocer con certeza las concentraciones exactas de estas especies y los fenómenos más sobresalientes se recomienda hacer un estudio más profundo del comportamiento geoquímico del arsénico, por medio de la realización de estudios de especiación de los compuestos de arsénico y establecimiento de las principales ecuaciones termodinámicas de equilibrio que gobiernan a estos fenómenos. Varios autores han diseñado diferentes modelos para la realización de este tipo de estudios. También es importante establecer técnicas analíticas más sofisticadas para medición de concentración de cada tipo de especie de arsénico presente en una muestra experimental y medir las variables principales que gobiernan a este tipo de fenómenos.

7.3. RETENCIÓN DE ARSÉNICO ASOCIADA CON PROPIEDADES DE LOS SUELOS

De acuerdo a las isotermas de adsorción y gráficas de migración de los experimentos de columnas, la capacidad de retención de los suelos varió de la siguiente forma: "Café Oscuro" > "Blanco" > "Mezcla Zamora-Ilita" para el intervalo de concentraciones iniciales manejado que fue de 0 a 2 ppm; de los resultados del experimento de isotermas, a concentraciones mas altas el suelo "Mezcla Zamora-Ilita" llegó a retener más que el "Blanco".

De acuerdo a la información bibliográfica, es muy probable, que la retención de arsénico se deba más que nada a la precipitación o inclusión de arsénico en minerales de fierro y calcita que contienen las arcillas junto con intercambio o adsorción en sitios de minerales con cargas positivas. De acuerdo al análisis de los suelos, reportado en la sección 10.2.2 del apéndice, se encuentra que existe la presencia de elementos influyentes en su reactividad, por lo que relacionando esta información con los planteamientos de la sección anterior, la retención de arsénico en cada suelo puede deberse, más específicamente, a las siguientes situaciones:

- En el caso del suelo "Café Oscuro", a la adsorción de las especies aniónicas de arsénico en montmorillonita y cuarzo, cuyos puntos isoeléctricos son menores de 3 y por el pH del experimento, estos minerales presentan cargas positivas que atraen a los aniones de arsénico, además existe la precipitación de arsenatos con la calcita para formar $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ y la posible reacción de alguna cantidad de arsénico con materia orgánica (suelo de mayor contenido); estos tres fenómenos justifican el hecho de que este suelo haya sido el de mayor capacidad de retención.
- Para el suelo "Mezcla Zamora-Ilita" la retención se debe a la adsorción de aniones con montmorillonita, caolinita, cuarzo e ilita que éste contiene. Al igual que el suelo anterior, estos minerales presentan bajos puntos isoeléctricos. Se recomienda hacer un análisis cuantitativo más detallado del contenido de cada uno de estos minerales en el suelo para conocer con más certeza el tipo de adsorción que se presenta, ya que la montmorillonita tiene un área superficial alta con reactividad en las superficies internas de la estructura del mineral, lo que provoca una adsorción tipo específica (complejo de esfera-interna) en cambio los demás minerales tienen una actividad superficial más baja, la cual se manifiesta en las superficies externas lo que genera una adsorción tipo no-específica (complejos de esfera-externa).
- En el suelo "Blanco" la retención se debe más que nada a la precipitación del arsénico con la calcita, para formar el arsenato de calcio. Debido a este fenómeno, este suelo retiene más arsénico que el "Mezcla Zamora-Ilita" ya que en éste las especies de arsénico cuentan con más cantidad de superficie para reaccionar que en el segundo suelo, el cual además tiene minerales de baja actividad superficial que disminuyen el grado de adsorción.

7.4. INSATURACIÓN DE LOS SUELOS, POSIBLE REVERSIBILIDAD.

Los intervalos de tiempo de contacto suelo-arsénico en los experimentos de isoterma fueron de 2 a 72 h y para los experimentos de columnas de 1 a 5 meses; para dichos lapsos de tiempo las curvas de isoterma y gráficas de efluentes experimentales no llegaron a la saturación; las primeras presentaron forma de "S" siempre en línea ascendente y los efluentes no formaron curvas ascendentes hasta llegar a una línea horizontal constante, sino que fueron curvas con una sección ascendente y otra descendente. Los factores causantes de este comportamiento pueden ser:

- o No logro del equilibrio y saturación, por falta de tiempo de contacto.
- o Falta de mezclado o contacto homogéneo entre el suelo y solución de arsénico.
- o Existencia de reacciones químicas reversibles, provocando fenómenos de desorción dando origen a dichos comportamientos. Esto se fundamenta con los siguientes hechos:

a) En el estudio de las isothermas cinéticas de adsorción realizado en el capítulo 4, se encontraron valores de ordenes de reacción altos y más parecidos para la simulación del caso reversible en comparación con la del irreversible; además, para el primero, el orden de la reacción disminuye al aumentar la concentración y en la irreversibilidad el orden siempre aumenta, manifestándose la situación del reversible en los resultados experimentales; por otro lado, esta teoría de reversibilidad también ayuda a comprobar la existencia de una fase inicial rápida de reacción seguida por una fase más lenta, ocurriendo esto en las gráficas de efluentes, por la presencia en las curvas de la ascensión rápida, hasta llegar a una cima, para después descender en forma más lenta.

b) En la referencia, Rodie *et. al.* (1995) se reporta que la adsorción de arsénico es de tipo no-específica y no-realmente intercambiable, lo que hace suponer la inexistencia de reversibilidad, pero si el adsorbente o grupo funcional al que el arsénico está sujeto se disuelve o reduce, éste también se disuelve, así basándose en esta situación, a pH básico y valores de Eh entre -100 a 200 mv, los hidróxidos de hierro amorfos ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), los cuales retienen arsénico, se reducen para formar Fe^{2+} en solución, liberando el arsénico retenido y provocando la situación de reversibilidad mencionada.

7.5. VALIDACIÓN DE RESULTADOS POR ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Los resultados experimentales que formaron parte de esta investigación pueden estar sujetos a error, por lo tanto para tener un parámetro de veracidad de los resultados obtenidos en cada prueba, se aplicaron estudios de análisis estadísticos, que consistieron en la determinación de los siguientes aspectos:

- o Cálculo de variables de estadística clásica como son: media, desviaciones estándar, suma de cuadrados, límite y grado de confianza y pruebas de significancia.
- o Análisis de regresión lineal, correlación y errores de trabajo experimental e instrumental.
- o Análisis de ajustes de curvas matemáticas con cálculo de desviaciones estándar y coeficientes de correlación.
- o Análisis de varianza "ANOVA", para validación de modelos.

Con la aplicación de estas determinaciones se realizó un estudio estadístico completo, por lo que las interpretaciones, conclusiones, análisis o aplicaciones dadas a los resultados experimentales se pueden considerar como válidas y útiles para aplicación práctica, además la selección de este procedimiento de análisis estadístico fue de creación personal, por lo que resulta ser una aportación particular de ésta investigación, así como una herramienta útil para aplicarse a cualquier estudio experimental similar.

7.6. RESULTADOS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

De los experimentos de isotermas de adsorción, realizados a través de la técnica de contacto suelo-contaminante tipo intermitente se obtuvieron curvas de retención, en los tres suelos, de tendencia ascendente en forma de la letra "S", comportamiento que significa una retención inestable de arsénico, por no existir formación completa de monocapa de adsorbato sobre la superficie adsorbente y retención de las moléculas en los bordes de la superficie del sustrato con interacciones laterales entre las especies adsorbidas.

Estos experimentos se realizaron para diferentes tiempos de reacción, con objeto de detectar el alcance del equilibrio de interacción suelo-contaminante y los efectos del tiempo en el sistema de retención. Como se observó en las gráficas correspondientes, a medida que pasaba el tiempo, el grado de retención aumentó y las curvas fueron adquiriendo un ondulamiento menor. El tiempo máximo de contacto que se utilizó fue de 72 h, en el cual se logró alcanzar un equilibrio, ya que las curvas calculadas con el tiempo anterior a éste (24 h) resultaron ser parecidas a este último. Para investigaciones futuras más amplias, se recomienda aplicar el experimento con tiempos de reacción mayores, para comprobar con mejor veracidad el estado de alcance del equilibrio, obtener más información, verificar la situación de reversibilidad y complementar con estudios de desorción.

Una vez alcanzado el equilibrio se realizó el ajuste matemático de las curvas de adsorción experimentales, para obtención de las ecuaciones matemáticas representativas del fenómeno, así se propusieron para el ajuste tres modelos típicos de adsorción (lineal, Freundlich y Lagmuir) y varios de tipo matemático. En general, todos los modelos propuestos tuvieron un buen grado de ajuste siendo en un momento dado, cualquiera de ellos ser aptos para representación del fenómeno, habiendo algunos de ellos que ajustaron con mayor exactitud tal como: Modelo de Freundlich, Polinomios de 3° a 6° orden, Modelo de Hoerl y el Modelo de Función Racional (en el capítulo 4 se encuentra la fórmula matemática representativa). Por ser la ecuación de Freundlich una de las mejores de este grupo, se seleccionó como la ecuación representativa del fenómeno de retención para esta investigación, siendo los resultados promedio más sobresalientes del ajuste de este modelo los siguientes:

	Suelos: "Café-Oscuro"		"M. Zamora-Ilita"		"Blanco"	
	Intervalos: Inferior	Completo	Inferior	Completo	Inferior	Completo
Parámetros del modelo						
K_d (L/kg)	91.48	79.13	86.35	63.75	114.28	54.06
n	0.82	0.84	0.93	0.88	0.92	0.90
Desviación estándar, $D_{y/x}$	0.986	87.87	1.29	84.73	0.774	92.64
Coefficiente de correlación, r^2	0.9964	0.9988	0.9948	0.9989	0.9979	0.9986
Coefficiente de variación, C.V. (%)	9.13	4.24	11.54	3.94	7.13	4.57

7.7. AJUSTE DEL MODELO MATEMÁTICO

El modelo matemático propuesto resulta ser funcional ya que la correlación de los datos experimentales con su ecuación teórica fue buena; presentando las curvas de profundidad y efluentes los siguientes resultados acerca de los principales parámetros estadísticos indicadores del grado de validez del ajuste matemático realizado.

	<i>Perfiles de profundidad</i>	<i>Perfiles de tiempo</i>	<i>Promedio de ambos perfiles</i>
Porcentaje de ajuste	97.30	65	81.15
Coefficiente de correlación, r^2	0.89	0.60	0.75
Coefficiente de variación (%)	16.19	37.68	26.93

Como se aprecia, los resultados del ajuste de las curvas de profundidad fueron buenos, pero los de las curvas de efluentes estuvieron más bajos, a pesar de esto, el ajuste de estas últimas se considera aceptable ya que el análisis estadístico de varianza aplicado indicó una correlación teórico-experimental válida. La diferencia de eficiencia de ajuste entre ambos perfiles se justifica por el hecho de que la migración del arsénico a través del suelo depende simultáneamente de las variables profundidad del suelo y tiempo; así en esta última se reflejaron las desviaciones reales existentes, debido a que primero se ajustó lo más posible al 100% las curvas de profundidad obteniéndose ciertos valores de los parámetros del modelo adaptables a esta situación, teniendo que dichos valores se alimentaron al ajuste de las curvas de efluentes y la dependencia anterior propició la obtención de un grado de ajuste más bajo, ya que estos no eran los valores más exactos para el ajuste de las curvas de efluentes, manifestándose las desviaciones existentes entre el fenómeno real y el pronosticado con el modelo y obteniéndose con este procedimiento un ajuste real de la situación física estudiada.

Con respecto a lo anterior se sabe, que es muy difícil que un modelo se ajuste en un 100% a un fenómeno real ya que siempre existen desviaciones, Gillham y Cherry (1982) presentan un análisis explicativo sobre las causas principales por las que el modelo aquí presentado, en ocasiones no alcanza a representar en su totalidad al fenómeno de migración real. Ellos mencionan que siempre habrá discrepancias entre valores predichos y medidos por efectos de errores experimentales, pero aún teniendo una gran cantidad de datos y repeticiones experimentales, dichas discrepancias ocurren debido a la existencia de varios fenómenos difíciles de ser representados el modelo como son:

- Presencia de poros muertos.
- Procesos de interfaces sólido-solución.
- Fenómenos de exclusión aniónica.
- Difusión hacia dentro o fuera de los agregados y en medios saturados difusión hacia charcos de agua de relativa inmovilidad.
- Efectos de varios tipos de reacciones químicas ocurridas entre el soluto y el medio poroso.

Estas deducciones han sido obtenidas de experimentos de columnas, usando en ellas materiales geológicos de grano grueso, fino y medios agregados tanto saturados e insaturados. En general las discrepancias observadas en esta tesis no son amplias, concluyéndose que, para propósitos prácticos, el modelo es una buena representación de los procesos de migración.

7.8. EFECTOS DE LOS PARÁMETROS DEL MODELO EN EL COMPORTAMIENTO DE MIGRACIÓN

En las curvas de profundidad contra concentración de las gráficas 6.1 a 6.6, presentadas en el capítulo 6, se aprecia que tanto los efectos de difusión y convección tuvieron influencia en la migración del arsénico ya que ciertas curvas presentan un comportamiento tipo exponencial característico de la difusión, siendo las más representativas de esta situación los perfiles del suelo "Blanco" de $C_o = 2 \text{ ppm}$ (casos: base y VI); en otras el comportamiento convectivo es más dominante que el difusivo debido a que la caída inicial de la curva se presenta en forma de una concavidad hacia abajo (convección), por ejemplo, columnas de suelo "Blanco" y "Café Oscuro" de $C_o = 0.1 \text{ ppm}$ (casos: IV y V), para las columnas restantes, suelo "Mezcla Zamora-Itza" y "Café Oscuro" de $C_o = 2 \text{ ppm}$ (casos II y III) los dos fenómenos se manifestaron más equitativamente ya que la caída de su perfil se da en forma de línea recta con cierto curvado de tipo exponencial en los últimos centímetros de profundidad.

Para profundizar más acerca de la influencia de estos fenómenos en los procesos de migración, varias referencias reportan la realización de experimentos similares, cuyos resultados han dado información considerable sobre la naturaleza de los procesos de migración; uno de ellos es la evaluación del efecto que tiene la velocidad sobre el coeficiente de dispersión, realizada por Gillham y Cherry (1982), en donde presentan un estudio en el que realizan una gráfica de coeficiente de dispersión adimensional D_h/D_o contra el número de Peclet (Pe), definido como $Pe = vd/D_o$, en donde d es la longitud característica del medio, que se le asigna el valor del diámetro medio del grano.

Esta gráfica, mostrada en la figura 7.1, enseña que el coeficiente de dispersión depende fuertemente de la velocidad promedio en solución (v) y de las propiedades geométricas del medio representadas por el diámetro (d). Para números de Peclet (Pe) bajos, el coeficiente de dispersión (D_h) tiene un valor constante y es equivalente al coeficiente de difusión molecular del soluto en el medio poroso (D_m), conforme el Pe se incrementa el D_h aumenta, formándose en la gráfica, a Pe mayores de 1, una línea recta que da origen a una función lineal entre ambos parámetros representada por la ecuación:

$$\frac{D_h}{D_o} = \frac{D_m}{D_o} + 1.75 \frac{vd}{D_o} \quad (7.1)$$

Una interpretación física de la figura 7.1 y ecuación (7.1), sugiere que a bajas velocidades (Pe bajo) los procesos de dispersión son resultado de la difusión molecular, mientras que a altas velocidades predominan los procesos de convección y dispersión mecánica y a valores intermedios de Pe , los dos fenómenos juegan un papel significante.

En esta investigación se realizó el mismo análisis, para lo cual se calculó la relación D_H/D_o y el número de Peclet en forma de $Pe = vd/D_o$, para cada columna. En la tabla 7.1 se muestran los resultados obtenidos, en los cuales se observa que el valor del Pe oscila numéricamente entre 0.1 a 0.9 y la relación D_H/D_o oscila desde 1 hasta 40. Buscando estos intervalos en la figura 7.1 se aprecia que el transporte de arsénico cae dentro de la zona media, donde los fenómenos difusión y dispersión mecánica tienen participación equitativa en el proceso de migración de arsénico.

TABLA 7.1
CÁLCULOS DE D_H/D_o Y Pe PARA EL ANÁLISIS DEL EFECTO DE LA VELOCIDAD SOBRE EL COEFICIENTE DE DISPERSIÓN.

COLUMNA	D_H (cm ² /día)	v (cm/cúa)	D_H/D_o	Pe
1	75	8.90	39.83	0.9453
2	50	8.80	26.55	0.9347
3	25	5.40	13.28	0.5736
4	15	3.20	7.97	0.3399
5	1.25	0.30	0.66	0.0319
6	1.50	0.33	0.80	0.0351
7	7	2.95	3.72	0.3133
8	6	3.19	3.19	0.3388
9	5	1.38	2.66	0.1466
10	5	1.50	2.66	0.1593
11	10	2.45	5.31	0.2602
12	14.50	3.25	7.70	0.3452

Donde:

D_o = Coeficiente de difusión de arsénico en solución libre = 1.88 cm²/día.

d = Diámetro medio del grano = 0.2 cm.

Como se mencionó en el capítulo 6, los parámetros más importantes asociados al modelo, que describen la magnitud de los procesos de transporte involucrados son: K_d , v , D_h , ρ y θ , por lo que a continuación se presenta un análisis del efecto que cada uno tiene en el proceso de migración.

7.8.1. Coeficiente de Distribución (K_d)

Este coeficiente influye en la cantidad de soluto retenido por el suelo, generalmente se define como la relación entre la concentración de equilibrio del soluto en la fase sólida y la del soluto en la fase solución. En la gráfica 7.1 se muestra una curva de profundidad contra concentración de arsénico en solución, calculada con el modelo a diferentes valores de K_d , con el propósito de apreciar la influencia de este parámetro en el proceso de migración.

Como se muestra en la gráfica a $K_d=0$ no existe ninguna retención del arsénico en el suelo, la concentración a la entrada es la misma que a la salida; conforme el valor de K_d aumenta la retención hace lo mismo, de tal forma que la concentración en solución va siendo menor, lo interesante es que a K_d bajos, el término convectivo influye en el proceso de migración por la concavidad en la caída de las curvas y a medida que el valor aumenta el efecto convectivo disminuye y el difusivo aumenta porque las curvas van teniendo la caída de forma exponencial.

En general, se determinaron los valores de K_d que mejor ajustaron los datos experimentales con el modelo propuesto, usando en éste la ecuación de Freundlich no lineal y una vez obtenido este parámetro, como se menciona en el capítulo 6, se obtuvo el K_d equivalente al caso lineal. Los principales resultados al respecto, fueron los siguientes:

Suelo	Caso No-Lineal		Caso Lineal	
	K_d	n	K_d	
"Café-Oscuro"	$C_0 = 2$ ppm	4.75	0.82	4.60
	$C_0 = 0.1$ ppm	1.90	0.82	3.16
"M. Zamora-Ilita"	$C_0 = 2$ ppm	2.80	0.93	2.75
	$C_0 = 0.1$ ppm	1.70	0.92	2.22

Se obtuvieron valores de K_d más grandes a las concentraciones más altas, debido a la mayor cantidad de arsénico disponible para su retención.

Como se observa, los valores anteriores resultaron ser diferentes a los obtenidos en los experimentos de isoterma de adsorción, a excepción del parámetro n , que varió debido a que, para el ajuste del modelo primero se usaron los valores de n y K_d obtenidos de los experimentos de isoterma, a partir de los cuales se obtuvieron perfiles de concentración y tiempo no concordantes con los obtenidos en los experimentos de columnas, la discrepancia era que el modelo indicaba que a 10 cm de profundidad del suelo se alcanzaba a retener todo el arsénico, dando una concentración igual a cero en el efluente, en cambio, en los experimentos de columnas después de los 20 cm de profundidad, en los efluentes hubo presencia de arsénico. Entonces al modelo se le asignaron valores más chicos de K_d , sin variar el valor de n , hasta encontrar los que proporcionaron perfiles parecidos a los obtenidos experimentalmente. Este procedimiento de fijar

el valor de n y variar el valor de K_d , hasta lograr el ajuste del modelo de migración, es presentado en Alemi *et. al.* (1991) donde los autores realizan un estudio de migración similar a éste.

Con esto se puede concluir, que el cálculo de valores de K_d a través de pruebas tipo "intermitentes" pueden llegar a ser diferentes a los calculados a través de experimentos de columnas. Debido a que en la primera técnica existe más homogeneidad y tiempo de contacto entre el suelo y la solución del contaminante, en cambio en la técnica de columna esta situación existe en menos proporción, además que para ésta última existe la influencia de los fenómenos de dispersión y convección provocadores de que haya ocurrido un avance mayor al esperado de concentración de arsénico en el suelo.

En las transformaciones entre los valores de K_d no-lineales y lineales, se aprecia que a $C_o=2$ ppm la diferencia de valores entre ambos es muy pequeña, pero a $C_o=0.1$ ppm, la diferencia es significativa, por lo tanto la equivalencia de valores entre ambos casos depende del intervalo de concentración manejado, de aquí se refleja que en un momento dado no resulta correcto resolver situaciones de casos no lineales, aproximándolas o asumiéndolas iguales al caso lineal, aún cuando el valor del parámetro n sea cercano a 1, como ocurre en este caso.

7.8.2. Velocidad (v)

Este es un parámetro muy importante ya que en él se basan los fenómenos de convección y mezclado mecánico y su existencia hace que los resultados de una prueba contacto suelo-contaminante a través de columnas, donde existe transporte de velocidad, sean distintas a las de contacto suelo-contaminante tipo "intermitente". En la gráfica 7.2 se muestra la curva de profundidad contra concentración a diferentes velocidades, apreciándose que a velocidad de cero, el modelo no tiene solución y la concentración queda en cero, por lo tanto es importante la presencia del gradiente de este parámetro para que el transporte del contaminante ocurra. A medida que la velocidad aumenta el transporte va siendo más rápido, pasando de difusivo a convectivo, permitiendo que sea menor la oportunidad de retención del contaminante por el suelo.

7.8.3. Coeficiente de Dispersión (D_h)

Como se mencionó en el capítulo 6, este coeficiente es la suma del coeficiente de difusión molecular efectivo representativo del fenómeno de difusión y el coeficiente de dispersión mecánica para el transporte del mismo nombre. En la gráfica 7.3 se muestra la curva de profundidad contra concentración a diferentes valores de D_h , donde se aprecia que a un coeficiente de cero no existe solución lógica del modelo; entonces para que el transporte del contaminante ocurra es necesaria la existencia de los gradientes de concentración. Primeramente, a valores de D_h chicos la caída de la curva es muy rápida, dominando el efecto de dispersión mecánica y teniendo un alto grado de retención del contaminante, conforme D_h aumenta, el transporte es más lento, con menos grado de retención y mayor existencia de la difusión molecular, formándose curvas más acostadas y con caída de tipo exponencial.

7.8.4. Densidad (ρ)

Aunque esta investigación se realizó con valores fijos de densidad determinados experimentalmente, éste parámetro también influye en la migración, ya que es un valor característico para cada tipo de suelo. En la gráfica 7.4 se muestran curvas de perfiles de profundidad a diferentes densidades con valores más comúnmente encontrados en suelos. En la gráfica se aprecia que a una densidad de cero no existe retención debido a que este valor señala no existencia de matriz sólida y conforme la densidad aumenta, la retención también aumenta debido a que va existiendo mayor cantidad de materia sólida y menos espacio poroso donde pueda migrar el fluido.

7.8.5. Contenido Volumétrico (θ)

Este parámetro también influye en el proceso de migración, en la gráfica 7.5 se muestra la curva correspondiente de su variación; se define a θ como la cantidad de agua contenida en cierta cantidad de suelo, así la gráfica muestra que si éste es igual a cero no existe migración todo se queda atrapado en la superficie debido a que este valor representa la presencia de suelos secos, los cuales son muy absorbentes del agua, reteniéndola inmediatamente al entrar en contacto hasta llegar a la saturación tardándose mucho en dejarla migrar.

7.9. ANÁLISIS DE NÚMEROS ADIMENSIONALES

Generalmente, para el mejor análisis interpretativo de una situación física representada por un modelo matemático, resulta útil calcular los números adimensionales relacionados con los principales parámetros del modelo. Para el modelo resuelto, los principales números adimensionales relacionados son el número de volumen de poro (T) y el número de Peclet (Pe), cuyos valores promedio obtenidos para cada columna fueron los siguientes:

Suelos	T	Pe
"Blanco"		
Caso Base y VI ($C_0 = 2$ ppm)	5.29 y 4.63	2.94 y 4.68
Caso IV ($C_0 = 0.1$ ppm)	4.75	9.53
"Café Oscuro"		
Caso II ($C_0 = 2$ ppm)	5.43	4.29
Caso V ($C_0 = 0.1$ ppm)	4.30	5.76
"M. Zamora-Ilita"		
Caso III ($C_0 = 2$ ppm)	3.60	4.6

En la referencia Van Genuchten (1981b) se reporta que la solución del modelo convectivo-dispersivo converge rápidamente para valores chicos de Pe y grandes de T , siendo el intervalo más apropiado para su uso de $Pe < (5 + 40T/R)$ o $Pe < 100$, los resultados anteriores entran dentro de este intervalo por lo que el modelo resulta aplicable.

La referencia Catchpole y Fulford (1966) presenta la interpretación física que se le asigna a dichos números adimensionales; así, T resulta ser equivalente al número de Homochronous (H_o), el cual representa la relación de:

$$H_o = \frac{v' t}{L} = \frac{\text{Duración del proceso}}{\text{Tiempo del líquido para moverse a través de } L} \quad (7.3)$$

En este caso la duración del proceso equivale al tiempo total de operación de la columna; entonces, en esta relación a valores de T grandes existe gran absorción de la solución migratoria por el suelo, a valores chicos la filtración es más rápida y el grado de avance es mucho mayor. En los resultados obtenidos se observan valores de T similares para todos los casos, a reserva del suelo "M. Zamora-Ilita", cuyo valor fue más bajo, lo que refleja una mayor migración a través de él debido a que las columnas con este suelo tuvieron un tiempo de operación mucho mayor.

El número de Peclet representa la relación de:

$$Pe = \frac{Lv}{D} = \frac{\text{Transferencia de masa promedio}}{\text{Transferencia de masa difusiva}} \quad (7.4)$$

Es decir, cuánto de la masa total migra por causa del fenómeno de difusión. De los resultados anteriores para los casos de $C_o=2$ ppm, el valor entre ellos fue prácticamente igual y comparándolos con los de $C_o=0.1$ ppm, éstos tuvieron valores más grandes, por lo que a mayor concentración de arsénico en solución hay mayor transporte por difusión existiendo un gradiente de concentración provocador del fenómeno más grande. En general, estos dos números dimensionales son muy útiles porque a partir de ellos se puede conocer el grado de avance que tendrá la solución del contaminante y el mecanismo de transporte por el cual migrará.

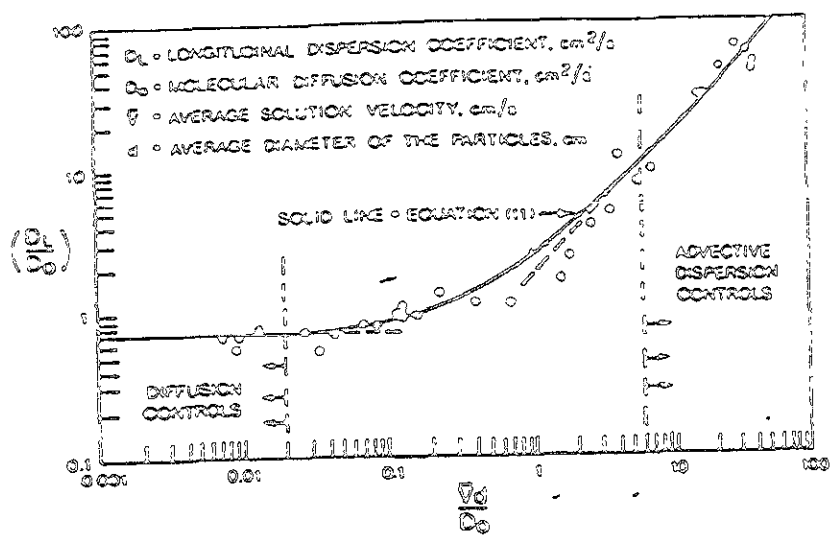
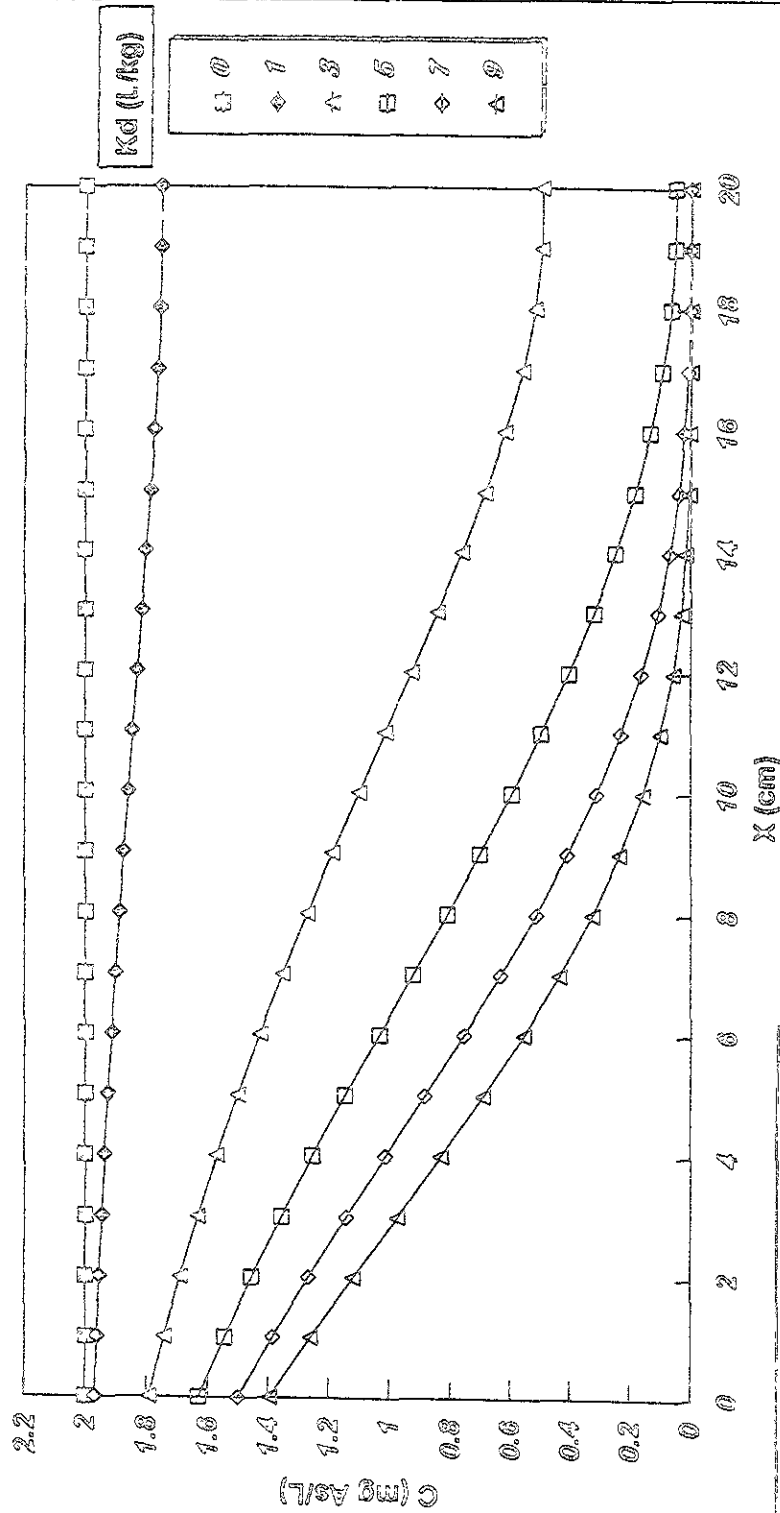


Figura 7.1. Gráfica adimensional del coeficiente de dispersión contra el número de Peclet.

PERFIL DE PROFUNDIDAD

VARIACIÓN DEL COEFICIENTE DE DISTRIBUCIÓN (Kd)

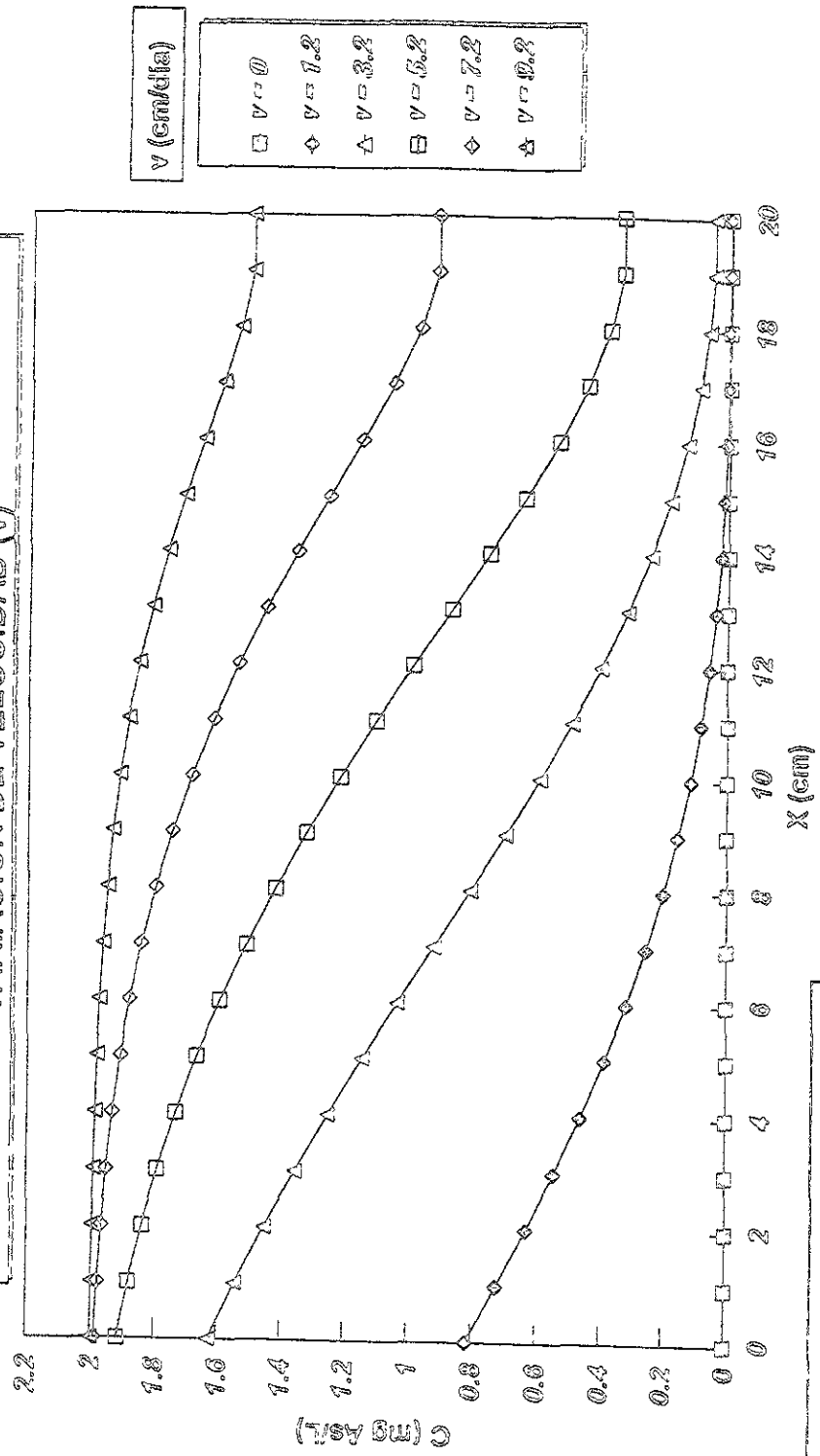


COLUMNA 4
Suelo "Café-Oscuro", $C_0 = 2$ ppm

Gráfica 7.1. Efecto de la adsorción en la migración de arsénico a través de la profundidad del suelo.

PERFIL DE PROFUNDIDAD

VARIACIÓN DE VELOCIDAD (v)

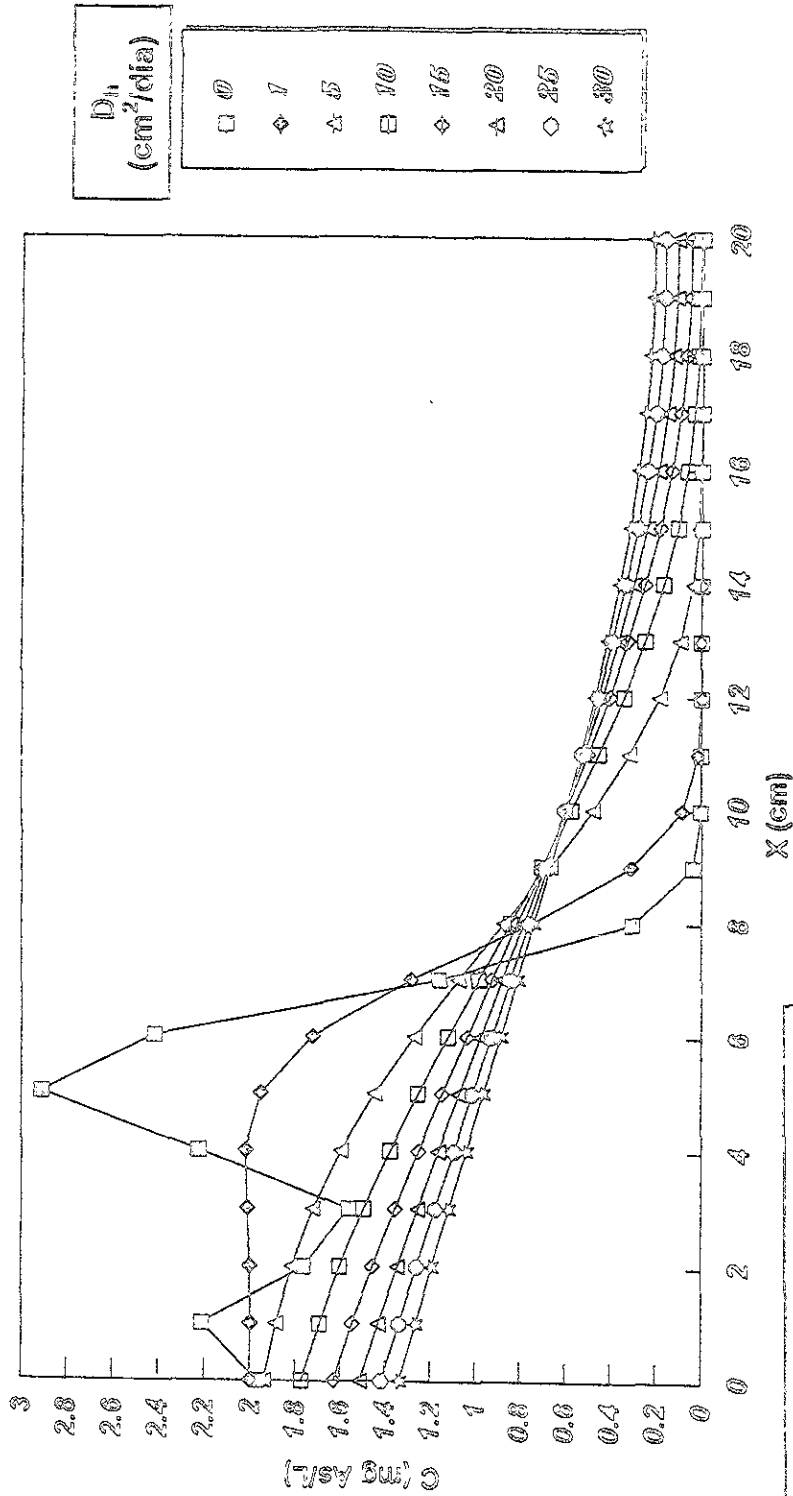


COLUMNA 4
Suelo "Café-Oscuro", $C_0 = 2$ ppm

Gráfica 7.2. Efecto de la velocidad en la migración de arsénico a través de la profundidad del suelo.

PERFIL DE PROFUNDIDAD

VARIACIÓN DEL COEFICIENTE DE DISPERSIÓN (D)

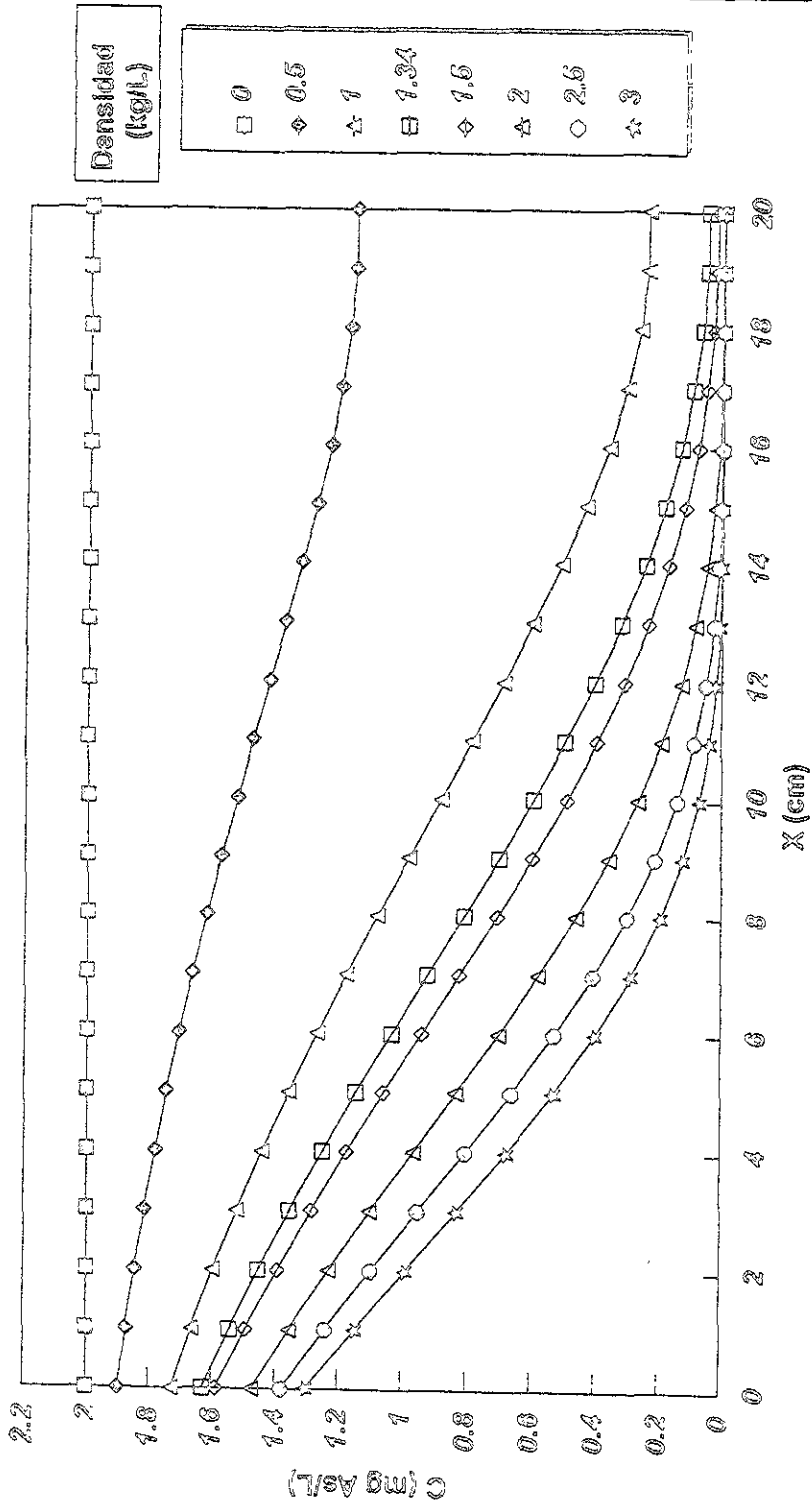


COLUMNA 4
Suelo "Café-Oscuro", $C_0 = 2$ ppm

Gráfica 7.3. Efecto de la difusión-dispersión en la migración de arsénico a través de la profundidad del suelo.

PERFIL DE PROFUNDIDAD

VARIACIÓN DE DENSIDAD

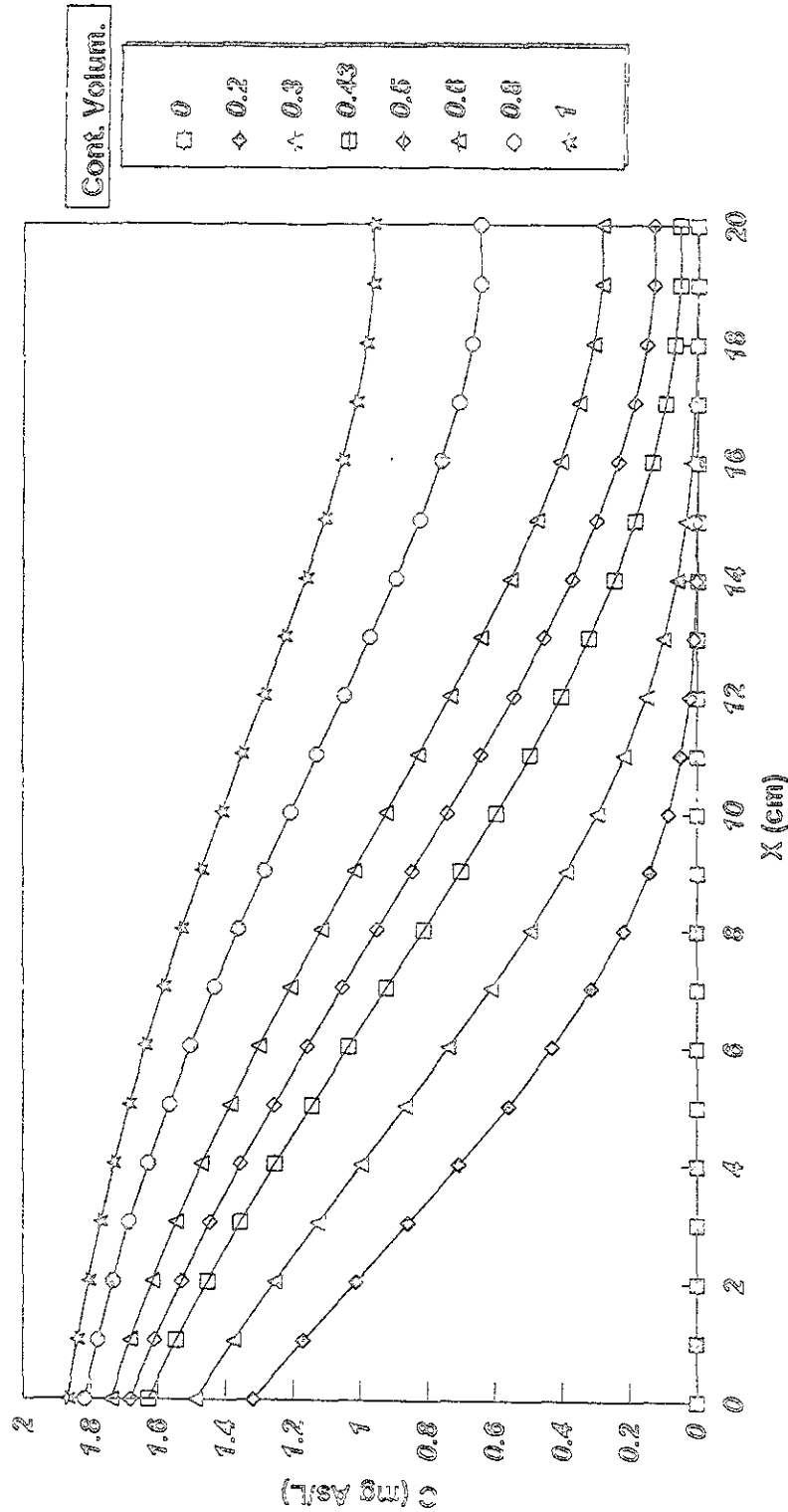


COLUMNA 4
Suelo "Café-Oscuro", $C_0 = 2 \text{ ppm}$

Gráfica 7.4. Efecto de la densidad en la migración de arsénico a través de la profundidad del suelo.

PERFIL DE PROFUNDIDAD

VARIACIÓN DEL CONTENIDO VOLUMÉTRICO



COLUMNA 4
Suelo "Café-Oscuro", $C_0 = 2 \text{ ppm}$

Gráfica 7.5. Efecto de la humedad en la migración de arsénico a través de la profundidad del suelo.

Capítulo 8

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los aspectos importantes que debe cubrir una administración ambiental para protección de suelos y aguas subterráneas son localización, monitoreo y renovación de zonas contaminadas, siendo una herramienta necesaria para el enfrentamiento de dichos aspectos, el desarrollar la habilidad necesaria para predecir, con buena certidumbre, la distribución espacial y temporal de los contaminantes en los suelos y aguas subterráneas de abastecimiento. Por tanto, se concluye que los estudios para predecir la movilidad de estas especies en dichos sistemas son un pre-requisito indispensable para cualquier programa de protección al ambiente. La habilidad y eficiencia con que se realicen dichas predicciones resulta ser muy importante, puesto que a partir de ellas se pueden contabilizar las implicaciones que tiene la presencia de dichos contaminantes para la salud, se puede determinar el grado de contaminación de los acuíferos y el alcance de limpieza de los sitios de disposición contaminados.

Participando en el progreso del área anterior, en esta tesis se realizó un estudio teórico-experimental sobre la migración de soluciones de arsénico a través de suelos tipo arcillosos, con el propósito de conocer más sobre el impacto ambiental que causa la disposición de un elemento tan tóxico como éste, en los suelos y acuíferos. Las conclusiones principales del trabajo son:

- o El grado de avance del contaminante dentro de un área de suelo depende de los mecanismos de transporte presentes en el sistema de disposición, siendo los más relevantes, las propiedades fisicoquímicas del suelo que conforma el sitio de disposición y las del contaminante, la interacción entre ambos y los gradientes de velocidad, presión y concentración formados.
- o Se llevó a cabo el estudio de cada uno de los aspectos anteriores realizándose una investigación constituida básicamente de tres partes:

1. Desarrollo teórico del comportamiento químico del suelo y arsénico e interacción entre ellos.
 2. Realización de experimentos de movilidad y retención de arsénico mediante el uso de técnicas de contacto suelo-contaminante tipo intermitente y de columnas, obteniéndose como resultado, curvas de isotermas de adsorción y perfiles de variación de concentración de arsénico en función de la profundidad del suelo y del tiempo.
 3. Planteamiento, solución y ajuste, con respecto a resultados experimentales, del modelo matemático de migración convectivo-dispersivo útil para la representación del fenómeno físico estudiado, el cual incluye cada uno de los aspectos anteriores.
- El comportamiento químico, movilidad y transporte de arsénico en suelos y arcillas es muy complejo, por los fenómenos y reacciones químicas que ocurren entre ambos y por la dualidad de comportamiento que tiene como elemento metálico y no-metálico que le confiere su posición en la tabla periódica, provocando que su atenuación sea difícil de realizar.
 - Las interacciones del arsénico con los componentes de la arcilla se rigen principalmente por los parámetros de pH, pE, reacciones óxido-reducción y condiciones aerobias y anaerobias, de tal forma que su movilidad y transporte depende de fenómenos de adsorción, solubilización y/o precipitación y óxido-reducción. Creando dichas circunstancias el siguiente comportamiento químico general: las especies principales de arsénico que se forman en solución son arsenatos, arsenitos y organoarsenicales que reaccionan con el suelo por medio de los tres fenómenos anteriores, en donde, se presenta una adsorción en superficies de carga positiva, como son los oxohidróxidos de hierro y aluminio, tipo reversible sin formación completa de monocapa y saturación, también se presenta la precipitación de estas especies con cationes hidrolizables contenidos en los minerales de los suelos y disolución de dichos compuestos por solubilización de superficies coprecipitadas con compuestos de arsénico y por último, intercambio óxido-reducción entre las mismas especies en solución. Siendo las propiedades de los suelos estudiados provocadoras de los fenómenos anteriores: pH, contenido de materia orgánica, minerales de montmorillonita, calcita, illita, muscovita y cuarzo.
 - De acuerdo a la situación anterior y a los estudios experimentales realizados se concluye que el arsénico, a pesar de su estado aniónico, se retiene en los suelos arcillosos, alrededor de un 85 a 90%, sobre todo en arcillas naturales que contengan sales de calcio y oxohidróxos de hierro y aluminio ya que se precipita con estos elementos. Se retiene más en suelos arcillosos naturales que en arcillas puras.
 - De los estudios de columnas se encontró que la mayor retención de arsénico se produjo en los primeros 4 cm de profundidad en un periodo aproximado de 2 a 4 meses, pero a pesar de ello se filtró cierta cantidad de arsénico hasta los 20 cm de profundidad, siendo esta cantidad aproximadamente de un 5% de la concentración original agregada. Por lo que se concluye que la contaminación de arsénico puede causar impacto ambiental a largo plazo.

- o La situación de migración anterior queda bien representada por medio de los modelos matemáticos de retención de Freundlich no lineal y de transporte Convectivo-Dispersivo, los cuales ajustaron bien los resultados experimentales obtenidos, teniendo en forma global que el primero ajustó en un porcentaje del 90 % y el segundo en un 80 %, por lo tanto se concluye que ambos modelos son aptos para utilizarse como herramientas para estudios predictivos de transporte de contaminantes en suelos y acuíferos.
- o Del análisis de cada uno de los términos matemáticos que conforman a dichos modelos, se concluye que la migración se adecua mejor a un comportamiento de variación de concentración no lineal, que a uno lineal, aunque esta última no queda fuera de contexto sino que también resulta ser aplicable, por supuesto que con un grado de exactitud menor, ya que se dan resultados diferentes para cada situación, lo que si resulta importante, es que se establezca una solución del modelo aplicable a cada caso en particular.
- o Para los suelos utilizados en este estudio, mediante el modelo de Freundlich se obtuvieron valores promedio del coeficiente de distribución, K_d (parámetro representativo de la retención) entre 80 y 100 L/kg, y el parámetro de no linealidad, n , abarcó un intervalo de 0.8 a 0.9. Con el modelo Convectivo-Dispersivo, el parámetro n se conservó igual y el intervalo para K_d varió de 2 a 10 L/kg.
- o En general se recomienda que para la disposición de soluciones contaminantes en depósitos de suelo, es conveniente investigar las condiciones químicas del sitio para conocer su compatibilidad con los contaminantes y hacer gráficas predictivas de migración mediante el uso de un modelo matemático representativo, para predecir las situaciones de contaminación que pudieran ocurrir. En el caso del arsénico, es importante modificar el ambiente químico del sitio de disposición al que sea destinado, en favor de las características más influyentes en su retención, como las mencionadas anteriormente, en donde lo más ideal es llevarlo a formas minerales de óxidos y sulfuros de arsénico o dependiendo de la cantidad depositada y el tiempo a durar en el sitio, evaluar la posibilidad de instalar un impemeabilizante sintético en el fondo del sitio, útil para su retención, ya que el usar sólo impermeabilizantes de arcillas, puede no ser suficiente para su atenuación.
- o Las consideraciones de comportamiento migratorio, establecidas en este trabajo pueden ser suficientes, para realizar un estudio predictivo de transporte de un contaminante, pero este tipo de estudios, de acuerdo a las necesidades de exactitud que se tengan, se pueden complementar mucho más, de tal forma que a la fecha varios autores han propuesto modelos de transporte más completos con respecto al aquí presentado, dentro de los cuales se encuentra el modelo de transporte de multireacción, el cual además de considerar los fenómenos aquí planteados, contiene más términos matemáticos que representan individualmente a las reacciones irreversibles de precipitación-disolución, mineralización, inmovilización y fenómenos cinéticos reversibles de adsorción. El resolver este modelo para el caso del arsénico, podría ser muy positivo, para conocer con una exactitud más cuantitativa, los fenómenos que dominan su comportamiento migratorio.

- o Este trabajo aparte de las aportaciones anteriores, proporcionó otras herramientas muy útiles para aplicarse a cualquier estudio relacionado con el tema, siendo las siguientes:
 1. Metodología de tratamiento químico de muestras líquidas y sólidas con arsénico para determinación de su concentración en espectrofotometría de absorción atómica.
 2. Procedimiento de análisis estadístico para la validación de resultados.
 3. Planteamiento numérico para la solución de una ecuación diferencial parcial parabólica no lineal (modelo Convectivo-Dispersivo).
 4. Diversidad de modelos matemáticos posibles de representar la retención de contaminantes en suelos, creados a partir de resultados proporcionados por experimentos de isothermas de adsorción.

Capítulo 9

BIBLIOGRAFÍA

- Alemi M. H., D. A. Goldhamer y D. R. Nielsen, 1991, "Modeling selenium transport in steady-state, unsaturated soil columns", *J. Environ. Qual.*, 20:89-95.
- Alloway B. J., 1990, "*Heavy Metals in Soils*", John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, EEUUA.
- Almanza R., G. Silva, 1993, "Comportamiento mecánico y fisicoquímico de arcillas compactadas bajo la influencia de temperatura e intercambio iónico y su aplicación para la adsorción de metales pesados", Informe Interno, Instituto de Ingeniería, UNAM, México D.F.
- Amacher M. C., J. Kotuby-Amacher, H. M. Selim y I. K. Iskandar, 1986, "Retention and release of metals by soils evaluation of several models", *Geoderma*, 38: 131-154.
- Ames W.F., 1977, "*Numerical Methods for Partial Differential Equations*", Academic Press, Inc., Nueva York, EEUUA.
- AOAC, 1990, "*Official Methods of Analysis*", Volumen 1, 15ª Edición, Association of Official Analytical Chemists.
- APHA, AWWA y WPCF, 1992, "*Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales*", Ediciones Díaz de Santos, S. A., Madrid, España.
- ASTM, 1990, "Standard test method for distribution ratios by the short-term batch method", ASTM D4319, pp 619-624.
- ASTM, 1990, "Standard test method for 24-h batch-type measurement of contaminant sorption by soils and sediments", ASTM, D4646, pp 122-125.

ASTM, 1990, "Standard practice for flame atomic absorption analysis", ASTM E 663-86, pp 665-671.

Bauer E. L., 1974, "*Manual de Estadística para Químicos*", Editorial Alhambra, Madrid, España.

Biggar J. W., D. R. Nielsen y A. W. Warrick, 1971, "Simultaneous solute and waste transfer for a unsaturated soil", *Water Resour. Res.*, 7:1216.

Blaikie N. C., 1984, "Behavior of arsenical wastes co-disposed with domestic solid wastes", *Journal WPCF*, 56:69-75.

Bohn H. L., B. L. McNeal y G. A. O'Connor, 1989, "*Química del Suelo*", Editorial Limusa, México D. F.

Bowell R.J., 1994, "Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils", *Applied Geochemistry*, 9:279-286.

Brenner, H., 1962, "The diffusion model of longitudinal mixing in beds of finite length. Numerical values", *Chem. Eng. Sci.*, 17:229-243.

Buchter B., B. Davidoff, M. C. Amacher, C. Hinz, I. K. Iskandar y H. M. Selim, 1989, "Correlation of Freundlich K_d y n retention parameters with soils and elements", *Soil Science*, 148:370-379.

Catchpole J. P., G. Fulford, 1966, "Analysis of variables in heat, mass, and momentum transfer as well as kinetic relationships yields", *Industrial and Engineering Chemistry*, 58:46-60.

Clearly R. W. y D. D. Adrian., 1973, "Analytical solution of the convective-dispersive equation for cation adsorption in soils", *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 37:197-199.

Daniel C. y F. S. Wood, 1973, "*Fitting Equations Data*", Wiley-Interscience, Nueva York, EEUA.

Frost R. R. y R. A. Griffin, 1977, "Effect of pH on adsorption of arsenic and selenium from landfill leachate by clay minerals", *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41:53-57.

Fuller W.H. y A. W. Warrick, 1985a, "*Soils in Waste Treatment and Utilization. Volumen I: Land Treatment*", CRC Press, Inc., Boca Ratón, Florida.

Fuller W.H. y A. W. Warrick, 1985b, "*Soils in Waste Treatment and Utilization. Volumen II: Pollutant Containment, Monitoring and Closure*", CRC Press, inc., Boca Ratón, Florida.

Galvan S., 1994, "Estudio del transporte de metales pesados a través del suelo", Tesis, Facultad de Química, UNAM, México D. F.

- Gillham R. W. y J. A. Cherry, 1982, "Contaminant Migration in Saturated Unconsolidated Geologic Deposits", Special Paper 189, Geological Society of America, EEUUA.
- Gutiérrez M. E., 1994, "Apuntes del Curso de Ingeniería Ambiental I: Química de Suelos", Posgrado Ingeniería Química, UNAM, México D. F.
- Houba V. J. G., J. J. Van Der Lee, I. Novozamsky, I. Walinga, 1988, "Soil and Plant Analysis. Part 5: Soil Analysis Procedures", 4ª Edición, Series of Syllabi, EEUUA..
- Iturbe R. y A. E. Silva, 1992, "Agua subterránea y Contaminación", Series del Instituto de Ingeniería, UNAM, México D. F.
- Kabata-Pendias A. y H. Pendias, 1984, "Trace Elements in Soils and Plants", CRC Press, Inc., Florida, EEUUA.
- Lara J., 1996, "Comunicación Personal", Nutek S. A., Tehuacan, Puebla.
- Lambe T. W. y R. V. Whitman, 1987, "Mecánica de Suelos", Editorial Limusa, México D.F.
- Lapidus L. y N. R. Amundson, 1952, "Mathematics of absorption in beds. VI. The effect of longitudinal diffusion in ion exchange and chromatographic columns", *J. Phys. Chem.*, 56:984.
- Lindstrom F. T., R. Hague, V. H. Freed y L. Boersma, 1967, "Theory on the movement of some herbicides in soils: linear diffusion y convection of chemicals in soils", *Environ. Sci. Technol.*, 1:561-565.
- Masscheleyn P. H., R. D. Delaune y W. H. Patrick, 1991a, "Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil", *Environ. Sci. Technol.*, 25:1414-1419.
- Masscheleyn P. H., R. D. Delaune y W. H. Patrick, 1991b, "Arsenic and selenium chemistry as affected by sediment redox potential and pH", *J. Environ. Qual.*, 20:522-527.
- Mickley H. S., T. K. Sherwood y C. E. Reed, 1975, "Applied Mathematics in Chemical Engineering", 2ª Edición, Tata McGraw-Hill Publishing Company Ltd., Nueva Delhi, India.
- Miller J.C. y J. N. Miller, 1993, "Estadística para Química Analítica", 2ª Edición, Addison-Wesley Iberoamericana, S. A., Wilmington, Delaware, EEUUA.
- Navarrete M., 1994, "Generación de Vapores e Hidruros", Varian, S. A., México D.F.
- Ortiz M. L., 1986, "Manual de técnicas y procedimientos para análisis físicos y químicos del suelo", Tesis, Escuela de Ciencias Biológicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca, Mor.

Perkin Elmer, 1994, "*Manual de Uso del Espectrofotómetro de Absorción Atómica*", México D. F.

Puls R.W., 1986, "*Adsorption of Heavy Metals on Soils Clays*", University Microfilms International Dissertation Services, Michigan, EEUUA.

Rodie A., J. P. Gerits y J. M. Azcue, 1995, "Biogeochemical pathways of arsenic in lakes", *Environ. Rev.*, 3:304-317.

Sadiq M., T. H. Zaidi y A. A. Mian, 1983, "Environmental behavior of arsenic in soils: theoretical", *Water, Air and Soil Pollution*, 20:369-377.

Selim H. M., M. C. Amacher y I. K. Iskandar, 1990, "Modeling the transport of heavy metals in soils", Monograph 90-2, U. S. Army Corps of Engineers, EEUUA.

Siiva G., 1994, "Evaluación de arcillas como impermeabilizantes de desechos industriales", Tesis, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería, UNAM, México D. F.

Smith J. M., 1991, "*Ingeniería de la Cinética Química*", Compañía Editorial Continental, S. A. de C. V., México D. F.

Sposito G., 1983, "The chemical forms of trace metals in soils", "*Applied Environmental Geochemistry*", Academic Press, Londres, Inglaterra.

Sposito G., 1989, "*The Chemistry of Soils*", Oxford University Press, Inc., Nueva York, EEUUA.

Stein V. B., E. Canelli y A. H. Richards, 1980, "Determination of arsenic in potable, fresh and estuarine water by flameless atomic absorption", *Atomic Spectroscopy*, 5:133-137.

Tamaki S. y W. T. Frankenberge, 1992, "*Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*", Vol. 24, Springer-Verlag, New York Inc., EEUUA.

Taylor J. K., 1987, "*Quality Assurance of Chemical Measurements*", Lewis Publishers, Inc. Michigan, EEUUA.

Van Der Veen N. C., H. J. Keukens y G. Vos, 1985, "Comparison of ten digestion procedures for determination of arsenic in soils by hydride-generation atomic absorption spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, 171:285-291.

Van Genuchten M. T., 1981a, Analytical solutions for chemical transport with simultaneous adsorption, zero-order production and first-order decay, *J. Hydrology*, 49:213.

Van Genuchten M. T., 1981b, Non-equilibrium transport parameters from miscible displacement experiments, Research Report No. 119, U. S. Salinity Laboratory, Riverside California.

Van Genuchten M. T., 1997, "Program MOB1: Chemical transport with non-linear adsorption equilibrium", U. S. Salinity Laboratory, Riverside, California, Comunicación personal.

Van Genuchten M. T. y P. J. Wierenga, 1976, "Mass transfer studies in sorbing porous media I. Analytical solution", *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 38:545.

Van Genuchten M. T. y P. J. Wierenga, 1986, "Solute dispersion coefficients and retardation factors", p. 1025-1054, En "*Methods of Soils Analysis. Part 1. Physical and Mineralogical Methods*", 2ª Edición, Agronomy Monograph. ASA, Madison, EEUUA.

Varian, S.A., 1994, "*Curso Básico de Absorción Atómica*", Varian, S.A., México D. F.

Von Rosenberg D. U., 1980, "*Methods for Numerical Solution of Partial Differential Equations*", Gerald L. Farrar and Associates, Inc., Tulsa, Oklahoma.

Wierenga P.J. y M. T. Van Genuchten, 1989, "Solute transport through small and large unsaturated soil columns", *Groundwater*, 27:35-42.

Capítulo 10

APÉNDICE

10.1. DETERMINACIÓN ANALÍTICA DE ARSÉNICO

La determinación experimental del arsénico se realizó por medio de espectrofotometría de absorción atómica. A continuación se explica la optimización analítica del equipo y metodología empleada para el análisis de las muestras.

La absorción atómica (AA) es una técnica analítica que consiste en la absorción de luz por átomos libres, cuyo proceso implica la absorción de energía luminosa por átomos en estado basal. La energía a la cual se lleva a cabo la absorción, corresponde exactamente a la requerida para llevar un electrón del estado basal a un estado excitado (ΔE).

Un espectrofotómetro de absorción atómica es un instrumento que utiliza este principio para identificar y cuantificar la concentración de especies químicas en solución, más de 68 elementos pueden ser determinados directamente en un amplio intervalo de concentraciones (Varian, 1994).

10.1.1. Optimización Analítica

La calidad analítica de una medición está directamente relacionada con los parámetros de sensibilidad del equipo y la exactitud y precisión obtenidas en el análisis de muestras, siendo éstos los principales a determinar y cuidar en un análisis por AA. En la tabla 10.1 se resume la metodología, cálculo y resultados de la determinación de dichos parámetros realizada para establecimiento de las condiciones del equipo y metodología para la adecuada medición de concentraciones de arsénico. Los procedimientos se realizaron con base a la información reportada en las referencias Varian (1994) y Perkin Elmer (1994).

PARÁMETRO	CARACTERÍSTICAS	RESULTADO
Equipo	<p>Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer modelo 2380, con las siguientes condiciones de operación aptas para la determinación de arsénico: flama aire - acetileno, lámpara para arsénico de cátodo hueco, longitud de onda 193.7 nm, ancho del slit 0.7nm, flujos acetileno 10 y aire 25 L/min, sistemas de atomización:</p> <p>A) <i>Flama</i> con lámpara de deuterio como corrector de fondo para eliminación de interferencias espectrales y aditamento de esfera de impacto. Sistema utilizado para el análisis de muestras a concentraciones mayores de 5 mg/L.</p> <p>B) <i>Generador de Hidruros</i> modelo MHS-10, con calentamiento flama aire/acetileno para la celda de cuarzo, uso de gas nitrógeno para la generación de arsina y aditamento de "spoiler". El sistema se aplicó para concentraciones menores de 5 mg/L.</p>	
Intervalo de Trabajo	<p>Región de concentración en la cual un elemento puede ser analizado con alto margen de seguridad; depende de la longitud de onda del mismo y del sistema de atomización; se determina experimentalmente para cada elemento en particular. Para su determinación se prepararon soluciones estándares de arsénico a diferentes concentraciones a partir de una solución patrón comercial de 1000 ppm (Merck). Se calculó para cada sistema de atomización mediante los siguientes procedimientos.</p> <p>A) <i>Sistema de flama.</i> Preparación de soluciones por triplicado de concentraciones de 0 a 300 ppm ajustadas con HNO₃ a pH 2.8-3. Las curvas de calibración obtenidas se muestran en las gráficas 10.1 a 10.4 al final del apéndice, que presentan los datos experimentales, la línea del ajuste de los puntos obtenida por regresión lineal y las bandas de confianza asociadas, calculadas por análisis estadístico.</p> <p>B) <i>Generador de hidruros.</i> Se prepararon soluciones estándares de 0 a 140 ppm (intervalo recomendado en literatura) ajustadas con yoduro de potasio al 10% y HCl (1:3). Las curvas de calibración se muestran en las gráficas 10.5 a 10.10 encontradas al final del apéndice.</p>	<p><i>Sistema de Flama:</i> De 0 a 100 mg/L</p> <p><i>Generador de Hidruros:</i> De 0.001 a 0.016 mg/L</p>
Límite de Detección (LD)	<p>Concentración mínima de analito detectada por un instrumento de AA, por arriba su nivel de ruido en un intervalo de confianza del 99%. Su determinación consiste en la preparación de dos soluciones estándar de arsénico, la primera a una concentración igual a 5 veces el límite de detección reportado o la inmediatamente superior a la que el equipo da lectura y la segunda al doble de concentración de la primera. En forma alternada se toman varias lecturas de absorbancia para cada solución, con la introducción de un blanco entre cada lectura de muestras. Con los datos anteriores, se realizaron los cálculos matemáticos correspondientes, aplicando la siguiente ecuación: $LD = (2 \cdot D \cdot C) / Y$.</p>	<p><i>Sistema de Flama:</i> LD = 1.89 mg/L</p> <p><i>Generador de Hidruros:</i> LD = $1.04 \cdot 10^{-4}$ mg/L</p>

CONTINUACIÓN TABLA 10.1.

<p>Límite de Cuantificación (LQ)</p>	<p>Nivel más bajo hasta donde las medidas son cuantitativamente significativas, dado por la ecuación: $LQ = (10 \cdot D \cdot C) / Y$.</p>	<p>Sistema de Flama: LQ = 9.45 mg/L</p> <p>Generador de Hidruros: LQ = $5.79 \cdot 10^{-4}$ mg/L</p>
<p>Sensibilidad (CC)</p>	<p>Concentración de analito que produce una absorbancia de 0.0044 o la suficiente para absorber el 1% de la radiación incidente (I₀). Se calcula a partir de un punto experimental perteneciente a la porción lineal de la curva de calibración a partir de la ecuación: $CC = (Concentración\ estándar) / (Absorbancia\ estándar) \cdot 0.0044$.</p>	<p>Sistema de Flama: CC = 2.05 mg/L</p> <p>Generador de Hidruros: CC = 0.00016 mg/L</p>
<p>Exactitud (%RSD)</p>	<p>Medida indicadora de que tan cercanos o parecidos son los valores obtenidos del valor central de los mismos. Se mide como: $\%RSD = (D/Y) \cdot 100$</p>	<p>Sistema de Flama: %RSD = 4.48 %</p> <p>Generador de Hidruros: %RSD = 4.66 %</p>
<p>Exactitud (%RD)</p>	<p>La exactitud es una medida de que tan cercanos o parecidos son los valores obtenidos con respecto a un valor real o establecido. Para su determinación, a un suelo con una concentración certificada de arsénico (valor real) se le realizaron varias mediciones de concentración (valor obtenido). El suelo estándar de referencia analizado fue el modelo SRM 2711 "Montana Soil" del National Institute of Standards and Technology con una concentración certificada de arsénico de $105 \pm 8 \mu\text{g/g}$. La exactitud se calcula como: $\%RD = (\text{valor real} - \text{valor obtenido}) / (\text{valor real}) \cdot 100$.</p>	<p>Valor Real: $105 \pm 8 \mu\text{g/g}$</p> <p>Valor Obtenido: $106.14 \pm 4.60 \mu\text{g/g}$</p> <p>Precisión: %RSD = 4.13 %</p> <p>Exactitud: %RD = 1.086 %</p>

Donde :

D = Desviación estándar

C = Concentración (mg/L)

Y = Media de Absorbancias

% RSD = % de desviación estándar relativa; generalmente se recomienda que sea menor del 5%.

En la tabla 10.2 se muestran los resultados del análisis estadístico aplicado a cada curva de calibración obtenida (gráficas 10.1 a 10.10), cuya metodología de realización se presenta en la sección 10.3.2 del presente capítulo, donde se explica lo que son las curvas de calibración, las consideraciones que se toman en cuenta para su construcción y los términos estadísticos asociados a ellas.

TABLA 10.2

DATOS ESTADISTICOS DE LAS CURVAS DE CALIBRACION PARA EL ANALISIS DE ARSENICO EN FLAMA Y GENERADOR DE HIDRUROS.

PROPIEDAD ESTADISTICA	FLAMA Curva de Calibración 1	FLAMA Curva de Calibración 2	GEN. H IDR. Curva de Calibración 3	GEN. H IDR. Curva de Calibración 4	GEN. H IDR. Curva de Calibración 5
Intervalo Graficado (Figura)	De 0 a 300 ppm 10.1	De 0 a 250 ppm 10.3	De 0 a 0.140 ppm 10.5	De 0 a 0.050 ppm 10.7	De 0 a 0.020 ppm 10.9
Intervalo de Regresión (Figura)	De 0 a 100 ppm 10.2	De 0 a 100 ppm 10.4	De 0.0005 a 0.020 ppm 10.6	De 0.001 a 0.020 ppm 10.8	De 0.001 a 0.016 ppm 10.10
b ± LC	2.46*10 ⁻³ ± 1.12*10 ⁻⁴	1.85*10 ⁻³ ± 9*10 ⁻⁵	11.38 ± 2.41	17.86 ± 1.75	17.65 ± 1.02
a ± LC	3.56*10 ⁻³ ± 5.58*10 ⁻⁴	4.45*10 ⁻³ ± 4.68*10 ⁻⁴	7.45*10 ⁻² ± 2.76*10 ⁻³	2.96*10 ⁻² ± 1.89*10 ⁻³	1.09*10 ⁻² ± 9.71*10 ⁻⁴
r ²	0.9974	0.9971	0.9952	0.9971	0.9958
D _{y/x}	4.96*10 ⁻³	3.75*10 ⁻³	8.14*10 ⁻³	8.01*10 ⁻³	6.46*10 ⁻³
D(b)	4.8*10 ⁻⁵	3.8*10 ⁻⁵	0.5611	0.5512	0.4310
D(a)	2.35*10 ⁻⁴	1.98*10 ⁻⁴	6.43*10 ⁻⁴	5.94*10 ⁻⁴	4.11*10 ⁻⁴
SCE	1.72*10 ⁻⁴	9.8*10 ⁻⁵	1.32*10 ⁻⁴	1.93*10 ⁻⁴	4.11*10 ⁻⁴
X _p	35.33	40.55	8.88*10 ⁻³	9*10 ⁻³	8.11*10 ⁻³
Y _p	0.090	0.079	0.175	0.183	0.154

donde:

- = b Pendiente.
- = a Ordenada al origen.
- = LC Límite de confianza.
- = r² Coeficiente de correlación.
- = D_{y/x} Desviación estándar del ajuste de regresión.
- = D(b) Desviación estándar de la pendiente.
- = D(a) Desviación estándar de la ordenada.
- = SCE Suma de cuadrados del error.
- = X_p Promedio de los datos de X (concentraciones).
- = Y_p Promedio de los datos de Y (absorbancias).

10.1.2. Análisis de Muestras

El tratamiento de las muestras sólidas y líquidas para su correcto análisis en el espectrofotómetro, consistió de dos procedimientos descritos a continuación.

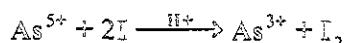
10.1.2.1. Digestión de Muestras Sólidas para Extracción de Arsénico

De acuerdo a las referencias Navarrete (1994); APHA (1992) y Van Der Veen *et. al.* (1985) se recomienda la digestión con ácidos nítrico y sulfúrico, en la cual cada 0.5 g de suelo que se digieran en un matraz erlenmeyer o vaso de precipitado se le agregan 20 mL de ácido nítrico y 10 mL de ácido sulfúrico concentrado y esferas de vidrio de ebullición. La solución se evapora en baño de arena sobre una parrilla eléctrica colocada dentro de una campana extractora, hasta que aparezcan vapores de SO_3 y se clarifique la solución cuidando que no se reseque totalmente el concentrado por sobrecalentamiento para que no haya pérdida del elemento. Si la solución no se clarifica se añade una o más veces porciones de 1 a 2 mL de HNO_3 concentrado y se continúa calentando hasta que salgan más vapores de SO_3 y todo el HNO_3 sea removido. Un indicio de ésta situación y de que la digestión termina es que la solución formada sea evidentemente clara y no se desprendan vapores café. La solución se enfría y se diluye hasta alrededor de 25 mL con agua desionizada, se filtra y se transfiere el filtrado a un matraz aforado con dos lavados de agua de 5 mL. Se afora hasta la marca y agita vigorosamente. Se toman porciones de esta solución para determinación del elemento en el espectrofotómetro de absorción atómica. Con esta digestión se logra recuperar y oxidar a As^{5+} todo el arsénico existente.

10.1.2.2. Tratamiento del Extracto de Digestión o Muestras Líquidas para su Lectura en el Espectrofotómetro

Sistema de flama.- La metodología de tratamiento aplicada, para lectura en este sistema, fue la empleada por Stein *et. al.* (1980), referencia que reporta el análisis de muestras líquidas con arsénico provenientes de aguas subterráneas, potables, dulces, estuarinas, siendo las matrices de las muestras que se analizan semejantes a las de este trabajo. El tratamiento consiste en filtrar cada muestra a través de papel filtro Whatman tipo medio No. 40 y ajustarlas a pH entre 2.8 y 3, mediante adición de gotas de ácido nítrico (la medición de pH se realiza con potenciómetro), para después ser leídas directamente en el espectrofotómetro de absorción atómica.

Generador de hidruros.- En este sistema el arsénico puede analizarse en un estado de oxidación de As^{3+} (óptimo) o como As^{5+} . La sensibilidad para el arsénico en el estado de oxidación +5 es menor hasta en un 50%, con respecto a la obtenida en un estado +3, por lo que la aplicación exitosa del método de generación de hidruros, requiere que todas las formas de arsénico existentes en una muestra se lieven al estado As^{3+} (Navarrete, 1994). Esta situación se logra reduciendo el arsénico pentavalente a trivalente con adición de yoduro de potasio (KI) en medio ácido, como se muestra en la reacción siguiente:



La metodología aplicada fue de acuerdo a las referencias Navarrete (1994), AOAC (1990) y Lara (1996), en la cual a las muestras y estándares se les añade una solución de KI y HCl, dejándolas reposar durante 50 minutos a temperatura ambiente o 4 minutos a 50 grados centígrados antes del análisis.

Las referencias mencionan que por cada 0.25 g de arsénico a analizar, se requieren 0.02 g de KI debiendo quedar éste en exceso; con esta base, para el intervalo de concentraciones trabajado, a cada muestra con aforo de 50 mL se requirió agregarle 10 mL de KI al 10% y 10 mL de HCL (1:3). Una vez preparada la muestra se tomó una alícuota de 10 mL y se colocó en el vaso del generador, agregándole para formación de la arsina una solución de borohidruro de sodio en medio básico a una concentración del 3% m/V.

10.1.3. Métodos de Lectura para la Determinación de Concentraciones en el Espectrofotómetro

10.1.3.1. Método Gráfico

Las muestras después del tratamiento anterior, fueron leídas en el equipo mediante el método gráfico general, que consiste básicamente en la construcción de una curva de calibración mediante graficación de absorbancias leídas contra concentraciones para diferentes soluciones estándares de concentración conocida, de tal forma que en esta curva por interpolación se determine la concentración de la muestra analizada para luego corregirla por el factor de dilución al que fue sometida. En la sección 10.3.2.1 de este apéndice se explica con más detalle el desarrollo y características de este método.

10.1.3.2. Método de Adición de Estándares

Este método sirve para determinar la existencia de interferencias de matriz. El procedimiento consiste en tomar varias alícuotas iguales de una muestra y adicionar a éstas cantidades de concentración conocida de estándar y aforarlas todas al mismo volumen para posteriormente leerlas en el equipo de absorción atómica para obtención de sus absorbancias. Las soluciones contienen el elemento por analizar que proviene de dos fuentes: una cantidad constante de la muestra y otra variable de los estándares agregados. Con este método las diferencias físicas y químicas de los estándares y muestras son minimizadas, ya que éstos son preparados en la misma matriz que la muestra con lo cual el analito adicionado (estándar) será afectado de igual forma que el analito de la muestra (Ortiz, 1986, Varian, 1994).

El procedimiento llevado a cabo fue el siguiente: se tomaron 4 alícuotas de una muestra y cada una se adicionó a un matraz aforado, en donde se les adicionaron diferentes cantidades de estándar y se aforaron todos al mismo volumen. Se determinó la absorbancia de cada solución. Se graficó absorbancias contra concentraciones y se extrapoló la línea recta hasta el *eje x* (conc.) a través de la absorbancia igual a cero. El punto en que la línea interceptó al *eje* de las concentraciones correspondió a la concentración de la muestra.

10.1.3.3. Evaluación y Comparación de Métodos de Lectura

En este caso se analizó una muestra digerida de suelo mediante los dos métodos anteriores para identificación del posible efecto de interferencias de matriz y determinación del mejor método de análisis. También para efectos de comparación y exactitud de la técnica analítica empleada, en el laboratorio de análisis de la compañía Nutek S.A. se analizó la muestra mediante estos dos métodos, teniéndose que por el método gráfico la muestra dio una concentración de 2.01 ppm y por el método de adiciones 2.32 ppm. Reproduciendo el mismo análisis en el laboratorio de química analítica donde se desarrolló este trabajo, se encontró para la misma muestra una concentración de 2.30 ppm por el método gráfico y una de 2.09 ppm por el método de adiciones. A continuación se muestra un resumen de resultados obtenidos junto con su tratamiento estadístico (Ortiz, 1986; Miller, 1993).

o Sistema de Adición de Estándares

<u>Muestra</u>	<u>Volumen de la solución problema</u>	<u>Volumen de estándar de 0.1 ppm</u>	<u>Aforo a volumen final</u>	<u>Conc. final esperada</u>
	μL	mL	mL	ppm
1	860	0	50	0.040
2	860	5	50	0.050
3	860	10	50	0.060
4	860	20	50	0.080

o Resultados Experimentales

Laboratorio Nutek:

	<i>Método Gráfico</i>	<i>Método de Adiciones</i>
Conc. Muestra (C)	2.01 ppm	2.32 ppm
Coef. Correlación (r^2)	0.9762	0.9928
Pendiente (b)	46.69	54.5
Ordenada (a)	0.0210	0.1033
Desv. Estándar ($D_{y/x}$)	0.0372	0.0130
Límites de confianza (LC)	2.01 ± 1.20	2.32 ± 0.44

Laboratorio Química Analítica:

	<i>Método Gráfico</i>	<i>Método de Adiciones</i>
Conc. Muestra (C)	2.30 ppm	2.09 ppm
Coef. Correlación (r^2)	0.9867	0.9915
Pendiente (b)	3.41	3.55
Ordenada (a)	0.0086	0.1272
Desv. Estándar ($D_{x/y}$)	0.0104	0.0068
Límite de confianza (LC)	2.30 ± 0.19	2.09 ± 0.21

o *Pruebas de Significancia*

Para validez de estos resultados se aplicó un análisis estadístico de los datos por medio de pruebas de significancia, útiles para evaluar si la diferencia entre dos resultados medidos para una misma muestra es significativa (existencia de errores sistemáticos) o si se pueden justificar sólo por variaciones aleatorias (Miller, 1993). Se realizó el análisis por diferencias entre tipo de laboratorio y por método de lectura. Para que la prueba no sea significativa, la diferencia (Δ) entre las dos muestras medidas no debe ser mayor a la incertidumbre estadística (U) asociada entre ellas. El procedimiento de cálculo realizado fue el siguiente:

1º. Selección del grado de confianza para la prueba, que fue de 95%.

2º. Con los datos de: valor promedio de cada muestra comparada (Y_1 y Y_2), desviación estándar para cada promedio (D_1 y D_2), número de datos asociados a cada valor promedio (N_1 y N_2) y grados de libertad (GL_1 y GL_2) se calcula la desviación estándar conjunta de las dos muestras a partir de las desviaciones estándar individuales de cada una, utilizando la ecuación:

$$D_p = \sqrt{\frac{(N_1 - 1)D_1^2 + (N_2 - 1)D_2^2}{(N_1 + N_2 - 2)}} \quad (10.1)$$

en donde D_p esta basado en $GL_p = (n_1 + n_2 - 2)$ grados de libertad.

3º. Se calcula la incertidumbre, U , asociada a la diferencia entre las dos muestras, como:

$$U = t D_p \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}} \quad (10.2)$$

donde, $t = "t"$ student, se lee en tablas de libros de estadística para GL_p .

4º. Se compara la diferencia $\Delta = |Y_1 - Y_2|$ con U . Si $\Delta \leq U$, la diferencia entre las dos muestras no es significativa (Taylor, 1987).

Resultados de la comparación entre los dos métodos de lectura, mismo laboratorio

	<i>Lab. Nutek</i>	<i>Lab. Química Analítica</i>
Diferencia de los valores de concentración ($C_2 - C_1$):	2.32-2.01 = 0.31	2.30-2.09 = 0.21
Incertidumbre estadística de la diferencia (U):	1.92	0.299

Conclusión: $\Delta = |C_2 - C_1| \leq U$, la diferencia entre los valores no es significativa.

Resultados de la comparación entre diferentes laboratorios, mismo método de lectura

<i>Método</i>	<i>Lab. Nutek</i>	<i>Lab. Química Analítica</i>
C ₁ (M. Gráfico)	2.01	2.30
<u>C₂ (M. Adiciones)</u>	<u>2.32</u>	<u>2.09</u>
C _p (Conc. Promedio)	C _{p1} =2.16	C _{p2} =2.20
D (Desv. Estándar)	0.2192	0.1485

Diferencia de los valores
promedio de concentración: $2.20 - 2.16 = 0.04$

Incertidumbre estadística
de la diferencia promedio (U): 0.806

Conclusión: $\Delta = |C_{p2} - C_{p1}| \leq U$, la diferencia entre los valores no es significativa.

Para cada laboratorio, la diferencia entre los valores de concentración obtenidos por cada método no resulta ser significativa, debido a que para un límite de confianza del 95%, el análisis muestra que los valores obtenidos por el método gráfico están incluidos dentro de los límites de confianza de los resultados provenientes por el método de adiciones y viceversa, además la diferencia que hay entre los dos valores de concentración es menor que el valor de la incertidumbre asociado a dicha diferencia (Mickley *et. al.*, 1975).

De tal manera se concluye que existen efectos de interferencias de matriz pero no resultan ser significantes, de tal forma que la utilización de cualquiera de los dos métodos puede ser adecuada, para este trabajo se decidió, por su facilidad, utilizar para los análisis de las muestras el método gráfico. También se aprecia que las eficiencias del equipo y técnica de análisis establecida resultan ser aptas ya que en dos laboratorios distintos prácticamente se obtuvieron los mismos resultados.

10.2. ANÁLISIS DE SUELOS

El conocimiento de las propiedades fisicoquímicas del suelo es esencial para valorar el potencial de migración de contaminantes, por lo tanto a los tres suelos estudiados en la presente investigación, se les determinaron a través de pruebas de laboratorio, algunas de estas propiedades, descritas a continuación.

10.2.1. Pruebas de Permeabilidad

Esta prueba se describe en esta sección, debido a que a partir de sus resultados se realizó parte del diseño del experimento de columnas. La permeabilidad se define como la facilidad que presenta el suelo al paso del agua y aire. Está condicionada por los porcentajes de arcilla, estructura y presencia de poros. Esta propiedad puede evaluarse cualitativamente mediante observaciones en campo, detectando la forma en que el agua penetra en el suelo o en laboratorio a través de percolación de agua en una columna de suelo, mediante medición del tiempo que tarda en recuperarse.

Al referirse a la permeabilidad se recomienda usar los términos: lento, moderado y rápido, los cuales tienen estrecha relación con los grupos texturales pues los suelos de textura fina son de permeabilidad lenta y los de textura gruesa de permeabilidad rápida. En la tabla 10.3 se muestran los intervalos de valores que comprenden cada una de las agrupaciones calificativas que comúnmente se asignan a dicha propiedad; los valores de la tabla provienen de determinaciones en laboratorio a través de dispositivos de columnas con carga constante, adaptados para pruebas de permeabilidad (Lambe y Whitman, 1987).

TABLA 10.3
PROPIEDADES DE PERMEABILIDAD EN SUELOS.

DESCRIPCIÓN DE LA PERMEABILIDAD	INTERVALO cm/h	AGRUPACIÓN
Muy lenta	< 0.12	Lenta
Lenta	0.12 a 0.5	
Moderadamente lenta	0.5 a 2.0	
Moderada	2.0 a 6.0	Moderada
Moderadamente rápida	6.0 a 12.5	
Rápida	12.5 a 25.0	Rápida
Muy rápida	>25	

El coeficiente de permeabilidad se obtiene de la fórmula:

$$K = \frac{QL}{A_t(H + L)} \quad (10.3)$$

Donde:

- K_h = Coeficiente de permeabilidad.
- L = Longitud del suelo.
- H = Longitud de la carga hidráulica de agua.
- Q = Flujo volumétrico.
- A_t = Área de la sección transversal.

Para determinación de la permeabilidad de los suelos trabajados, se montaron columnas cilíndricas de material de PVC empacadas con éstos a diferentes cargas de agua. El tamaño de las columnas para los suelos "Mezcla Zamora-Ilita" y "Café Oscuro" fue de 60 cm de altura por 10 cm de diámetro y para el suelo "Blanco" de 50 cm de altura y 15 cm de diámetro con una altura de suelo empacado, en todos los casos, de 10 cm. Debido a que las propiedades: tamaño de partículas, relación de vacíos, composición, estructura y grado de saturación tienen influencia sobre la permeabilidad, se realizaron pruebas para los suelos en seco y húmedo a un tamaño de partículas constante. A continuación se muestran los resultados obtenidos.

<u>Suelo</u>	<u>Permeabilidad</u>
<i>"Mezcla Zamora-Ilita"</i> :	
Seca	$5.18 \cdot 10^{-6}$ cm/s = 0.0186 cm/h
Saturada	$2.22 \cdot 10^{-6}$ cm/s = 0.008 cm/h
<i>"Café Oscuro"</i> :	
Seca	$3.17 \cdot 10^{-5}$ cm/s = 0.114 cm/h
Saturada	$3.13 \cdot 10^{-5}$ cm/s = 0.113 cm/h
<i>"Blanco"</i> :	
Seca	$3.27 \cdot 10^{-6}$ cm/s = 0.0117 cm/h
Saturada	$1.50 \cdot 10^{-6}$ cm/s = 0.0054 cm/h

Todos caen dentro de la agrupación de permeabilidad lenta.

10.2.2. Pruebas Fisicoquímicas

Estas consistieron en análisis de: textura, densidad, porosidad, pH, conductividad eléctrica (CE), capacidad de intercambio catiónico (CIC), carbonatos, bicarbonatos, cloruros, materia orgánica y análisis por fluorescencia y difracción de Rayos X. En la tabla 10.4 se define la metodología de determinación aplicada y la información del suelo que proporciona la medición de cada propiedad. Las pruebas se realizaron con base en las referencias: Ortiz (1986), Almanza y Silva (1993) y Houba, (1988). En la tabla 10.5 para cada uno de los suelos, se muestran los resultados obtenidos.

TABLA 10.4
DESCRIPCIÓN DE LAS PRUEBAS FISICOQUÍMICAS APLICADAS
A LOS SUELOS.

PROPIEDAD	UTILIDAD DE MEDICIÓN	MÉTODO DE MEDICIÓN
Textura	Consistencia del suelo.	Método de Bouyoucos
Densidad aparente (D. A.) y densidad real (D. R.)	Cantidad máscica real de la fracción sólida del suelo.	D. A. → Método de la probeta D. R. → Método del picnómetro
Porosidad	Cantidad de espacio libre.	Relación matemática entre D. A. y D. R.
pH	Acidez y Basicidad.	Potenciométrico (Suspensión suelo - CaCl ₂ 1:5)
Conductividad eléctrica (C. E.)	Fuerza iónica y sales solubles.	Conductimetría (Soluciones KCl a 0.01 y 0.001 molar)
Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)	Cargas del suelo.	Método del Versenato
Carbonatos (CO ₃ ²⁻) Bicarbonatos (HCO ₃ ²⁻) Cloruros (Cl ⁻)	Efecto de la alcalinidad, salinidad y contenido de calcio en el suelo.	Métodos volumétricos a base de indicadores (Fenofaleína y Anaranjado de Metilo), para (CO ₃ ²⁻) y (HCO ₃ ²⁻). Método de Titulación de Mohr para (Cl ⁻).
Materia orgánica	Cantidad de compuestos orgánicos.	Método de Walkey y Black
Fluorescencia de Rayos X	Identificación cualitativa de los principales elementos químicos contenidos en el suelo.	Metodología de Laboratorio Nutek S. A. Límite de detección 30 ppm
Difracción de Rayos X	Composición mineralógica de los suelos.	Metodología Instituto de Geología, UNAM. Empleo de Difractómetro Philips PW1130/96 y ánodo de CuK en condiciones de 30 kV y 20 mA.

TABLA 10.5
CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DE LOS TRES SUELOS EN ESTUDIO.

PROPIEDAD	SUELO "CARÉ OSCURO"	SUELO "M. ZAMORA-ILITA"	SUELO "BLANCO"
Textura	37 % arcilla 39 % limo 24 % arena [Franco arcilloso]	75% suelo Zamora, Mich., con una textura de: 75 % arcilla 17 % limo 15 % arena y y 25 % Iilita comercial	35 % arcilla 29 % limo 36 % arena [Migajón arcilloso]
Fluorescencia de Rayos X	Si, Ca, K, Fe y trazas de Ti, Br, Rb, Sr, Zr, Ni, Pb, Ba.	Si, Ca, K, Ti, Fe y trazas de Mn, Rb, Sr, Zr, Ni, Ba.	-
Difracción de Rayos X	Calcita, Cuarzo, Muscovita, Montmorillonita, Plagioclasas	Montmorillonita, Muscovita, Caolinita, Cuarzo, Plagioclasas, Cristobalita.	Calcita
Permeabilidad (cm/s) 25°C	$3.13 \cdot 10^{-5}$	$2.22 \cdot 10^{-6}$	$1.50 \cdot 10^{-6}$
Densidad aparente (g/cm ³)	1.17	1.02	1.64
Densidad real (g/cm ³)	2.59	2.31	2.58
Porosidad	54.63	55.84	36.43
PH	7.83	8.05	9.20
C. E. (mmhos/cm)	0.35	0.46	0.27
CIC (meq/100g)	18.89	31.32	16.06
Carbonatos (CO ₃ ²⁻) (meq/L)	2.0	0	0.7
Bicarbonatos (HCO ₃ ²⁻) (meq/L)	32	21	3.8
% Materia Orgánica	1.5	0.65	0.138
% Carbono	0.87	0.38	0.08

10.3. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Esta sección muestra con detalle las fórmulas y conceptos utilizados en los análisis y cálculos estadísticos aplicados a los datos y resultados experimentales del trabajo.

10.3.1. Estadística Clásica: Análisis de Medidas Repetidas y Series de Datos

Los conceptos presentados a continuación se aplicaron para el caso de medidas repetidas de una misma cantidad o una serie de datos específicos para un fenómeno.

A. *Media.*- Suma de valores de varias mediciones dividida entre el número de ellas, su valor es una medida de tendencia central o de posición, esto es, un número que localiza el valor central u ordinario de una serie de datos y se calcula como (Bauer, 1974):

$$Y_p = \frac{\sum_{i=1}^N Y_i}{N} \quad (10.4)$$

B. *Desviación Estándar.*- Sus estimados son medidas de esparcimiento o dispersión útiles para cuantificar que tan alejados se encuentran los valores más o menos extremos respecto a un valor central. La mejor medida de dispersión y la más generalizada es la varianza (D^2), siendo su raíz cuadrada la desviación estándar (D). Un valor importante requerido para su estimación es el número de grados de libertad (GL) bajo el cual está basada, que son el número de estimados independientes que pueden obtenerse en una serie específica de datos, así para una serie de N valores independientes, $GL = N - 1$. Existen varias formas de estimar la desviación estándar, a continuación se muestran las utilizadas en el presente trabajo (Taylor, 1987).

o *Estimación de la desviación estándar para una serie de datos o medidas repetidas.*

$$D = \sqrt{\frac{\sum_i (Y_i - Y_p)^2}{(N - 1)}} \quad (10.5)$$

utilizando $GL = N - 1$ grados de libertad.

o *Estimados promedios de desviación estándar.*- Varios estimados de desviación estándar pueden promediarse para obtener un mejor estimado basado en un incremento en el número de grados de libertad. Dados valores de D obtenidos en varias ocasiones, con su correspondiente número de mediciones, se tiene:

$$D_p = \sqrt{\frac{GL_1 D_1^2 + GL_2 D_2^2 + \dots + GL_k D_k^2}{GL_1 + GL_2 + \dots + GL_k}} \quad (10.6)$$

donde D_p está basada en $(GL_1 + GL_2 + \dots + GL_k)$ grados de libertad.

- o *Desviación estándar relativa.*- La desviación estándar tiene las unidades de la población que representa, pero algunas veces puede presentarse en forma adimensional (para representar errores), por medio de la ecuación:

$$RSD = C.V. = \frac{D}{Y_p} * 100(\%) \quad (10.7)$$

donde, % RSD = Desviación estándar relativa o también llamada coeficiente de variación (C.V.). Esta cantidad es un ejemplo de error relativo; es decir, una estimación del error dividida por una estimación del valor absoluto de la cantidad medida (Miller, 1993).

- o *Desviación media.*- Una medida de variación de carácter intuitivo que tiene en cuenta todas las observaciones es la media de los *valores absolutos*, o como frecuentemente se denomina *desviación media* (Mickley *et. al.*, 1975). Se calcula como:

$$DM = \frac{\sum_i |Y_i - Y_p|}{N} \quad (10.8)$$

- C. *Límites de confianza.*- Estos manifiestan los límites de incertidumbre alrededor del promedio, causados por la variabilidad del experimento, la cual se puede representar mediante la desviación estándar de la muestra (D), de tal forma que sean calculados como:

$$LC = Y_p \pm \frac{t * D}{\sqrt{N}} \quad (10.9)$$

donde t es el valor "t" de Student, que se encuentra en tablas de libros de estadística. Se calcula con base al grado de confianza experimental requerido (Bauer, 1974).

- D. *Medidas Inválidas.*- Sucede algunas veces, al tomar una serie de medidas, que varias observaciones se encuentran agrupadas estrechamente, mientras que una aparece separada, como si estuviera fuera de situación. Esta observación puede ser parte de esa distribución que se estudia y ha de considerarse como válida, pero también puede ser causada por algún error desconocido y entonces ser desechada. Hay varios criterios para juzgar la validez de las medidas; el método empleado consistió de 1° Cálculo promedio de los resultados, 2° Cálculo del Rango (E), que es la diferencia entre el valor más alto y el más bajo en una serie de datos,

3° Cálculo de la diferencia absoluta entre el valor sospechoso y el promedio, dividida entre el rango por medio de la fórmula:

$$t_{\text{calc}} = \frac{|Y - Y_p|}{R} \quad (10.10)$$

4° Comparación con los valores críticos de "t" de Student de las tablas, rechazándose el valor si t_{calc} es mayor que los valores estudiados (Bauer, 1974).

10.3.2. Regresión Lineal, Correlación y Errores de Análisis Instrumental

La determinación de concentración de las muestras leídas en el equipo de absorción atómica se realizó por el método gráfico, a continuación se muestra el procedimiento realizado, que incluye: construcción de curvas de calibración, ajuste de regresión lineal, obtención de concentraciones y determinación de errores involucrados en las mediciones.

10.3.2.1. Gráficas de Calibración en Análisis Instrumental

El procedimiento para construcción de curvas de calibración consiste en que el analista prepara una serie de muestras estándar del analito a concentraciones conocidas con las mismas condiciones usadas para las muestras problema (es decir, "las desconocidas") y las mide en el instrumento analítico; después se construye la curva de calibración graficando lecturas de absorbancia del instrumento en función de las concentraciones conocidas. Una vez establecida la gráfica de calibración, se obtiene la concentración de analito en cualquier muestra problema por interpolación. Para la realización de mediciones correctas se deben de considerar los aspectos siguientes:

- Los estándares de calibración cubran el intervalo completo de concentraciones requerido en los análisis subsiguientes debido a que la concentración de las muestras problema se determina por interpolación y no por extrapolación.
- Incluir valor de una muestra "en blanco" en la curva de calibración. La muestra en blanco no contiene ningún analito agregado deliberadamente, pero contiene los mismos disolventes, reactivos, etc. que las muestras problema y está sujeta exactamente a la misma secuencia del procedimiento analítico. La señal de la muestra en blanco no será a menudo cero; por lo cual es importante sustraer el valor del blanco de los otros valores estándar antes de dibujar la gráfica de calibración.
- La curva de calibración se representa siempre con la respuesta del instrumento en el eje vertical (Y) y la concentración estándar sobre el eje horizontal (X) para que el desarrollo de los procedimientos, descritos en las secciones siguientes, sean adecuados.
- El procedimiento de construcción de curvas de calibración y determinación de muestras problemas incluye el cálculo de los siguientes aspectos estadísticos:

- (1) Cálculo de mejor línea recta (o curva) que pasa por los puntos de la curva de calibración debido a que está sujeta a errores.
- (2) Cálculo de la mejor ecuación de regresión lineal (o curva), coeficiente de correlación, errores estimados y límites de confianza para la pendiente y ordenada en el origen.
- (3) Cuando la gráfica de calibración se usa para el análisis de una muestra problema, se calculan los errores y límites de confianza de la concentración determinada.

Todos estos aspectos fueron tomados en cuenta para la medición de todas las muestras analizadas en este estudio. A continuación se muestran los cálculos realizados para su estimación.

10.3.2.2. Recta de Regresión de Y sobre X

En situaciones donde existe una relación lineal entre la señal analítica (Y) y la concentración (X), se muestra cómo calcular la "mejor" línea recta que pasa a través de los puntos de la gráfica de calibración, cada uno de los cuales está sujeto a error experimental.

La representación de una línea recta toma la expresión algebraica:

$$Y = a + bX \quad (10.11)$$

Donde:

- b = Pendiente de la recta.
a = Ordenada en el origen (punto donde corta al eje Y).

Los puntos individuales sobre la línea recta se denotan por (X_1, Y_1) , (X_2, Y_2) , (X_3, Y_3) ... (X_i, Y_i) ... (X_n, Y_n) , es decir hay N puntos. La media de los valores de X, se denomina X_p y la media de los de Y, como Y_p . La posición (X_p, Y_p) se conoce como *el centro de gravedad* de los puntos.

Para obtención de los parámetros de la ecuación (10.11), se establece la consideración de que todos los errores se encuentran en Y, por lo que se busca la recta que minimice las desviaciones en la dirección Y entre los puntos experimentales y la línea recta calculada. Ya que algunas de estas desviaciones (técnicamente conocidas como residuos de Y) serán positivas y otras negativas, resulta razonable intentar minimizar la suma de cuadrados de los residuos. Esto explica el uso frecuente del término "*método de los mínimos cuadrados*" para este procedimiento. La línea recta buscada se calcula basándose en el principio de que ésta debe pasar por su "centro de gravedad", para tener entonces que:

$$b = \frac{\sum_i \{(X_i - X_p)(Y_i - Y_p)\}}{\sum_i (X_i - X_p)^2} \quad (10.12)$$

$$a = Y_p - bX_p \quad (10.13)$$

La línea obtenida se conoce como la *recta de regresión de Y sobre X*, es decir, la recta indica como varía Y cuando X se ajusta a los valores elegidos. Una unidad de variación en X produce una variación de b unidades en Y. Cuando b es positivo, ambas variables aumentan o disminuyen juntas; si b es negativo, una variable aumenta cuando la otra disminuye (Miller, 1993).

10.3.2.3. Cálculo del Coeficiente de Correlación Momento - Producto

Para estimar si los puntos experimentales se ajustan a una línea recta, se calcula el "coeficiente de correlación momento-producto" o comúnmente llamado "coeficiente de correlación r", cuyo valor está dado por:

$$r = \frac{\sum_i \{(x_i - x_p)(y_i - y_p)\}}{\left\{ \left[\sum_i (x_i - x_p)^2 \right] \left[\sum_i (y_i - y_p)^2 \right] \right\}^{1/2}} \quad (10.14)$$

Un estudio de esta ecuación muestra que r puede tomar valores en el intervalo de $-1 \leq r \leq +1$. Un valor de $r = -1$ describe una correlación negativa perfecta, es decir, todos los puntos experimentales están en la línea recta de pendiente negativa, en forma similar cuando $r = +1$ tenemos una correlación positiva perfecta. Cuando no existe correlación entre X y Y, el valor de r es cero.

En la práctica analítica, las gráficas de calibración proporcionan frecuentemente valores numéricos de r mayores que 0.99; los valores de r menores de 0.90 son relativamente poco comunes, de tal forma que los valores de r obtenidos en análisis instrumental son generalmente muy altos de manera que el cálculo de un valor de r, junto con la propia gráfica de calibración, suele ser suficiente para asegurar al analista, que ha obtenido una relación lineal adecuada para la determinación de muestras problema (Miller, 1993).

10.3.2.4. Errores en la Pendiente y Ordenada en el Origen

La recta de regresión calculada en la acción anterior en la práctica se utiliza para estimar la concentración de muestras problema por interpolación. Los errores aleatorios en los valores de la pendiente y ordenada al origen son importantes, por lo que consideramos ahora las ecuaciones utilizadas para calcularlos. Primero se calcula el dato estadístico $D_{y/x}$, dado por:

$$D_{y/x} = \left\{ \frac{\sum_i (y_i - y_{ci})^2}{N-2} \right\}^{1/2} \quad (10.15)$$

Llamado error estándar o desviación estándar de Y para X fijo o desviación estándar de Y manteniendo X constante, cuyo valor se establece como la desviación estándar debida al ajuste de regresión, es decir, cuanto se alejan las estimaciones con respecto al valor real y es el mejor valor de la precisión con la cual los puntos se ajustan a la línea recta. Se comprueba que esta ecuación utiliza los residuos $(Y_i - Y_{ci})$ donde Y_{ci} son los puntos sobre la recta de regresión calculada, correspondientes a los valores individuales de X , es decir los valores de Y "ajustados". En un cálculo de regresión lineal el número de grados de libertad es $(N - 2)$.

Después de obtener $D_{y/x}$, se calcula D_b y D_a , los errores representados por las desviaciones estándar de la pendiente (b) y ordenada en el origen (a), dados por:

$$D_b = \frac{D_{y/x}}{\left\{ \sum_i (X_i - X_p)^2 \right\}^{1/2}} \quad (10.16)$$

$$D_a = D_{y/x} \left\{ \frac{\sum_i X_i^2}{N \sum_i (X_i - X_p)^2} \right\}^{1/2} \quad (10.17)$$

Los valores de D_b y D_a se pueden utilizar para estimar los límites de confianza asociados a la pendiente y ordenada en el origen. Así, para la pendiente, éstos se calculan como $b \pm tD_b$, donde el valor de "t" de Student se obtiene en tablas para un nivel de confianza del 95% y $(N-2)$ grados de libertad. De manera similar los límites de confianza para la ordenada en el origen están dados por $a \pm tD_a$.

10.3.2.5. Cálculo de Concentración y su Error

Una vez determinada la recta de regresión, se calcula por interpolación el valor de X (concentración) correspondiente a cualquier valor de Y medido (absorbancia). Pero surge el problema de estimar el error en una concentración calculada utilizando una recta de regresión. El cálculo de un valor de X para un valor de Y dado requiere del uso de la pendiente y ordenada, como se mencionó en el punto anterior y como resultado la determinación del error en el valor de X , se puede calcular con la siguiente fórmula aproximada:

$$D_{x_0} = \frac{D_{x/y}}{b} \left\{ 1 + \frac{1}{N} + \frac{(Y_0 - Y_p)^2}{b^2 \sum_i (X_i - X_p)^2} \right\}^{1/2} \quad (10.18)$$

En esta ecuación Y_o es el valor experimental de Y a partir del cual se determina el valor de concentración X_o , siendo D_{x_o} su desviación estándar y los demás símbolos tienen su significado usual. En algunos casos, un analista puede realizar varias lecturas para obtener el valor de Y_o ; si se dispone de s lecturas, entonces la ecuación (10.18) para D_{x_o} se convierte en:

$$D_{x_o} = \frac{D_{x/y}}{b} \left\{ \frac{1}{s} + \frac{1}{N} + \frac{(Y_o - Y_p)^2}{b^2 \sum_i (X_i - X_p)^2} \right\}^{1/2} \quad (10.19)$$

Como siempre, los límites de confianza pueden calcularse como $X_o \pm tD_{x_o}$, con $(N - 2)$ grados de libertad.

10.3.2.6. Cálculo de Concentración y su Error por el Método de Adiciones Estándar

En la sección 10.1.3.2 se dio la explicación de este método, mencionando que la concentración de la muestra problema está dada en la intersección negativa de la recta de regresión sobre el eje X cuando Y es igual a cero. El análisis del método muestra que este valor está dado por la razón a/b y debido a que a y b están sujetos a error, el valor calculado también lo está. Sin embargo en este caso la cantidad no se predice a partir de un único valor de Y , de manera que la fórmula de desviación estándar D_{x_E} del valor extrapolado de X (X_E) no es la misma que la ecuación (10.18), en su lugar se utiliza:

$$D_{x_E} = \frac{D_{y/x}}{b} \left\{ \frac{1}{N} + \frac{Y_p^2}{b^2 \sum_i (X_i - X_p)^2} \right\}^{1/2} \quad (10.20)$$

Los límites de confianza para X_E se determinan como $X_E \pm tS_{x_E}$ (Miller, 1993).

10.3.2.7. Bandas de Confianza

Como resultado del error en a y b , el valor predicho de Y_c también se encuentra sujeto a error, cuyo estimado representado en forma de varianza es:

$$D_{Y_c}^2 = D_{y/x}^2 \left[\frac{1}{N} + \frac{(X_i - X_p)^2}{\sum_i (X_i - X_p)^2} \right] \quad (10.21)$$

Esta varianza aumenta $(X-X_p)$, si el valor de "t" tabulado multiplicado por la desviación estándar (SY_c) se representa junto con la recta de regresión, se forma una banda hiperbólica, alrededor de dicha recta como se observa en la figura 10.1. Esta banda es aplicable punto por punto y la tasa de error y el coeficiente de confianza asociados son del tipo de comparación puntual. La ecuación utilizada para la construcción de esta banda o intervalo de confianza es entonces:

$$LC \text{ en } Y_c = (\pm t) \sqrt{D Y_c} \quad (10.22)$$

donde t es la "t" Student para $(N-2)$ grados de libertad (Mickley *et. al.*, 1975).

10.3.3. Ajuste de Curvas

En esta sección se amplían algunos de los conceptos aplicados a los ajustes de datos experimentales realizados para la construcción de los modelos de adsorción y migración.

El tipo más común y sencillo de ajuste de curvas es la línea recta. Sin embargo los pares de observaciones suelen quedar sobre una línea curva, por lo que el seleccionar la forma de la ecuación de regresión que mejor exprese la relación curvilínea no siempre es problema simple; prácticamente no hay límite en cuanto al número de tipos de curvas que pueden expresarse por ecuaciones matemáticas.

Tales circunstancias llevan a clasificar a las relaciones curvilíneas en dos tipos: lineales y no lineales en los parámetros. Los modelos *lineales en los parámetros* son aquellos para los cuales existen técnicas de regresión múltiple, entre ellos los modelos *polinomiales*. Los modelos *no lineales en los parámetros son intrínsecamente lineales* si los hace lineales una transformación, los ejemplos típicos son las curvas logarítmicas y exponencial. Los modelos no linealizables mediante una transformación *son intrínsecamente no lineales* y sus análisis correspondientes se llaman *regresiones no lineales* (Mickey, *et. al.*, 1975).

10.3.3.1. Programa de Computación Curve Expert (Versión 1.2)

Para los modelos no lineales, el ajuste de sus respectivas series de datos se puede realizar por técnicas de interpolación y regresión, siendo soportadas por el paquete de computación llamado "*Curve Expert (Versión 1.2)*", cuya técnica asegura que el ajuste de la curva pasa a través de cada punto de datos y que la "función mérito", la cual es una función arbitraria que mide el alejamiento entre los datos y el modelo, sea minimizada. Este programa contiene un gran número de modelos de regresión y realiza todo tipo de ajustes (lineales, polinomiales y no lineales).

Para solución de las regresiones, este programa usa el método de Levenberg-Marquardt, el cual combina un método de descendencia pronunciada con uno basado en series de Taylor, con el objeto de obtener una técnica rápida y real de optimización no lineal, ya que el método de descendencia pronunciada trabaja más rápido lejos del mínimo y el segundo trabaja mejor cerca de éste; entonces, el algoritmo de Levenberg-Marquardt (LM) logra una excelente transición entre los dos métodos conforme la iteración procede.

Al realizar el ajuste de datos, este programa reporta como resultados finales: la ecuación matemática del modelo ajustado, los parámetros y variables involucradas, el análisis de residuos y los datos estadísticos de desviación estándar, coeficiente de correlación y covarianza. Las fórmulas que utiliza dicho programa para el cálculo de estas propiedades son:

- *Desviación estándar de la estimación*

$$D_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_{\text{puntos}}} (y_c - y_i)^2}{n_{\text{puntos}} - n_{\text{parámetros}}}} \quad (10.23)$$

- *Desviación estándar respecto a la media*

$$D_c = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_{\text{puntos}}} (y_p - y_i)^2}{N_{\text{puntos}} - 1}} \quad (10.24)$$

- *Coficiente de correlación:*

$$r^2 = \frac{D_c - D_{y/x}}{D_c} \quad (10.25)$$

donde las variables son las descritas en la sección 10.3.1. El mejor modelo ajustable es aquel cuya $D_{y/x}$ se acerque más a cero y cuyo r^2 se acerque más a 1.

10.3.3.2. Análisis de Varianza "ANOVA"

Además del coeficiente de correlación, otra forma de conocer y darle más veracidad al ajuste de un modelo con una serie de datos experimentales, es por medio de un *Análisis de Varianza* o también llamado *Análisis de ANOVA*, el cual es una técnica estadística que se utiliza para separar y estimar las diferentes causas de variación que contribuyen a la varianza total de un experimento o sistema de ajuste (Bauer, 1974). Para cualquier tipo de ajuste, este tipo de análisis se calcula de la forma siguiente, donde primeramente se calculan los siguientes conceptos:

- o $SCER = \text{Suma de cuadrados explicada por regresión} = \sum(Y_c - Y_p)^2$, diferencias entre los valores de Y estimados por el modelo (Y_c) y el valor promedio de todos los datos de la variable dependiente (Y_p), la cual representa la fracción ajustable por el modelo y se dice que se está tratando con una suma de cuadrados de Y atribuible a variación de X .
- o $SCE = \text{Suma de cuadrados del error o no explicada por la regresión} = \sum(Y_i - Y_c)^2 = D^2_{y/x}$, suma de las diferencias entre los datos individuales a ajustar (Y_i) y los valores de Y estimados por el modelo de ajuste (Y_c), esta es la fracción no ajustable por el modelo, es decir aquellos datos no explicados por la variación de X , los cuales son una estimación del error experimental.
- o $SCT = \text{Suma de cuadrados totales} = \sum(Y_i - Y_p)^2$, suma de las diferencias entre los datos individuales a ajustar (datos experimentales) y el promedio total de dicha serie de datos (Y_p), representa la suma de las desviaciones totales por ajustar.

Estos conceptos se aprecian mucho mejor en la figura 10.2, en la cual se muestra un diagrama de las fuentes de variación, en función de Y , a las que se somete cada punto de ajuste (X_i, Y_i) en un análisis de regresión. Reorganizando tales fuentes, de tal forma que sean representativas de una línea recta, se obtiene que:

$$SCT = SCER + SCE \quad (10.26)$$

donde, cada término se encuentra asociado a un número de grados de libertad.

Después de calcular las sumas de cuadrados, se construye una tabla llamada "ANÁLISIS DE VARIANZA" o de "ANOVA" como se ejemplifica en la tabla 10.6 en la cual el cuadrado medio (CM) es la estimación de la varianza para cada causa de variación y "F" es la prueba o test "F" de significación, que debe ser $\geq F_{0.01}$, donde este último es un el valor reportado en tablas estadísticas de libros.

Con los resultados de la última columna y los grados de libertad asociados a cada valor de C_j , se busca el valor de "F" en tablas estadísticas a un nivel de confianza del 95 y 99% ($F_{0.05}$ y $F_{0.01}$, respectivamente). Si $F_{0.01}$ de tablas es menor que los valores de F_1 y F_2 calculados de la tabla ANOVA, se dice que el valor de "F" es doblemente significativo¹ y se señala con un doble asterisco (**), es decir, existe una confiabilidad mayor del 99% de que los datos experimentales se acomodan o ajustan al modelo propuesto, si los valores de "F" de la tabla de ANOVA están entre el valor de $F_{0.01}$ y $F_{0.05}$, se dice que el ajuste es simplemente significativo, es decir, existe una confiabilidad del 95% de que los datos se ajusten al modelo propuesto y se denota con un asterisco (*), si los valores de "F" de ANOVA son menores que los valores de tablas ($F_{0.01}$ y $F_{0.05}$) entonces se dice que la prueba no es significativa (se denota como N.S) y el modelo no es ajustable. Para que el modelo sea reproducible ambos valores, F_1 y F_2 , deben dar pruebas significativas. Este tipo de análisis es válido para cualquier tipo de ajuste de regresión, sea lineal o no lineal (Mickley *et. al.*, 1975).

¹ El valor de $F_{0.05}$ siempre es menor que el valor de $F_{0.01}$; por lo tanto, si el valor de $F_{0.01}$ es menor que el valor calculado de la tabla de ANOVA, automáticamente lo será para el caso de $F_{0.05}$ por eso se dice que la prueba es doblemente significativa.

Finalmente, el grado de ajuste de datos experimentales por un modelo está dado por:

$$\% \text{ Ajuste } (\% \text{ de } Y \text{ atribuible a la variación de } X) = \text{SCER/SCT}$$

En general, los criterios considerados, en este trabajo, para la aceptación del ajuste de datos por medio de una ecuación matemática dada fueron:

1. El valor de r .
2. La desviación estándar debida al ajuste ($\overline{D}_{y/x}$) y análisis de residuos.
3. El análisis de varianza ANOVA.

TABLA 10.6
ANÁLISIS DE VARIANZA PARA EL AJUSTE DE DATOS EXPERIMENTALES
MEDIANTE UN MODELO MATEMÁTICO.

FUENTE DE VARIACIÓN	SUMA DE CUADRADOS (SC)	GRADOS DE LIBERTAD (GL)	CUADRADO MEDIO (CM)	VALOR DE "F"
Modelo	$\text{SCER} = \sum (Y_c - Y_p)^2$	$\text{GL}_1 = (N_{\text{param.}} - 1)$	$C_1 = \text{SCER}/\text{GL}_1$	$F_1 = C_1/C_2^{**}$
Error	$\text{SCE} = \sum (Y_i - Y_c)^2$	$\text{GL}_2 = (N_{\text{puntos}} - N_{\text{param}})$	$C_2 = \text{SCE}/\text{GL}_2$	
Total Corregido	$\text{SCT} = \sum (Y_i - Y_p)^2$	$\text{GL}_3 = (N_{\text{puntos}} - 1)$	$C_3 = \text{SCT}/\text{GL}_3$	$F_2 = C_3/C_2^{**}$

donde param = parámetros

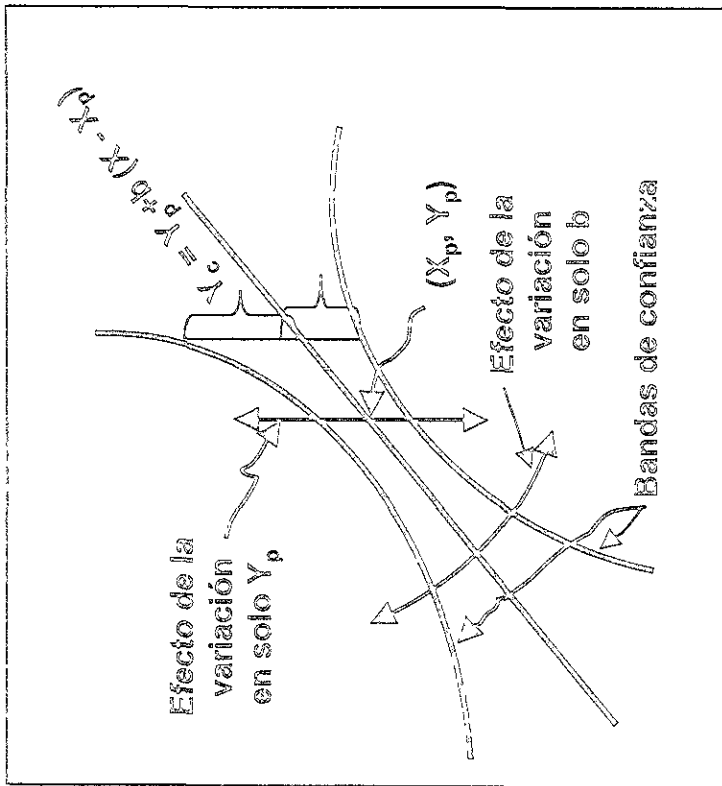


Figura 10.1. Efecto de la variación muestral sobre estimaciones de regresión para un conjunto fijo de X .

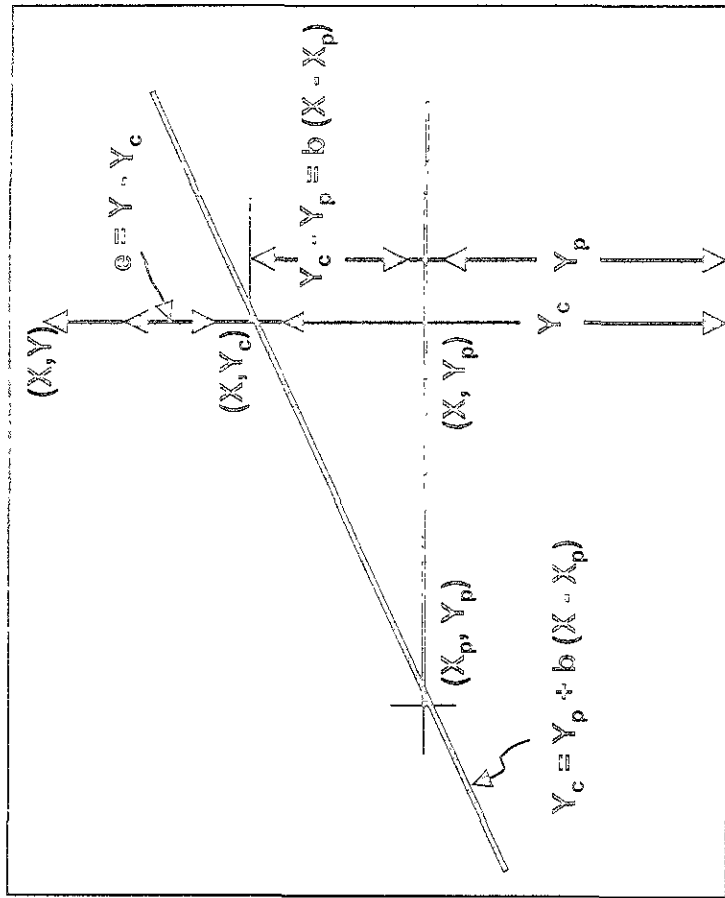
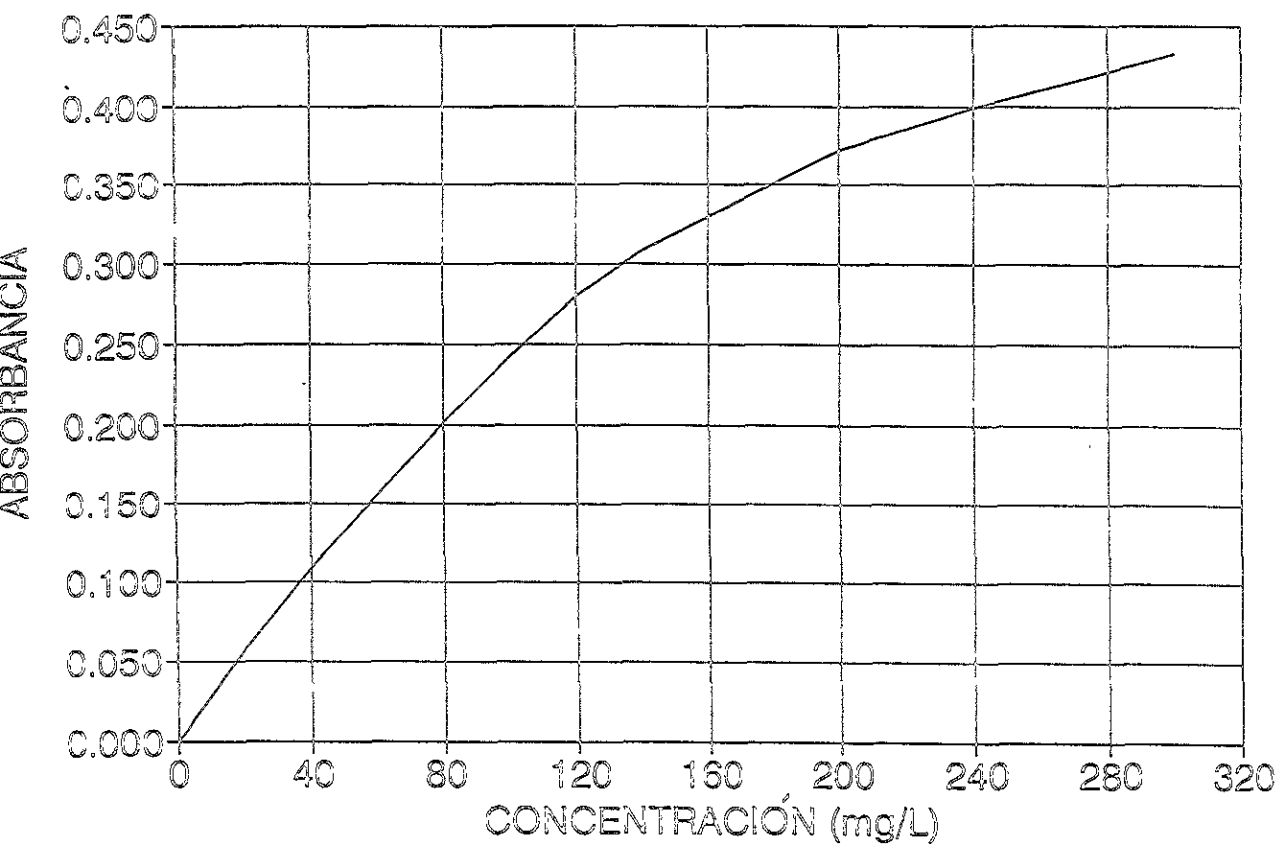


Figura 10.2. Regresión de Y con respecto a X ; fuentes de variación en Y

DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO EN FLAMA

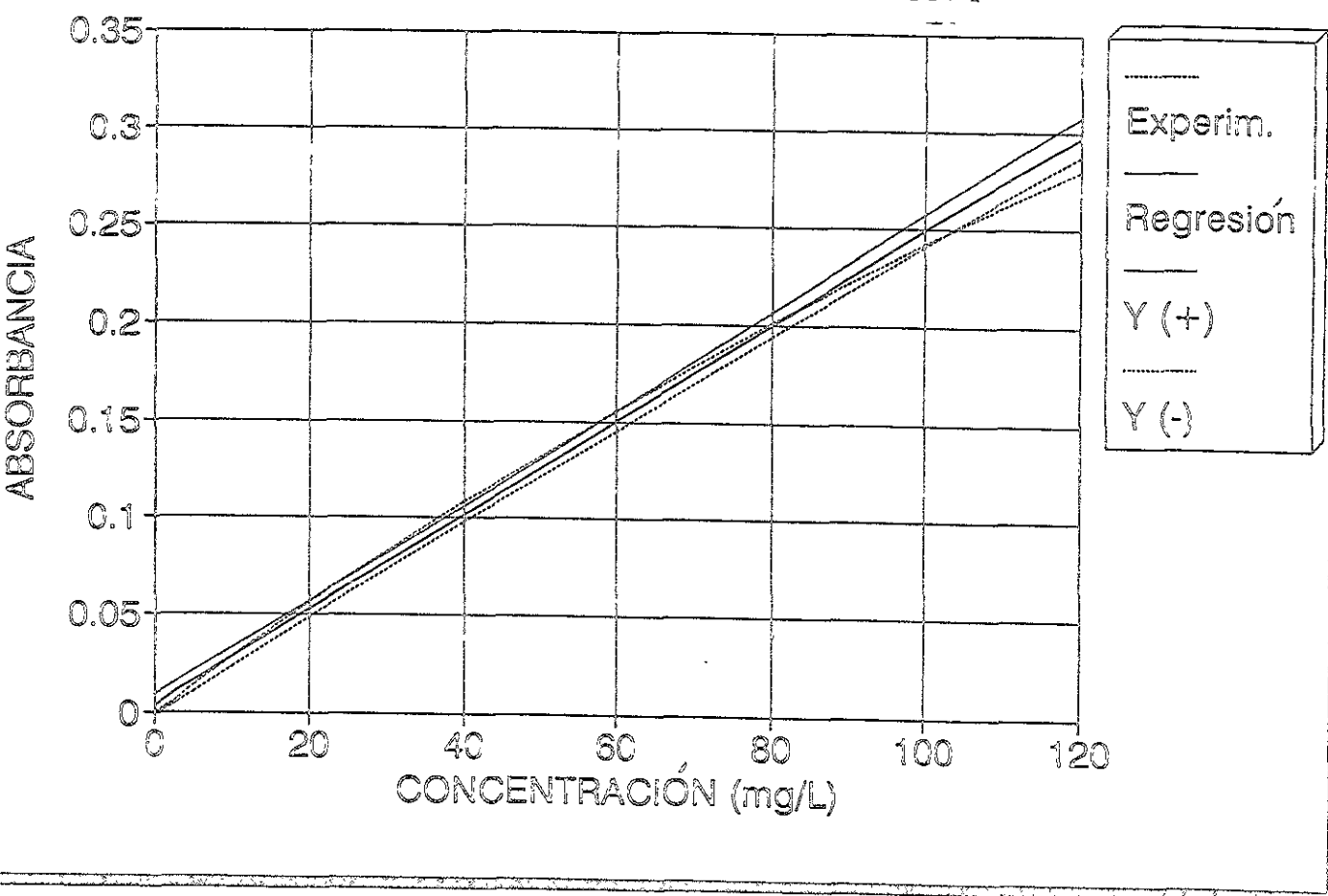
CURVA DE CALIBRACIÓN 1



Gráfica 10.1. Primera curva de calibración para determinación de arsénico en flama. Intervalo concentración de 0 a 320 mg/L.

BANDAS DE CONFIANZA DE ARSÉNICO

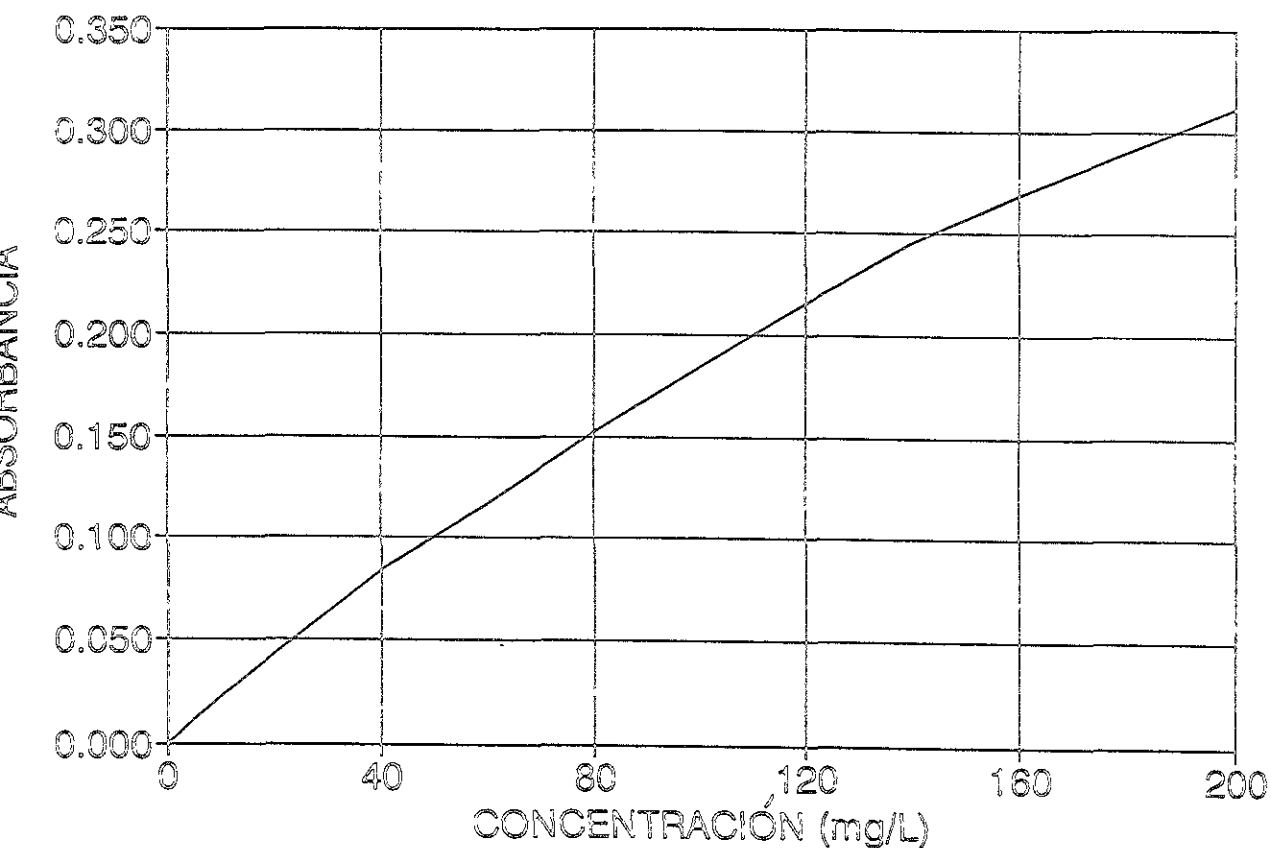
CURVA DE CALIBRACIÓN 1



Gráfica 10.2. Análisis estadístico de la porción lineal de la curva de calibración 1 (gráfica 10.1). Intervalo de concentraciones posibles de determinar en muestras.

DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO EN FLAMA

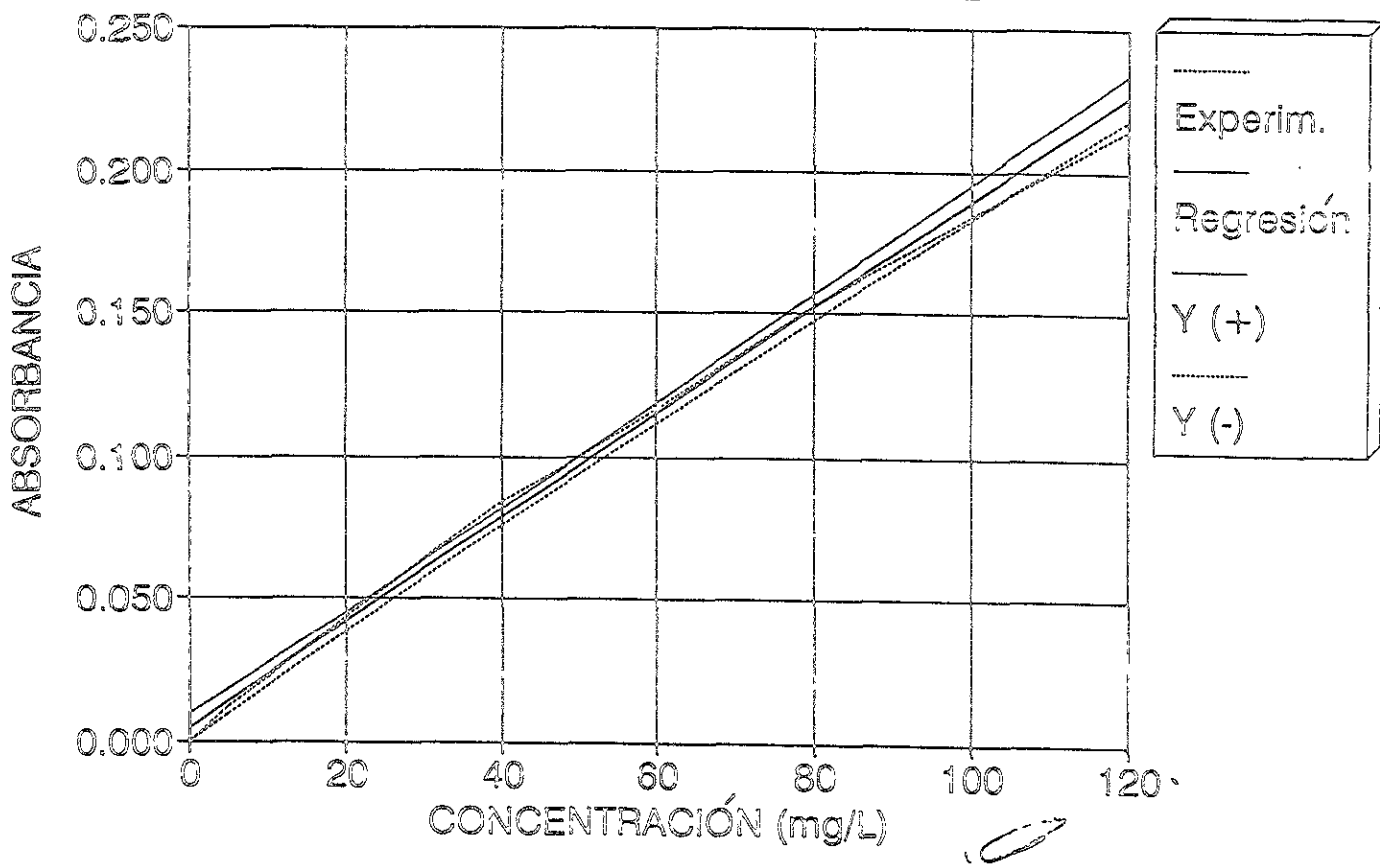
CURVA DE CALIBRACIÓN 2



Gráfica 10.3. Segunda curva de calibración para determinación de arsénico en flama. Intervalo concentración de 0 a 200 mg/L.

BANDAS DE CONFIANZA DE ARSÉNICO

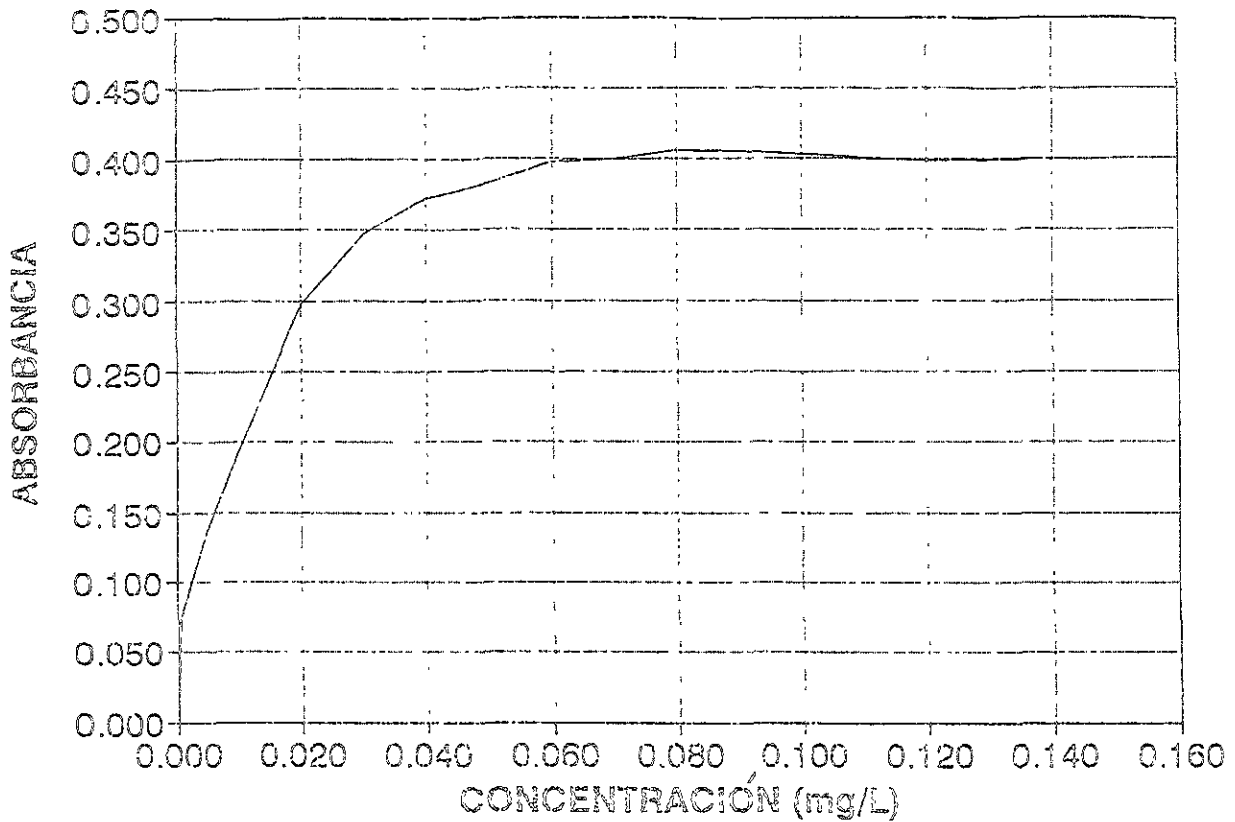
CURVA DE CALIBRACIÓN 2



Gráfica 10.4. Análisis estadístico de la porción lineal de la curva de calibración 2 (gráfica 10.3). Intervalo de trabajo seleccionado.

DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO EN GH

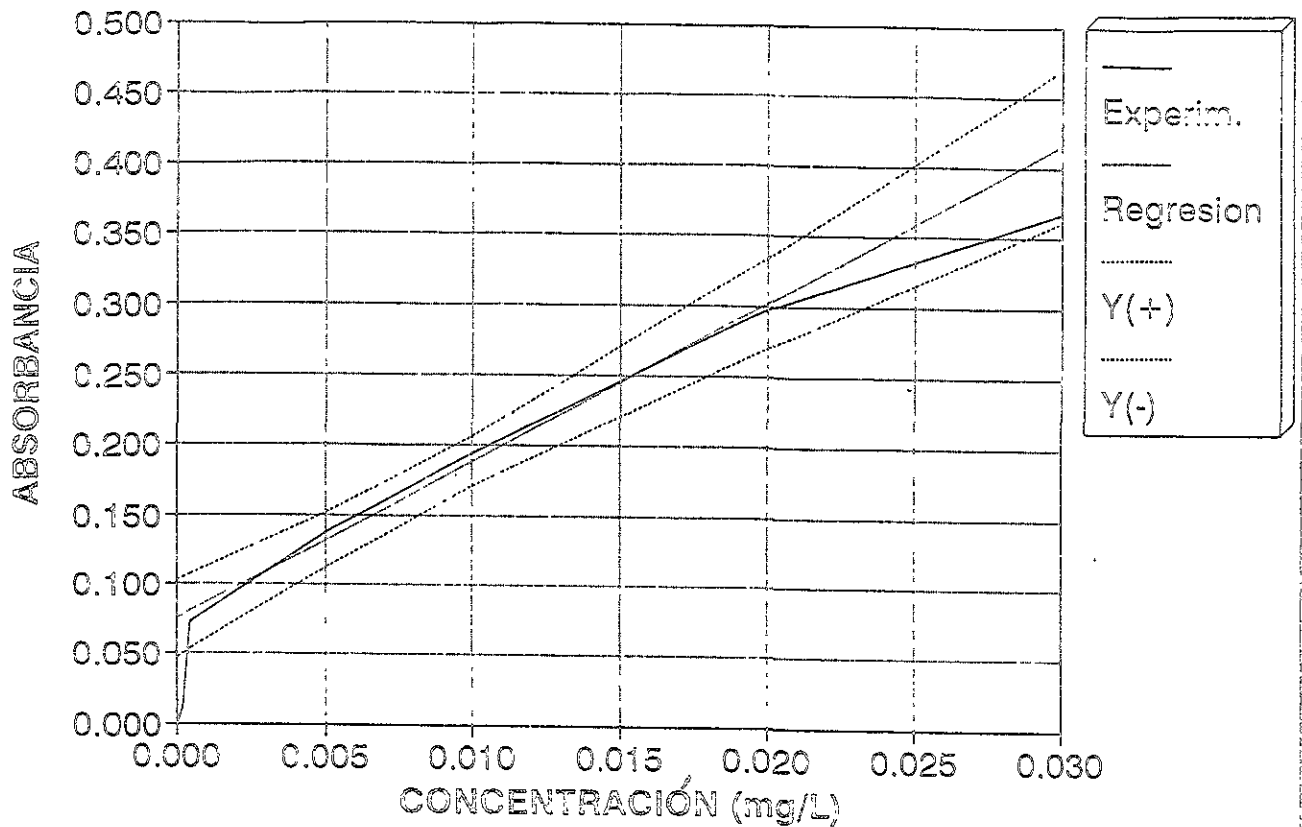
CURVA DE CALIBRACION 3



Gráfica 10.5. Tercera curva de calibración para determinación de arsénico en generador de hidruros. intervalo concentración de 0 a 0.160 mg/L.

BANDAS DE CONFIANZA DE ARSÉNICO

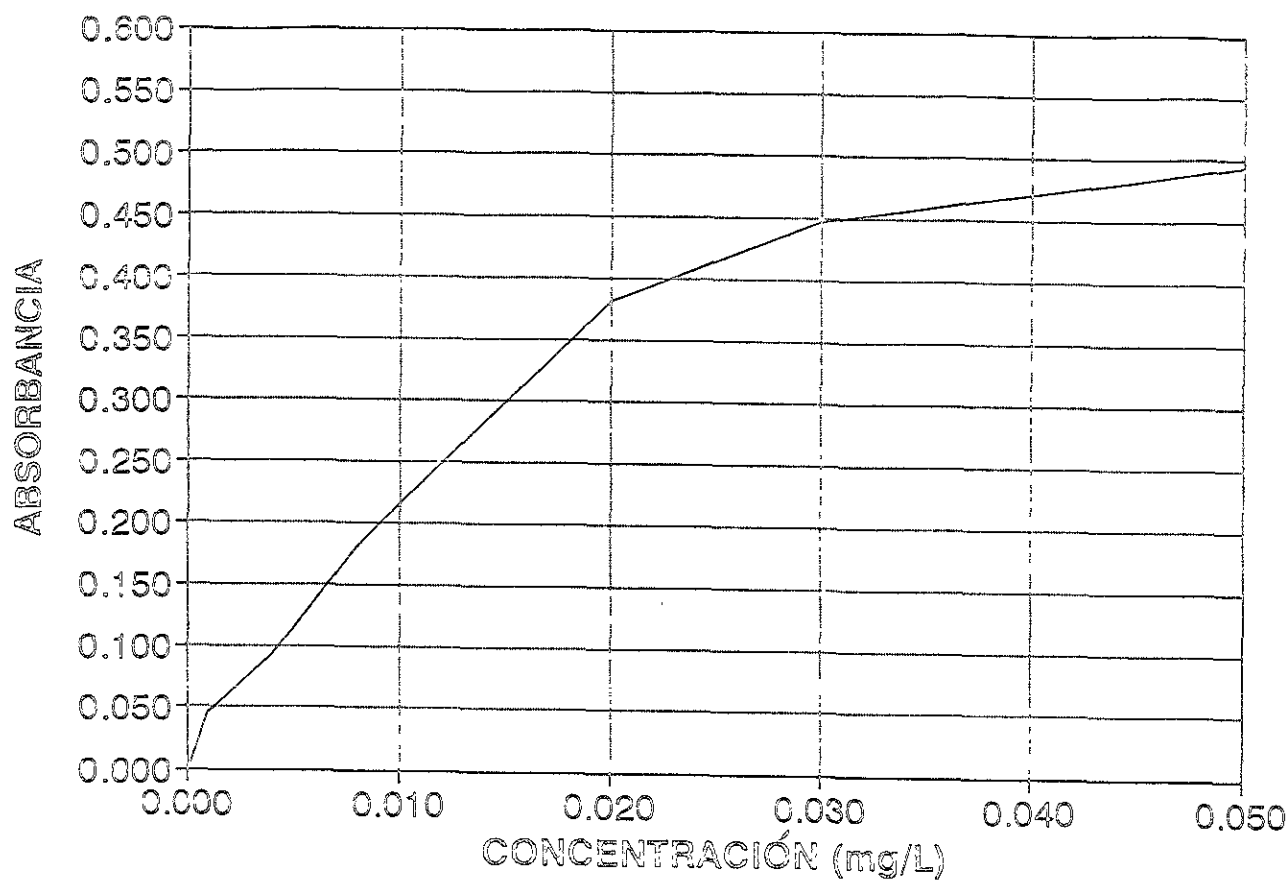
CURVA DE CALIBRACIÓN 3



Gráfica 10.6. Análisis estadístico de la porción lineal de la curva de calibración 3 (gráfica 10.5). Intervalo de concentraciones posibles de determinar en muestras.

DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO EN GH

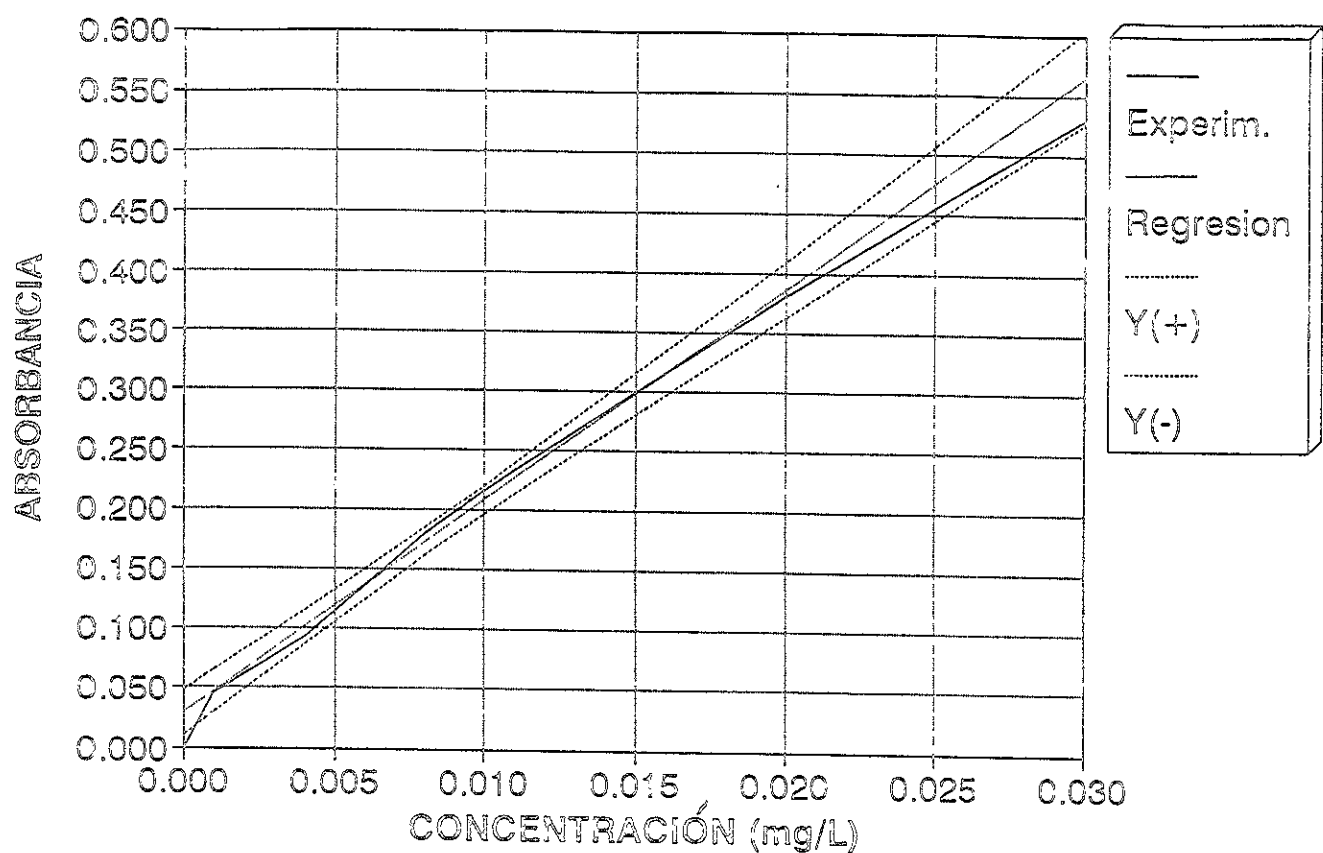
CURVA DE CALIBRACIÓN 4



Gráfica 10.7. Cuarta curva de calibración para determinación de arsénico en generador de hidruros. Intervalo concentración de 0 a 0.050 mg/L.

BANDAS DE CONFIANZA DE ARSÉNICO

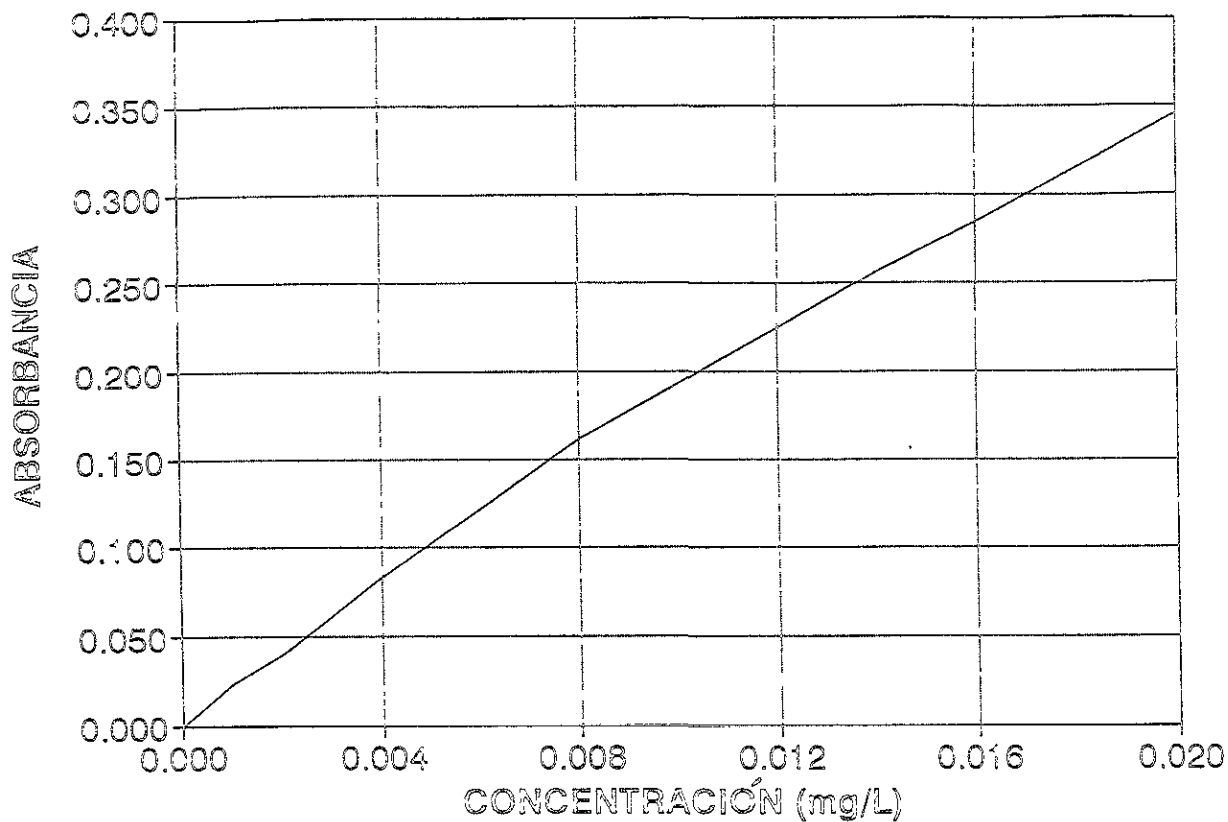
CURVA DE CALIBRACIÓN 4



Gráfica 10.8. Análisis estadístico de la porción lineal de la curva de calibración 4 (gráfica 10.7). Intervalo de trabajo seleccionado.

DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO EN GH

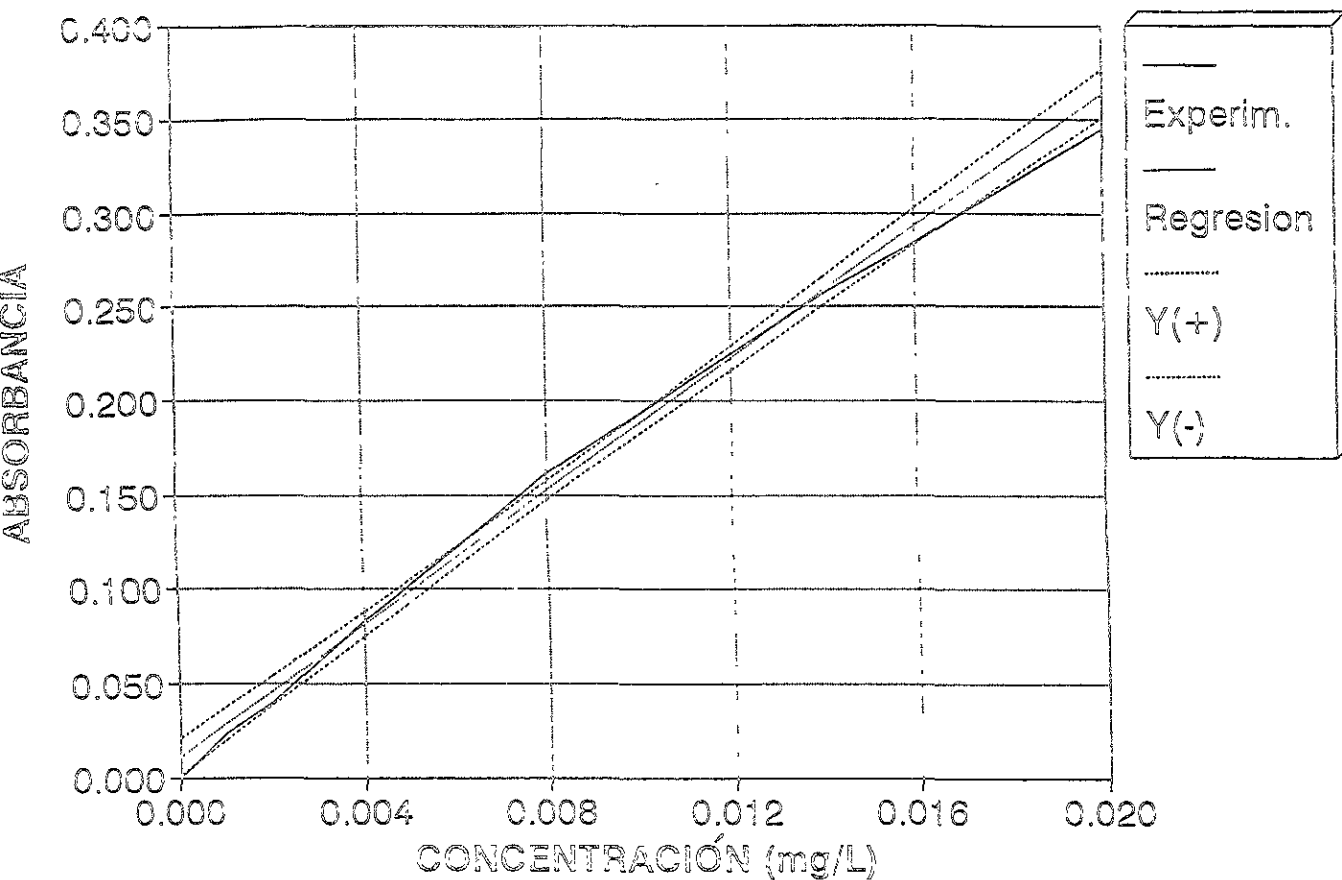
CURVA DE CALIBRACIÓN 5



Gráfica 10.9. Quinta curva de calibración para determinación de arsénico en generador de hidruros. Intervalo concentración de 0 a 0.020 mg/L.

BANDAS DE CONFIANZA DE ARSÉNICO

CURVA DE CALIBRACIÓN 5



Gráfica 10.10. Análisis estadístico de porción lineal de la curva de calibración 5 (gráfica 10.9). Intervalo de trabajo seleccionado.