

C1177



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA

**EFECTO DE LAS VARIABLES EXPERIMENTALES
EN LA EVALUACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE
ADSORCIÓN DE CADMIO EN SUELO**

TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN INGENIERÍA
(AMBIENTAL)

PRESENTA

Q.I. ERNESTINA MARÍA GUADALUPE URQUIZA MORENO

DIRECTOR DE TESIS:

M. en I. José Luis Martínez Palacios



México, D.F.

Noviembre de 2000



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERIA

UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MEXICO

RECIBI COPIA DE: () TRABAJO ESCRITO
(XX) TESIS

DESARROLLADO POR EL ALUMNO: ERNESTINA MARIA GUADALUPE URQUIZA MORENO

PRESENTAR EXAMEN:

() DE ESPECIALIZACION
(X) DE GRADO

EN INGENIERIA: (AMBIENTAL) 490

| | FIRMA | FECHA |
|--|-----------------------------|------------|
| PRESIDENTE: DRA. ROSARIO ITURBE ARGUELLES | <i>Rosario Iturbe</i> | 20/10/2000 |
| VOCAL M EN I. JOSE LUIS MARTINEZ PALACIOS | <i>JL Martinez</i> | 4-10-2000 |
| SECRETARIO: M EN I. ANA ELISA SILVA MARTINEZ | <i>Ana Elisa Silva</i> | 26-10-2000 |
| SUPLENTE: DRA. ICELA BARCELO QUINTAL | <i>Icela Barcelo</i> | 4-10-2000 |
| SUPLENTE: M EN B. LUIS GILBERTO TORRES BUSTILLOS | <i>Luis Gilberto Torres</i> | 24.10.2000 |

APROBACION DEL TRABAJO DE TESIS POR EL DEPARTAMENTO de Ingeniería Ambiental - APROBADO - Ana Elisa Silva

Este trabajo fue realizado en la Coordinación de Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería de la UNAM bajo la dirección del M. en I. José Luis Martínez Palacios a quienes agradezco las facilidades brindadas para la realización de este trabajo.

Al honorable jurado Dra. Rosario Iturbe Argüelles, M. en I. Ana Elisa Silva Martínez, Dra. Icela Barceló Quintal, M. en B. Luis Gilberto Torres Bustillos y M. en I. José Luis Martínez Palacios por el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo.

AGRADECIMIENTOS

Al M. en I. José Luis Martínez Palacios por el apoyo brindado, confianza y paciencia para la realización de este trabajo.

Al Ing. Roberto Boscó R. de TGC geotecnia por facilitar el suelo utilizado en este trabajo.

A la Unidad de Servicios de Investigación USI del Instituto de Ingeniería de la UNAM representados por Lic. Guillermina Sánchez Nahuacatl, Lic Elizabeth Plata García y Lic. Eduardo Chávez por su valiosa ayuda en la recopilación de bibliografía.

A la Coordinación de Geotecnia del Instituto de Ingeniería de la UNAM, en especial al Dr. Efraín Ovando, Ing. Lorena Vega y al Sr. Guillermo Hiriart por las facilidades otorgadas en la realización de análisis físicos del suelo.

Al Sr. Orlando Palacios L. del Instituto de Ingeniería y a la Q. Leticia Carapia M. del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares por el apoyo técnico para poder observar las muestras de suelo por microscopía electrónica de barrido.

DEDICATORIAS

A Dios porque a lo largo de mi vida he sentido cuanto me quieres, al darme la vida y permitirme llegar a este momento.

A mi querida madre Sra. Simona Moreno Ocampo, por tu eterna compañía, tu amor y gran cariño, con tus enseñanzas esta meta llega a su fin, va para ti este logro. Te quiero chiquita, siempre estarás en mi corazón.

A mi querido padre Sr. Amador Urquiza Arroyo, por tu fortaleza, ánimo, enseñanzas, confianza y sobre todo por el cariño que siempre he recibido de ti. Te quiero papá.

A mis muy queridos hermanos Sofía Estela y Miguel Amador, el apoyo, la confianza, el ánimo, los consejos y el cariño que siempre me han brindado se ven culminados en este trabajo, gracias por todo lo que me han brindado. Los quiero, siempre.

A mis queridos sobrinos Angélica, Adriana, Arturo, Miguel y mi pequeño Daniel. Gracias por existir, gracias por el milagro de su vida, gracias por su cariño. Sé que ustedes lograrán esto y mucho más. Los quiero mucho más que ayer.

INDICE

| | Página |
|--|---------------|
| RESUMEN | iv |
| INTRODUCCIÓN | 1 |
| OBJETIVOS | 3 |
| Capítulo 1. ANTECEDENTES | 4 |
| <i>1.1 Cadmio</i> | 4 |
| <i>1.2 Revisión bibliográfica</i> | 6 |
| Capítulo 2. GENERALIDADES | 9 |
| <i>2.1 Adsorción</i> | 11 |
| 2.1.1 Capacidad de intercambio catiónico | 12 |
| 2.1.2 Adsorción específica | 13 |
| 2.1.3 Precipitación | 14 |
| 2.1.4 Complejos orgánicos | 15 |
| 2.1.5 Selectividad del adsorbente | 15 |
| <i>2.2 Modelos de adsorción</i> | 16 |
| 2.2.1 Modelo de Freundlich | 18 |
| 2.2.2 Modelo de Langmuir | 18 |
| <i>2.3 Características del suelo</i> | 20 |

| | Página |
|--|-----------|
| 2.3.1 pH | 20 |
| 2.3.2 Materia orgánica | 22 |
| 2.3.3 Minerales de arcillas | 22 |
| 2.3.4 Óxidos de Fe, Mn, Al | 23 |
| 2.3.5 Oxidación y reducción en suelos | 24 |
| 2.3.6 Área superficial | 25 |
| CAPÍTULO 3. CONDICIONES EXPERIMENTALES | 27 |
| <i>3.1 Materiales y equipo</i> | <i>27</i> |
| <i>3.2 Método</i> | <i>29</i> |
| CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 32 |
| <i>4.1 Caracterización físico-química del suelo</i> | <i>32</i> |
| <i>4.2 Pruebas de adsorción con 500 mg de Cd²⁺/l con suelo seco sin tamizar</i> | <i>34</i> |
| 4.2.1 Agitación rotacional (AR) a 20 y 30 rpm | 34 |
| 4.2.2 Agitación recíprocante (AH) a 60 y 90 cpm | 35 |
| <i>4.3 Isotermas de adsorción con suelo seco sin tamizar</i> | <i>38</i> |
| 4.3.1 Agitación rotacional (AR) con frascos llenos y semillenos, de 4 y 24 horas | 38 |
| 4.3.2 Agitación recíprocante (AH) con frascos llenos y semillenos de 4 y 24 horas | 40 |
| <i>4.4 Isotermas de adsorción con suelo seco tamizado</i> | <i>44</i> |
| 4.4.1 Agitación rotacional de 4 y 24 horas con frascos llenos y semillenos | 44 |
| 4.4.2 Agitación recíprocante de 4 y 24 horas con frascos llenos y semillenos | 46 |

| | Página |
|--|--------|
| <i>4.5 Isotermas de adsorción con suelo húmedo</i> | 50 |
| 4.5.1 Agitación rotacional de 4 y 24 horas con frascos llenos y semillenos | 50 |
| 4.5.2 Agitación recíprocante de 4 y 24 horas con frascos llenos y semillenos | 53 |
| <i>4.6 Resumen de resultados de las isotermas de adsorción</i> | 56 |
| CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES | 59 |
| <i>5.1 Conclusiones</i> | 59 |
| <i>5.2 Recomendaciones</i> | 62 |
| REFERENCIAS | 63 |
| ANEXO A | 71 |
| ANEXO B | 73 |
| ANEXO C | 75 |

RESUMEN

La adsorción es una operación unitaria muy utilizada en Ingeniería Ambiental aplicada para evaluar coeficientes y niveles de adsorción de contaminantes como metales pesados y compuestos orgánicos en materiales y soportes tales como arcillas, zeolitas, carbón activado y óxidos de hierro, entre otros. En la mayoría de los trabajos consultados sobre el tema, los autores reportan o no sus propios criterios de experimentación (secado del suelo, tipo de agitación, etc.) como si no afectarían a los resultados de adsorción.

Por tal situación, y dada la problemática de contaminación del subsuelo que existe por metales pesados como cadmio, el objetivo de este trabajo fue, además de obtener a nivel experimental las isotermas de adsorción, evaluar el efecto en dichas pruebas del tipo y velocidad de agitación, considerando: la ausencia y presencia de aire, el secado y tamizado del suelo y la duración de éstas.

Se llevaron a cabo tres tipos de pruebas, en las cuales se usó una relación de suelo-solución 1:20, con suelo del Valle de México clasificado como arcilla de alta plasticidad con presencia de material fósil. En el primer tipo de pruebas se diseñó un experimento de tipo factorial para evaluar el efecto de las variables tales como agitación rotacional (20 y 30 rpm) y agitación recíprocante (60 y 90 cpm), frascos llenos y semillevados, suelo seco sin tamizar y duración de 4, 14 y 24 horas, para una concentración inicial de cadmio de 500 mg/l.

En el segundo tipo de pruebas se evalúa la isoterma de adsorción y el coeficiente de distribución de cadmio al dosificar concentraciones de 50, 100, 200, 300, 400 y 500 mg de Cd^{2+} /l. En este tipo de pruebas se eligieron las variables más significativas como resultado del análisis estadístico (agitación rotacional a 20 rpm, agitación recíprocante a 60 cpm, frascos llenos y semillevados, duración de 4 y 24 horas, utilizando suelo seco sin tamizar y tamizado por malla 10).

Con el tercer tipo de pruebas se experimentó con suelo tal como existe en la naturaleza, para evaluar el efecto de la humedad y comparar con las pruebas con

suelo seco. Las variables utilizadas para este tercer experimento fueron las mismas que para el segundo tipo de pruebas.

En general, la adsorción de cadmio con agitación recíproca y rotacional responde en mayor o menor correlación a la isoterma de Freundlich o a la de Langmuir.

Al comparar los resultados de las pruebas de adsorción de cadmio en agitación recíproca de 24 horas con suelo seco (9663 mg/kg), seco tamizado (10311 mg/kg) y húmedo (7414 mg/kg), se confirma que al tamizar se incrementa el área superficial y, por lo tanto, aumenta la capacidad de adsorción de cadmio. En cambio, en las pruebas con suelo húmedo la adsorción es relativamente menor como consecuencia de la presencia de agua en los intersticios de las partículas de suelo.

La ausencia de aire en los frascos dificulta la transferencia de cadmio al suelo para ser adsorbido en agitación recíproca. En el caso de pruebas de 24 horas la adsorción corresponde a 8846 mg/kg; en agitación rotacional (10199 mg/kg) no existe tal comportamiento porque la solución está en constante mezclado con el suelo, esté presente o ausente el aire. En cambio, en la agitación recíproca la presencia de aire (9663 mg/kg) en los frascos mejora la dispersión y adsorción de cadmio en el suelo. Para las pruebas con suelo húmedo el comportamiento es diferente, la adsorción resultante es menor.

La duración de la prueba y el tipo de agitación juegan un papel importante en la adsorción de cadmio en el suelo. En la agitación recíproca son insuficientes los períodos cortos de prueba, requiriéndose más de 24 horas para lograr una adsorción efectiva cuando los frascos están llenos. En el caso de la agitación rotacional, por las características propias de mezclado, la adsorción de cadmio puede lograrse en lapsos de prueba de 4 horas; esto ayudaría a reducir la duración de las pruebas tradicionales de 24 horas, sin embargo, podrían tenerse comportamientos diferentes en las isotermas de adsorción.

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

El hombre, durante las primeras tres cuartas partes del siglo XX se concretó, apoyado en un acelerado desarrollo tecnológico, a la fabricación de sustancias, entre otras cosas, para lograr una mejor forma de vida en la tierra sin importar realmente el daño que pudiera ocasionar al ambiente. Con el transcurrir de los años, y al darse cuenta de que muchas de estas sustancias causaban daño, considerándose tóxicas o contaminantes tanto a la naturaleza como al humano, inicia el desarrollo de la legislación ambiental para restringirlas y controlarlas.

En México, como en muchos otros países, la regulación es incipiente y todavía no existe un control riguroso de las emisiones y disposición de los contaminantes al ambiente. Específicamente, en las áreas de acabados electrolíticos del sector metal mecánico, representados por la micro y pequeña industria, se utilizan todavía soluciones con alto contenido de cadmio (55 g/l) que son derramadas al suelo durante el proceso de recubrimiento. El cadmio dispuesto en el suelo puede migrar, especialmente en condiciones ácidas, y alterar la calidad del manto acuífero a niveles superiores a los permisibles para consumo humano (0.05 mg/l). Si el período de exposición del humano es prolongado puede ocasionarle las enfermedades de osteomalacia y daño renal.

Por las características tóxicas y por el peligro que representa para la salud, es de interés el estudio del comportamiento del cadmio en el suelo por medio de la adsorción, como un fenómeno de superficie donde la fase adsorbente, en este caso el suelo, concentra en la interfase el adsorbato o cadmio; fenómeno que se presenta en los sistemas naturales físicos, químicos y biológicos.

Aprovechando la oportunidad de experimentar a nivel laboratorio la adsorción de cadmio en suelo del Valle de México, y que en la evaluación de isothermas de adsorción cada autor experimenta sin detallar las condiciones que aplica para lograr resultados, en este trabajo se analiza el efecto de la granulometría del suelo, el tipo y velocidad de agitación, la presencia y ausencia de aire en los frascos, el secado del suelo y el tiempo de agitación de las pruebas para evaluar la capacidad de adsorción y el coeficiente de distribución de cadmio.

Para lograr tal propósito el trabajo se divide en los cinco capítulos descritos a continuación:

El capítulo 1 comprende el análisis bibliográfico y propiedades del cadmio. En el capítulo 2 se presentan los fundamentos teóricos del fenómeno de adsorción, así como las propiedades del suelo de manera general. En el capítulo 3 se describen las condiciones experimentales de las pruebas realizadas, así como los materiales y equipos utilizados en los tres grupos de pruebas. En el capítulo 4 se muestran los resultados de la caracterización del suelo así como los resultados y discusión de los tres grupos de pruebas. En el capítulo 5, se presentan las conclusiones y recomendaciones a partir de los resultados obtenidos en este trabajo.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar el efecto de las variables experimentales en las isothermas de adsorción de cadmio en suelo.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Evaluar el efecto en la adsorción de cadmio en suelo de parámetros tales como tipo y velocidad de agitación, tiempo, frascos llenos y semilenos, suelo seco y húmedo y granulometría en el fenómeno de adsorción.

Determinar los coeficientes de adsorción de cadmio en el suelo de estudio.

ANTECEDENTES

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

El interés de estudio que los metales pesados han despertado en los últimos años se debe al riesgo que estos representan para la salud pública, aun a bajas concentraciones (Hutchinson *et al.*, 1987; La Grega *et al.*, 1994).

Se han identificado a metales y metaloides provenientes de actividades antropogénicas, que poseen cierto potencial de peligrosidad para el ambiente, como: cromo, cobalto, zinc, plata, cadmio, estaño, antimonio, mercurio, plomo y bismuto (Dudley *et al.*, 1988; Christensen, 1984; García-Miragaya *et al.*, 1978; Buchter *et al.*, 1989).

1.1 Cadmio

El cadmio es, entre los metales pesados, un elemento que se encuentra en forma natural en la corteza terrestre. El cadmio puro es un metal suave, blanco plateado, maleable y lustroso. Se encuentra como un mineral combinado con otros elementos, tales como oxígeno (óxido de cadmio), cloro (cloruro de cadmio), o azufre (sulfato o sulfuro de cadmio). Son sales que pueden disolverse en agua pero no evaporarse o desaparecer del medio ambiente en condiciones naturales de presión y temperatura. Todos los suelos y rocas, incluyendo fertilizantes minerales y carbonatados, contienen algo de cadmio.

El cadmio se encuentra distribuido en la corteza terrestre, consecuentemente puede ser arrastrado al aire o adherirse a pequeñas partículas de polvo y viajar grandes distancias antes de depositarse en la superficie terrestre con la lluvia o nieve (Toxicological Profile for Cadmium, 1993). Actividades volcánicas (Nriagu, 1989) y otros fenómenos naturales como la erosión de rocas son los causantes del contenido de cadmio en suelo en forma natural (EPA, 1985a; Risk Reduction Monograph No. 5 Cadmium). Sin embargo, la actividad industrial es la fuente principal de contaminación de cadmio al ambiente.

Dentro de las aplicaciones más importantes del cadmio se encuentran las siguientes: depósito electrolítico en galvanoplastia; aleación con plata, cobre, latón y bronce; fabricación de pilas y acumuladores de Ni-Cd; manufacturas de barras de control de reactores de compuestos de cadmio y soldadura; cubiertas metálicas y plásticos (Sources of Cadmium in the Environment, 1996; Used Batteries and the Environment, 1991). Es extraído durante la producción de zinc, plomo y cobre.

La disposición de desechos conteniendo cadmio, la aplicación al suelo de lodos y el uso de fertilizantes fosfatados, así como derrames y fugas de sitios de residuos peligrosos, son las principales causas de que el cadmio forme parte del suelo y agua (EPA, 1981; EPA, 1985a; EPA, 1985d). El cadmio en suelos puede lixiviarse hacia el agua, especialmente en condiciones ácidas, alterando la calidad del agua subterránea.

El cadmio afecta de manera adversa algunas enzimas importantes, puede causar osteomalacia (síndrome itai-itai) y daño renal. La inhalación de gases y polvos de óxido de cadmio produce edema y necrosis en el epitelio pulmonar (Manahan, 1991; Manual de Toxicología, 1993). El límite permitido para agua potable es de 0.005 mg/l (NOM-127-SSA1-1994). La concentración típica en suelos es de 0.06 mg/Kg (Misra *et al.*, 1992; Kabata-Pendias, 1992).

Organizaciones internacionales como el Departamento de Salud y Servicios Humanos, la Agencia Internacional para la Investigación del cáncer y la EPA han determinado que el cadmio es carcinogénico por inhalación (Toxicological Profile for Cadmium, 1993).

Por lo expresado, el cadmio representa una fuente potencial de contaminación de aguas subterráneas como resultado de actividades industriales. Si se considera que los acuíferos están cubiertos por estratos de arcillas, las cuales se consideran poco permeables y actúan como barreras de protección a la migración de contaminantes, representando una protección y freno a la migración de contaminantes, es importante estudiar el comportamiento de los compuestos y solutos contaminantes a través del proceso de adsorción. Proceso que ha sido utilizado por diferentes autores, desde hace tiempo, siguiendo diferentes metodologías experimentales para la obtención de coeficientes de adsorción; diferencias que consisten principalmente en utilizar el suelo seco, molido y tamizado con una granulometría en particular, emplear diferentes tipos y velocidades de agitación, diferentes temperaturas y tiempos de pruebas en presencia de aire, etc.

1.2 Revisión bibliográfica

Las superficies sólidas son capaces de fijar especies químicas que se encuentran en sus alrededores, a este fenómeno se le llama adsorción. El sólido recibe el nombre de adsorbente y las especies químicas que han sido fijadas en la superficie, adsorbato. La adsorción es un fenómeno reversible. La adsorción es la condensación o fijación de especies químicas en el sólido, la desorción es la liberación del sorbato; en el sistema adsorción-desorción, el equilibrio se alcanza rápidamente (Barceló-Quintal, 2000; Fassbender *et al.*, 1987; Masel, 1996).

La cantidad adsorbida es función de la concentración de las partículas libres en el medio exterior. La variación de la concentración del sorbato en función de la concentración de las partículas libres es típica y sigue alguno de los patrones conocidos, representados en gráficas que relacionan los gramos por kilogramo adsorbidos y la concentración de soluto que se encuentra en equilibrio, el comportamiento descrito en estas gráficas se analiza a temperatura constante, de ahí que se conozcan como Isotermas de adsorción (Barceló-Quintal, 2000; Fassbender *et al.*, 1987; Masel, 1996).

En las pruebas de adsorción se han utilizado diversos materiales a los que se han realizado pruebas fisicoquímicas, entre las que se encuentran materia orgánica, pH, contenido de humedad, capacidad de intercambio catiónico (CIC) y análisis de metales (Salim *et al.*, 1996; Chuan *et al.*, 1996; Zachara *et al.*, 1992; Christensen, 1984; Shu G.Y *et al.*, 1994; Carey *et al.*, 1996; Basta *et al.*, 1992; Martínez *et al.*, 2000). También se han determinado parámetros que indican el comportamiento o la facilidad para que el compuesto se adsorba al material, como lo es el punto de carga cero (PZC) o potencial cero (Fendorf *et al.*, 1996; Jihua *et al.*, 1996).

Generalmente en las pruebas de adsorción el material o suelo utilizado es secado a temperatura ambiente, durante días o incluso semanas (Boekhold *et al.*, 1992; Yasuda *et al.*, 1995; Buchter *et al.*, 1989; Pusino *et al.*, 1995; Christensen *et al.*, 1987; Shu *et al.*, 1994; Dudley *et al.*, 1991; Asmare *et al.*, 1996; Levi-Minzi *et al.*, 1976; Tack *et al.*, 1999). Además, el adsorbente (arcilla, zeolitas) es molido y tamizado a través de malla 10 para tener partículas menores de 2 mm, asegurando tener partículas finas y de tamaño uniforme (Zachara *et al.*, 1992; Goldberg *et al.*, 1996; Dudley, *et al.*, 1988; Martínez *et al.*, 2000).

En el caso de los materiales se puede mencionar que se han utilizado arcillas (Zachara *et al.*, 1992; Pusino *et al.*, 1995; Yadava *et al.*, 1988; Bar-Yosef *et al.*, 1987; Reid *et al.*, 1981), suelos calcáreos (Dudley *et al.*, 1988 y O'Connor *et al.*, 1984), oxi-hidróxidos de hierro y aluminio (Goldberg *et al.*, 1996; Calvin *et al.*, 1994; Busseti *et al.*, 1995; Ghanem *et al.*, 1988), o bien suelos de diferente tipo (Buchter *et al.*, 1989; Cowan *et al.*, 1992; Turner *et al.*, 1988; Boekhold *et al.*, 1992; Basta *et al.*, 1992).

La forma de agitación es otra variable importante a considerar: algunos autores utilizan agitación recíprocante (Goldberg *et al.*, 1996; Yasuda *et al.*, 1995; Dudley *et al.*, 1988; Bar-Tal *et al.*, 1988; Turner *et al.*, 1988; Harter *et al.*, 1992) y otros agitación rotacional (Salim *et al.*, 1996; James *et al.*, 1977; Fendorf *et al.*, 1996; Yadava *et al.*, 1988; Boesten *et al.*, 1988; Jihua *et al.*, 1996; Christensen, 1987; Tack *et al.*, 1999; Martínez *et al.* 2000). En otros trabajos se menciona que la agitación puede ser magnética o en centrífuga (Buchter *et al.*, 1989; Calvin *et al.*, 1994; Pusino *et al.*, 1995; Chih Huang *et al.*, 1996; Busseti *et al.*, 1995; Doroshenk *et al.*, 1995; Singh *et al.*, 1996; Yadava *et al.*, 1988; Ghanem *et al.*, 1988; Shuman, 1988; Arnfalk *et al.*, 1996; Carey *et al.*, 1996; García-Miragaya *et al.*, 1978; Farrah *et al.*, 1977; Murray *et al.*, 2000).

En los trabajos realizados los autores no mencionan la velocidad de agitación de las pruebas y en los pocos que la describen es variable de un estudio a otro. Para agitación recíprocante son varios los autores que la utilizan sin especificar la velocidad excepto, la de 150 cpm (Yasuda *et al.*, 1995). La agitación rotacional es variable con valores de 30 rpm (Martínez *et al.*, 1996), 125 rpm (Yadava *et al.*, 1988) y 400 rpm (Jihua *et al.*, 1996).

En lo que respecta a la temperatura, en pocos estudios se cita la condición, y en los que se menciona varía entre 20 y 25°C (Basta *et al.*, 1992; Neal *et al.*, 1986; Shuman, 1988).

La duración de las pruebas de adsorción es variable, en algunos estudios las realizan en el intervalo de una a tres horas (García-Miragaya *et al.*, 1977; Neal *et al.*, 1986), otros en 16 horas (Calvin *et al.*, 1994; Tack *et al.*, 1999), 18 horas (Buchter *et al.*, 1989), 20 horas (Zachara *et al.*, 1992; Christensen, 1987) y 24 horas (Reid *et al.*, 1981; Basta *et al.*, 1992). Algunos autores prolongan las pruebas a tres días (Fendorf *et al.*, 1996), cinco días (Chih Huang *et al.*, 1996), siete días (Yasuda *et al.*,

1995; Salim *et al.*, 1996) y hasta 14 días (Dudley *et al.*, 1988). En general, no existe un criterio para establecer el tiempo para efectuar la adsorción de metales.

Después de las pruebas de adsorción a las muestras se tratan de diversas formas. La muestra sólido-líquido simplemente se filtra o se centrifuga para su análisis (Boekhold *et al.*, 1992, Buchter *et al.*, 1989). La velocidad de centrifugación y la duración pueden ser muy variadas: 4800 fuerza centrífuga relativa (crf) por una hora (Calvin *et al.*, 1994), 10000 rpm por 10 minutos (García-Miragaya *et al.*, 1978, Reid *et al.*, 1981), 15000 rpm por 10 minutos (Ghanem *et al.*, 1988) y 30000 crf por 30 minutos (Zachara *et al.*, 1992); otros autores centrifugan a diferentes velocidades y tiempos y después filtran las muestras por membrana con poro de 0.45 micras, o simplemente mencionan la centrifugación con posterior filtración (Yasuda *et al.*, 1995; Jihua Hong *et al.*, 1996; Basta *et al.*, 1992; Shuman, 1988).

De acuerdo con lo anterior se observa que en general no se sigue una metodología estandarizada para la evaluación de isothermas de adsorción, simplemente cada autor experimenta con base en la experiencia, pero sin detallar el cuidado que se debe tener en éstas.

GENERALIDADES

CAPÍTULO 2 GENERALIDADES

El suelo es un complejo biogeoquímico de materiales, componente clave del ecosistema terrestre y esencial para el crecimiento de plantas y la degradación y reciclaje de biomasa muerta. El suelo tiene estructura y propiedades que lo distinguen del material que se origina. Tiene un sistema ecológico dinámico que provee a las plantas de soporte, agua, nutrimento y oxígeno, y sostiene una gran población de microorganismos que reciclan la materia orgánica (Alloway, 1992).

El suelo es un medio heterogéneo complejo que tiene dos tipos de componentes sólidos: mineral derivado del intemperismo de las rocas y orgánico que proviene de los seres vivos, así como compuestos gaseosos y acuosos (Kim H. Tan, 1994).

Esta mezcla heterogénea de componentes orgánicos y minerales es el hábitat para muchos organismos, así como el medio en el cual la raíz de la planta crece, extrae agua, oxígeno y iones. Las raíces también liberan CO_2 y compuestos orgánicos, los cuales son responsables de la actividad microbiana entre la raíz y el suelo llamada rhizósfera. Las raíces de las plantas modifican las propiedades físicas y químicas del suelo alrededor de ellas, y de este modo influyen en la biodisponibilidad de algunos elementos químicos.

La mayoría de los suelos consisten de partículas minerales de diferentes tamaños: partículas grandes llamadas gravas, otras pequeñas llamadas arenas y otras más pequeñas llamadas limo, y las submicroscópicas, las arcillas. Los minerales son usualmente fragmentos de rocas y minerales secundarios tales como silicatos o arcillas minerales que incluyen a los óxidos de hierro, aluminio y manganeso y algunos carbonatos (usualmente CaCO_3).

El silicio y el oxígeno son los elementos más abundantes de la tierra, 47 y 27 por ciento, respectivamente. Estos elementos combinados con otros, conforman los minerales, los cuales están en forma cristalina o amorfa. Si están en forma cristalina, sus átomos están en un orden definido que se repite extensamente en

tres dimensiones. La sílice y el oxígeno en minerales cristalinos tienen un patrón definido, pero los amorfos o no-cristalinos carecen de él.

Los silicatos son los mayores constituyentes de las partículas de minerales en el suelo. La fase sólida del suelo es en su mayor parte mineral y en menor cantidad orgánica, muchos de los suelos contienen del orden de 5% de materia orgánica que influye significativamente en las propiedades del suelo (Alloway, 1992).

Los tipos de minerales tienen gran influencia en las características del suelo y en los nutrientes que pueden utilizar las plantas.

Un suelo está constituido por tres fases que interactúan: sólida, líquida y gaseosa. La fase gaseosa es el canal para el movimiento (difusión), el oxígeno y otros gases son la conexión del suelo con la atmósfera. La fase líquida del suelo o la solución del suelo es el solvente en el que ocurren muchas reacciones y disuelve nutrientes para las plantas y microorganismos (Fassberder *et al.*, 1987). Muchos de los procesos ocurren en las interfases, donde la solución del suelo está en contacto con la fase sólida y la gaseosa con las células vivas. En estas reacciones se incluye la adsorción de iones y moléculas neutras por los coloides del suelo en solución.

El suelo inmoviliza nutrientes que posteriormente puede disponerlos en la solución mediante la desorción. Otras reacciones son el intercambio de gases entre el aire del suelo y la solución del suelo, la cristalización de nuevos sólidos en solución y la disolución de los minerales del suelo.

Los procesos de transferencia son importantes en el suelo, el calor, el agua, los gases, las sustancias disueltas y algunas partículas sólidas se mueven en el suelo; estos movimientos varían en escala y velocidad.

El suelo es un ecosistema y algunos de los muchos procesos que se llevan a cabo en él son biológicos; las raíces remueven el suelo, modificando el movimiento del agua; los microorganismos con las reacciones que realizan para obtener nutrientes participan en gran medida no solo en la mineralización de la materia orgánica, sino en la fracción mineral total.

No existe una propiedad que distinga claramente los suelos de las rocas. Tanto el suelo como las rocas son naturales y tridimensionales, sin embargo el suelo es más

suave, menos denso y menos consolidado. Lo que realmente hace diferente al suelo de una roca son los procesos y factores que se producen en él.

2.1 Adsorción

La adsorción es el fenómeno por el cual una sustancia se une a una superficie, al ser atraída (la primera) por fuerzas que pueden ser electrostática, de Van der Waals o químicas, por un período más o menos largo. Cuando las fuerzas que intervienen son predominantemente electrostáticas, los procesos son más o menos reversibles y se les designa como cambio iónico, debido a que además de la adsorción de un ión se libera una cantidad equivalente de otro. Cuando la unión se debe a fuerzas de Van der Waals, se tiene una adsorción física y en estos casos no se tiene que liberar una sustancia adsorbida. Estas fuerzas son aditivas y de corta distancia. La retención también puede ocurrir por medio de precipitación, fijación y quimisorción, siendo estos últimos procesos poco reversibles (Masel, 1996).

Los procesos químicos que más afectan el comportamiento y biodisponibilidad de metales en suelos son aquellos concernientes a la adsorción de metales de la fase líquida en la fase sólida. Estos procesos controlan las concentraciones de iones metálicos y complejos en la solución del suelo y ejercen una mayor influencia sobre las raíces de plantas. Existen diferentes mecanismos involucrados en la adsorción de iones metálicos, los cuales incluyen intercambio catiónico (adsorción no específica), adsorción específica, coprecipitación y formación de complejos orgánicos. Sin embargo, aunque la capacidad de adsorción puede ser medida y las isothermas derivadas, frecuentemente se dificulta precisar cuál proceso es responsable de la retención de metales en un suelo en particular.

El fenómeno de adsorción se manifiesta en la mayoría de los sistemas naturales físicos, biológicos y químicos. Este fenómeno implica separación de una sustancia de una fase llamada adsorbato, acompañada por la acumulación o concentración en la superficie de otra, llamada adsorbente.

Los estudios de adsorción se realizan comúnmente variando la concentración de la sustancia que se investiga, manteniendo constante el ambiente en que ocurre el proceso y la cantidad del adsorbente.

2.1.1 Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC).

La mayoría de los metales pesados, con ciertas excepciones e incluyendo metaloides como As, Sb y Se y metales como Mo y V, existen como cationes en la solución del suelo y su adsorción depende de la densidad de cargas negativas sobre la superficie de suelos coloidales. Para mantener electroneutralidad, la carga superficial negativa está balanceada por una cantidad igual de cargas positivas. El intercambio iónico se refiere al intercambio entre los contra-iones balanceando la solución del suelo, es la capacidad para adsorber e intercambiar iones. El intercambio es reversible, presenta difusión, está controlado por la estequiometría y, en la mayoría de los casos, hay selectividad o preferencia de un ión por el adsorbente. Esta selectividad está determinada por su valencia y grado de hidratación.

La capacidad de intercambio catiónico se expresa en miliequivalentes (meq) por 100 g, esta capacidad es diferente de suelo a suelo, dependiendo del contenido de arcilla, tipos de arcilla y materia orgánica. La CIC varía desde unos pocos hasta 100 meq por 100 g de suelo. Suelos con alto contenido de arcillas o de materia orgánica tienen alta capacidad de intercambio catiónico, mientras que en suelos arenosos con bajo contenido de materia orgánica la capacidad es baja (Kim, 1994).

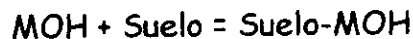
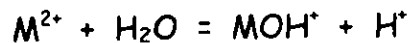
La capacidad de intercambio catiónico de suelos minerales llega a aproximadamente a 60 cmol/kg; en suelos orgánicos puede exceder 200 cmol/kg (Fassbender *et al.*, 1987).

La capacidad de intercambio catiónico de suelos es más alta que la capacidad de intercambio aniónica, debido al gran número de cargas negativas sobre las superficies coloidales. Estas cargas negativas son de dos tipos: cargas permanentes (independientes del pH, debido a sustitución isomorfa) y cargas dependientes del pH sobre las arcillas o bordes de las arcillas minerales, sobre los polímeros húmicos y óxidos.

Las cargas negativas se deben a la disociación de protones sobre grupos carboxílicos y fenólicos en polímeros húmicos, y grupos óxidos e hidróxidos en las orillas de los minerales de arcilla y óxidos.

2.1.2 Adsorción específica

Involucra el intercambio de cationes de metales pesados, y la mayoría de aniones con ligaduras superficiales que forman parte de enlaces covalentes con iones. La adsorción específica es fuerte dependiendo del pH y está relacionada con la hidrólisis de los iones metálicos. Los metales son capaces de formar complejos hidroxilo, que son adsorbidos magníficamente. Por lo tanto, el valor de pK (constante de equilibrio) de la reacción:



determina el comportamiento de adsorción de diferentes metales.

Con decrementos de pK y a valores iguales de pH con incrementos de radio iónico, la adsorción de metales decrece en la secuencia: Hg (3.4) > Pb (7.7) > Cu (7.7) >> Zn (9.0) > Co (9.7) > Ni (9.9) > Cd (10.1), donde los valores entre paréntesis indican la constante de disociación del metal, pK (Naidu *et al.*, 1997).

Se cree que los hidróxidos de Al, Fe y Mn son los principales constituyentes del suelo, involucrados en la reacción de adsorción específica. Además de ser adsorbidos sobre superficies minerales, los iones de metales pueden difundirse en minerales tales como goethita, óxidos de manganeso, ilitas, esmectitas y algunos otros minerales. El índice relativo de difusión de iones metálicos en minerales se incrementa con el pH hasta un máximo, el cual es igual al valor de pK para cuando $M^{2+} = MOH^+$ sobre la superficie mineral.

Por encima de ese pH, $MOH^+ > M^{2+}$ y el índice relativo de difusión decrece, por ejemplo, el índice de difusión máximo relativo para Cd, Ni y Zn decrece en el siguiente orden Ni > Zn > Cd y puede relacionarse a sus diámetros iónicos (Ni = 0.69 nm; Zn = 0.74 nm y Cd = 0.97 nm). Por lo tanto la adsorción de metales por goethita comprende tres diferentes pasos: primero, la adsorción superficial, segundo, difusión en las partículas de goethita, y tercero, la adsorción y fijación en posiciones dentro de las partículas minerales.

2.1.3 Precipitación

La precipitación se define como el proceso mediante el cual se forma una sustancia insoluble, llamada precipitado, en una reacción acuosa. Cuando las condiciones fisicoquímicas y las concentraciones de los iones son altas, muchos metales forman precipitados insolubles (fases sólidas) y tal comportamiento juega un papel importante en el control de solubilidad en la fase acuosa del suelo.

Cadmio. La octavita (CdCO_3) puede ser un factor importante para controlar la solubilidad de Cd en suelos con pH altos. En suelos con condiciones reductoras se pueden formar sulfuros (CdS), lo cual explica la baja solubilidad de cadmio en suelos inundados. Sin embargo, si se retorna a condiciones oxidantes se forman iones Cd^{2+} y SO_4^{2-} , lo cual se observa por un decremento de pH y un incremento en la movilidad y disponibilidad de cadmio (Risk Reduction Monograph No. 5).

Cobre. En la mayoría de las condiciones fisicoquímicas se observa que el suelo adsorbe cobre de forma suelo-cobre y es más estable que cualquier mineral de cobre, excepto en condiciones fuertemente reductoras donde la ferrita cuprosa ($\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$) es más estable que la forma suelo-Cu (Fassbender *et al.*, 1987).

Plomo. Algunos fosfatos de plomo pueden encontrarse en suelos como $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ y $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, de los cuales esta última cloropiromorfita, es el más insoluble de los fosfatos minerales de plomo y pueden controlar la solubilidad de Pb^{2+} en un amplio intervalo de pH, especialmente en suelos ricos de fósforo como en lodos residuales (Hutchinson *et al.*, 1987).

Manganeso. El manganeso forma oxi-hidróxidos con diferentes estados de valencia, pero en condiciones reductoras fuertes se forma la manganita (g-MnOOH).

Mercurio. Las formas minerales posibles de encontrarlo son los haluros Hg_2I_2 , Hg_2Cl_2 y Hg_2Br_2 , si los respectivos aniones se encuentran en concentraciones suficientemente altas. En condiciones reductoras son los sulfuros Hg_2S y HgS los que se encuentran. Sin embargo, también pueden formarse las formas metiladas de mercurio (Hutchinson *et al.*, 1987).

Zinc. Las formas que se adsorben de Zn en suelos (suelo-Zn) son normalmente más estables que los minerales de zinc, excepto la franklinita ZnFe_2O_4 , la cual

puede ser un factor importante en el control de la solubilidad de zinc, dependiendo de las concentraciones de hierro (II).

2.1.4 Complejos orgánicos

Además de estar involucradas en reacciones de intercambio catiónico, las sustancias húmicas en fase sólida como los ácidos húmicos, pueden adsorber metales formando complejos quelantes.

Las constantes de estabilidad de quelatos con metales presentan el siguiente orden decreciente: $Cu > Fe = Al > Mn = Co > Zn$. Los ligandos orgánicos de bajo peso molecular, no necesariamente de origen húmico, pueden formar complejos solubles con metales e impedir que sean adsorbidos o precipitados. Los compuestos húmicos con grupos reactivos convenientes como hidroxilos, formas fenólicas o carboxilos forman complejos coordinados con iones metálicos con ácidos húmicos y fúlvicos. La máxima cantidad de cualquier metal que puede ser atrapada es aproximadamente igual al número de grupos carboxilos.

2.1.5 Selectividad de adsorbentes por diferentes metales

El orden de selectividad de metales por los adsorbentes difiere entre unos y otros materiales. En el caso de los oxi-hidróxidos de hierro las variaciones ocurren en orden secuencial para diferentes óxidos minerales.

La selectividad por los cationes puede explicarse en términos del principio de Lewis, ácido-base, fuertes-débiles (HSAB). Los ácidos fuertes de Lewis prefieren reaccionar o acomplejarse con bases fuertes de Lewis, y los ácidos débiles prefieren bases débiles. El término fuerte indica alta electronegatividad, baja polarizabilidad y radio iónico pequeño, y débil implica lo opuesto. Los ácidos fuertes de Lewis incluyen los siguientes cationes: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ti^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{3+} . Los ácidos débiles de Lewis incluyen Cu^+ , Ag^+ , As^+ , Cd^{2+} , Hg^+ , Tl^+ , Pb^{2+} , Pt^{2+} . Los metales de frontera no forman parte de esta clasificación y son Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Sb^{3+} y Pb^{4+} . Las ligaduras de complejos pueden complicar la aplicación de este principio, como en el caso del ión Cl^- el cual reacciona con Cd^{2+} y reduce la cantidad de cadmio adsorbida (Alloway, 1992).

El agua es un electrólito débil, las arcillas minerales se comportan como bases débiles y los óxidos de hierro como bases fuertes, por consiguiente las arcillas minerales muestran una preferencia por el cadmio respecto al zinc o níquel, los cuales son considerados fuertes y son preferentemente adsorbidos por óxidos de hierro, los cuales son bases fuertes.

2.2 Modelos de adsorción

La adsorción de una sustancia de una fase a la superficie de otra en un sistema específico, lleva a una distribución termodinámicamente definida de la sustancia entre las fases donde el sistema alcanza el equilibrio, o no hay más adsorción. La manera en la cual se describe esta distribución es expresar la cantidad de sustancia adsorbida por unidad de peso del adsorbente, q_e , como una función de la concentración en el equilibrio, C_e , de la sustancia que permanece en la fase líquida. Una expresión de este tipo es el término isoterma de adsorción en el equilibrio contra la concentración de adsorbato en solución a temperatura constante. Comúnmente, la cantidad de material adsorbido se incrementa con el aumento de concentración, pero no es directamente proporcional (Slejko, 1982). Las diferencias en el proceso de adsorción se muestran gráficamente en la figura 2.1.

Las curvas I y III indican la relación no-lineal características de adsorciones favorables y desfavorables, respectivamente. La curva II representa la forma lineal característica de adsorción (Weber, 1972).

Una distribución cuantitativa en el equilibrio de las fases está definida por la combinación de un determinado adsorbato, adsorbente y de las condiciones del sistema. El carácter de la distribución, el cual afecta la facilidad de adsorción como un proceso de separación para una aplicación particular esta influenciado por una serie de factores relacionados con las propiedades del adsorbente, del adsorbato y del sistema en el que ocurre la adsorción.

Experimentalmente, la adsorción demuestra que la fase favorable presenta características similares a aquellas representadas por la curva I en la figura 2.1 (Weber, 1972) y son las más convenientes para la aplicación de procesos.

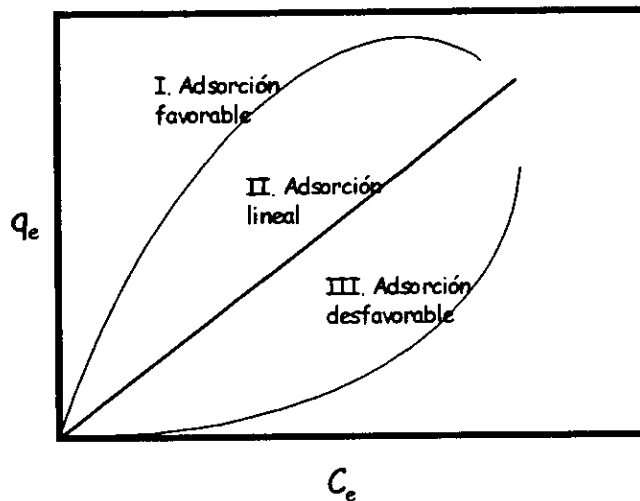


Figura 2.1 Tipos de isothermas

Aunque la distribución favorable en el equilibrio es una condición necesaria para un proceso de separación eficiente, no es por si misma una condición suficiente. El tiempo requerido para alcanzar el equilibrio es un factor importante en la selección y diseño de los procesos de adsorción prácticos.

Las operaciones de adsorción son utilizadas en la separación de sustancias, la adsorción de líquidos en superficies sólidas no es la más común sino una de las que involucra la mayoría de los factores.

Experimentalmente, las isothermas son usadas para describir la capacidad de adsorción, facilitando la evaluación de este proceso en diferentes aplicaciones para seleccionar el adsorbente más apropiado y para determinar de manera teórica la dosis del adsorbente requerido. Las isothermas juegan un papel importante para predecir los procedimientos para análisis y diseño en sistemas de adsorción.

Se han desarrollado diversos modelos matemáticos de adsorción como el de Langmuir, Bet, Gibbs, Freundlich, siendo los que mejor se ajustan a resultados experimentales con metales, el primero y el último (Levi-Minzi *et al.*, 1976; Buchter *et al.*, 1984; Boekhold *et al.*, 1992).

2.2.1 Modelo de Freundlich.

A pesar de las bases teóricas de los modelos de Langmuir, Bet y Gibbs, estas isothermas frecuentemente fallan al describir adecuadamente los datos experimentales.

La ecuación de Freundlich es quizá la más sencilla, el modelo que más explica el comportamiento de la retención de soluto reactivo en suelo. Es una de las ecuaciones más antiguas y ha sido utilizada para describir la retención de soluto por suelo. Freundlich encontró que los datos en el equilibrio son descritos por la relación:

$$q_e = K_f C_e^{1/n}$$

donde q_e es la cantidad de soluto retenido por el suelo en $\mu\text{g/g}$ o mg/kg ; C_e es la concentración de soluto en solución en mg/l o $\mu\text{g/ml}$; K_f es el coeficiente de distribución en l/kg o mg/g y la constante n es adimensional, generalmente mayor que la unidad (Selim *et al.*, 1997).

La ecuación puede linearizarse de forma logarítmica:

$$\log q_e = \log K_f + 1/n (\log C_e)$$

la cual es usada para la evaluación de resultados.

El valor de K_f puede tomarse como un indicador relativo de la capacidad de adsorción, mientras que $1/n$ es indicativo de la energía o intensidad de la reacción.

Este es el modelo que mejor se ajusta a la adsorción de cadmio en suelo.

2.2.2 Modelo de Langmuir

La isoterma de Langmuir es la más común y usada en suelos. Fue desarrollada para describir la adsorción de gases por sólidos, donde se supone que existe un número finito de sitios de adsorción en la superficie. En este modelo se incorpora en la

fórmula la capacidad máxima de adsorción, la cual se considera como una medida de la cantidad de sitios de retención disponibles sobre la fase sólida.

Predice que la energía de adsorción es constante e independiente del área superficial, esta adsorción ocurre en sitios localizados sin interacción entre las moléculas de adsorbato, y la adsorción máxima ocurre cuando la superficie está cubierta por una capa de adsorbato.

Para sistemas sólido-líquido la ecuación más utilizada es:

$$q_e = Q^{\circ} b C_e / (1 + b C_e)$$

donde q_e es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de adsorbente, Q es la concentración de la fase sólida correspondiendo a la cubierta completa de sitios disponibles o la capacidad de adsorción limitada, C_e es la concentración de la fase líquida residual al equilibrio y b es el coeficiente de adsorción, y está relacionado con la entalpía de adsorción. La ecuación anterior puede describirse de forma lineal para facilitar la evaluación de los datos experimentales de la manera siguiente:

$$1/q_e = 1/Q^{\circ} + 1/(bQ^{\circ}C_e)$$

Las formas generales de isothermas de adsorción corresponden a modelos como los que se ilustran en la figura 2.2

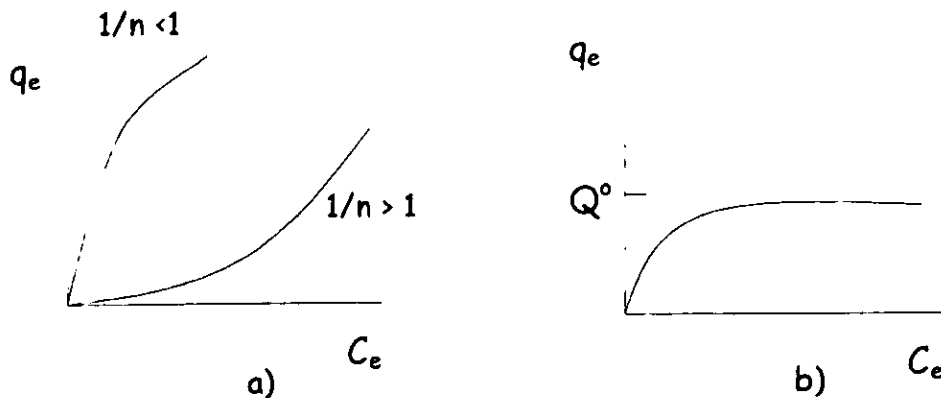


Figura 2.2 Representación gráfica de isothermas a) Freundlich b) Langmuir

La figura 2.3 ilustra gráficamente la forma lineal para cada isoterma

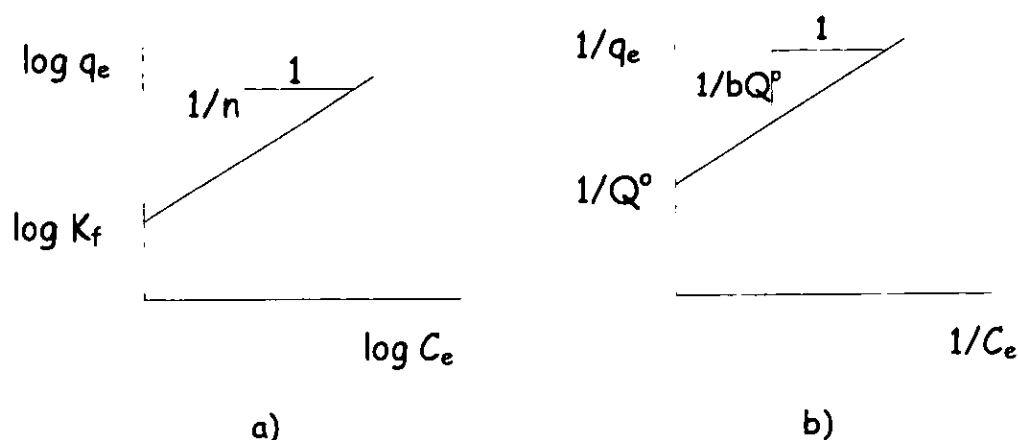


Figura 2.3 Representación gráfica de isothermas forma lineal a) Freundlich b) Langmuir

2.3 Características del suelo

Algunos de las características del suelo son: minerales arcillosos, óxidos de hierro, manganeso y aluminio, materia orgánica así como el pH y el potencial de oxidación reducción (Fassberder *et al.*, 1987). Estas características se describen a continuación.

2.3.1 pH

El pH de un suelo es la concentración de iones (H^+) en solución que se encuentran presentes en los poros del suelo, la cual está en equilibrio dinámico con las cargas superficiales predominantemente negativas de las partículas del suelo. Los iones hidronio son fuertemente atraídos por las cargas negativas superficiales y tienen el poder para reemplazar otros cationes. La reacción del suelo es el concepto que se refiere a las relaciones de acidez y basicidad del mismo, se trata de una propiedad que influye tanto en sus características químicas como físicas (Alloway, 1992). Es un factor importante en el comportamiento químico de metales y en muchos otros procesos que se llevan a cabo en el suelo. El concepto de pH en suelos no es tan preciso como en soluciones, debido a la heterogeneidad del suelo,

la proporción relativamente pequeña de solución presente en los poros del suelo sólido y la adsorción de cationes (H^+) sobre la superficie del sólido.

La capa difusa cercana a una superficie cargada negativamente tiene una alta concentración de iones H^+ más que el volumen de la solución. Cuando la solución del suelo está diluida, la capa difusa se expande causando que el pH se incremente (Alloway, 1992).

La medición de pH se realiza mezclando suelo seco con 2 a 2.5 veces su peso en agua, agitando y midiendo el pH en el sobrenadante después de 30 minutos. El valor de pH obtenido es de aproximadamente de 1 a 1.5 unidades más alto que la solución del suelo cercana a las superficies sólidas donde las reacciones se llevan a cabo. Este efecto de dilución se evita determinando el pH en una suspensión del suelo con una solución de una sal neutra como $CaCl_2$ o KCl . El valor de pH se expresa como una relación suelo:solución y el solvente usado (Fassbender *et al.*, 1987).

El pH del suelo es afectado por los cambios en el potencial redox, los cuales ocurren en suelos que se inundan periódicamente. Por lo general, las condiciones reductoras causan un aumento de pH y las condiciones oxidantes producen una disminución de ese parámetro. Variaciones de pH superiores a dos unidades pueden ocurrir en un año en suelos inundados. La oxidación de pirita (FeS_2) en un suelo puede causar una marcada disminución en el pH.

Los suelos tienen algunos mecanismos que sirven como amortiguadores de pH para diferentes especies que incluyen iones como hidroxialuminatos, CO_2 , carbonatos y reacciones de intercambio catiónico. Sin embargo, aún con estos mecanismos amortiguadores, el pH del suelo difiere significativamente debido a variaciones localizadas dentro del suelo. Durante el día ocurren variaciones de más de una unidad así como en diferentes partes de un campo. El pH del suelo se incrementa con la profundidad en regiones húmedas donde las soluciones básicas se lixivian, y puede disminuir con la profundidad en ambientes áridos, donde la evaporación produce sales que se acumulan en la superficie.

En general, los cationes de metales pesados son más móviles en condiciones ácidas, y el incremento del pH reduce su biodisponibilidad. El valor de pH para suelo de regiones húmedas es normalmente de 5 a 7, y de 7 a 9 en suelos de

regiones áridas. Sin embargo, el intervalo máximo de pH encontrado en suelo es de 2 a 10.5 (Alloway, 1992).

2.3.2 Materia orgánica.

La principal característica que distingue a un suelo de una roca es la presencia de microorganismos vivos, residuos orgánicos y humus. Todos los suelos contienen materia orgánica, aunque la cantidad y tipo puede variar considerablemente. El término de sustancias húmicas es definido como una mezcla heterogénea de materiales orgánicos que se clasifican como ácidos húmicos, fúlvicos y huminas (Alloway, 1992). La fracción más estable de la materia orgánica es el humus, con base a su solubilidad en agua y como una función del pH, la cual se obtiene después que se ha descompuesto la mayor parte de las sustancias vegetales o animales añadidas al suelo (Fassbender, 1985). Los ácidos húmicos son solubles en álcalis e insolubles en ácidos, los ácidos fúlvicos son solubles en ácidos y álcalis y las huminas son insolubles en álcalis y ácidos. En general, el término humus es utilizado como sinónimo de materia orgánica en el suelo. El humus está compuesto por los restos de vegetales y animales que, depositados en el suelo, son constantemente sometidos a procesos de descomposición, transformación y síntesis.

El humus es un coloide orgánico estable del suelo y aglutina las partículas minerales para formar agregados, proviene de la descomposición de la materia orgánica e imparte colores de pardos a negro. Algunos de los productos de ésta descomposición son solubles en agua y se combinan con algunas arcillas formando compuestos de alto peso molecular que se descomponen lentamente.

El humus tiene propiedades en común con las arcillas: su alta capacidad de intercambio y su elevada superficie específica, por lo cual es muy activo en el suelo.

2.3.3 Minerales de arcillas

Los minerales de arcillas son producto del interperismo de rocas y confieren al suelo ciertas características físicas y químicas. Estos minerales son aluminosilicatos que contienen en su estructura elementos como oxígeno, silicio y

aluminio. Su contribución a las propiedades químicas de los suelos es consecuencia de su gran área superficial y carga superficial negativa. La textura del suelo depende del porcentaje de arcilla y partículas arenosas. La fracción de arcilla comprende minerales dispersantes de diámetro menor a 2 μm . Las arcillas minerales raramente existen en forma pura en los suelos, usualmente tienen coloides húmicos y precipitados ligados a ellos. La combinación órgano-complejo mineral coloidal juega un papel muy importante en el control de la concentración iónica en la fase acuosa del suelo.

Las arcillas constituidas de silicatos se dividen en grupos que se basan en el número de sílice tetraédrica y aluminio octaédrico. Estos grupos son: caolinitas, minerales del caolín, cuya composición es $\text{H}_4\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_9$, esmectitas, que son silicatos de aluminio hidratado, montmorillonita $((\text{Mg,Ca})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$, vermiculitas, minerales micáceos, todos silicatos hidratados. En este grupo se encuentran las cloritas, que son silicatos de aluminio con hierro ferroso, magnesio y agua químicamente combinada (Dana *et al.*, 1986).

Muchos minerales dan colores claros. Cuando los suelos tienen humus y óxidos de hierro el color es negro o pardo, en cambio el color de los óxidos e hidróxidos de hierro es rojo o amarillo. Los carbonatos de calcio y magnesio son blancos.

2.3.4 Óxidos de Fe, Mn y Al

Algunos suelos contienen abundantes minerales arcillosos que les confieren propiedades de arcillas, que contienen sílice pero que no contienen silicio como parte constituyente sino sesquióxidos, minerales formados por hidróxidos de hierro y aluminio, que pueden ser minerales cristalinos o no cristalinos (amorfos o poco cristalinos). Los tipos cristalinos tienen algunas propiedades en común con las arcillas de silicatos. Las variedades amorfas tienen altas propiedades intercambiables como un catión o un anión. Los minerales amorfos reciben en general el nombre de alofano (Naidu *et al.*, 1997).

Los óxidos e hidróxidos de hierro (Fe_2O_3 , hematita; FeOOH , goethita) y de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$, gibbsita; AlOOH , bohemita) cristalinos son comunes en suelos minerales. Los óxidos contribuyen a la estabilidad de la estructura del suelo.

Los óxidos de Fe, Mn y Al, los cuales son comúnmente referidos como óxidos hidratados en el caso de hierro y aluminio, juegan un papel importante en el comportamiento de metales en suelos. Se encuentran en la fracción arcillosa de tamaño menor a $2 \mu\text{m}$, están frecuentemente mezclados con arcillas y tienen estructura desordenada. Sin embargo, en el riguroso ambiente de los trópicos, estos óxidos son frecuentemente más abundantes que los minerales de arcilla (Alloway, 1992).

En suelos de drenado libre los óxidos de Fe, Mn y Al precipitan de la solución y se encuentran como: una cubierta sobre las partículas frecuentemente mezcladas con el suelo, como relleno de vacíos o bien de nódulos concéntricos. Los minerales de óxidos hidratados de hierro tienden a ser más abundantes que todos los óxidos en suelos. La gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) es una forma común de hidróxidos de aluminio pero es menos abundante que los óxidos de hierro, excepto en algunos suelos tropicales, los cuales sufren severos cambios ambientales.

Con respecto a la dinámica de metales pesados en suelos, los óxidos de hierro y manganeso coprecipitan y adsorben iones en solución. Dentro de estos se incluyen cationes como Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Mo^{4+} , Ni^{2+} , V^{5+} y Zn^{2+} y aniones como HPO_4^{2-} y AsO_4^{3-} ; que se debe a una dependencia pH-carga generalmente fuerte, que en condiciones alcalinas es negativa y en condiciones ácidas positiva. El pH en el cual no hay carga neta se llama punto de carga cero (PZC), que varía para diferentes óxidos de metales hidratados. Los valores de PZC para óxidos de Fe varían en el intervalo de 7 a 10 y para los óxidos de aluminio de 8 a 9.4; sin embargo, cuando se mezclan con suelos arcillosos los valores son más bajos. Los valores de PZC para óxidos de Mn son bajos, corresponden al intervalo de 1.5 a 4.6 (Alloway, 1992).

2.3.5 Oxidación y reducción en suelos

Los suelos están sujetos a variaciones en los estados de oxidación-reducción y esto afectan principalmente a elementos como C, N, O, S, Fe y Mn, aunque elementos tales como Ag, Cr, Cu, Hg y Pb pueden también ser afectados. El equilibrio redox está controlado por la actividad del electrón libre en solución acuosa, el cual puede expresarse como el valor pE (logaritmo negativo de la actividad electrónica) o Eh (la diferencia de potencial en milivolts de un electrodo de Pt y el electrodo estándar de hidrógeno). Las unidades pE tienen la ventaja de

que permiten a los electrodos ser tratados como reactantes o productos, logrando que el equilibrio químico y electroquímico sea expresado como una constante de equilibrio. El factor de conversión para las unidades es $Eh (mV) = 59.2 pE$. Valores positivos altos de pE (o Eh) favorecen la existencia de especies oxidantes y valores negativos bajos de pE (Eh) están asociados con especies reductoras. Pueden usarse las mediciones de Eh para determinar si existen condiciones oxidantes o reductoras, pero frecuentemente el color del suelo es un buen indicador del estado redox. Colores rojo y café indican condiciones oxidantes, colores azul-verde y gris oscuro indican suelos reductores. Sin embargo, suelos fuertemente coloridos pueden enmascarar estos cambios de color.

Las reacciones redox en suelos son lentas, son catalizadas por los microorganismos del suelo, los cuales son capaces de vivir en condiciones normales de los suelos, es decir, pH 3 - 10 y pE +12.7 a -6.0.

Las variaciones en las condiciones redox tienen efectos en las cantidades de óxidos hidratados presentes en el suelo y también en la capacidad de adsorción de éstos para un intervalo amplio de cationes y aniones.

Algunos metales pesados son alterados por efectos indirectos de las condiciones reductoras. Los iones sulfato se reducen a iones sulfuro debajo de pE -2.0, lo que permite la precipitación de los sulfuros del metal como FeS_2 , CdS , HgS , CuS y ZnS (Stumm *et al.*, 1970).

2.3.6 Área Superficial

El área superficial de un adsorbente es una propiedad importante que generalmente se relaciona con la capacidad de adsorción. El área superficial es una característica de la estructura porosa interna de las partículas del adsorbente. El área superficial total de un adsorbente puede ser de miles de metros cuadrados por gramo. En aplicaciones actuales se encuentra una variación significativa entre el área superficial total de un adsorbente y el área superficial disponible de un adsorbato en particular. La discrepancia es una función del tamaño molecular y la forma del adsorbato y los tamaños de los poros (Slejko, 1985).

El tamaño y distribución de poros entre las partículas del adsorbente están relacionados con el área superficial disponible, debido a que una porción de esta puede ser miscible en moléculas del adsorbato de gran tamaño. Es importante que el área superficial no sea usada como una medida de la cantidad de adsorbente relativo efectivo. La disponibilidad del área superficial es un parámetro importante y este valor puede ser obtenido por pruebas comparativas.

CONDICIONES EXPERIMENTALES

CAPÍTULO 3

CONDICIONES EXPERIMENTALES

Dada la importancia que tiene la adsorción de metales, como mecanismo de retención de contaminantes en el proceso de migración al subsuelo, y la variabilidad de los parámetros considerados en los estudios para evaluar los coeficientes, en este estudio se hace una evaluación del efecto de esas variables y se define las condiciones favorables para la evaluación de dichos coeficientes de adsorción.

Se describen todos aquellos aspectos que se tomaron en cuenta para llevar a cabo las pruebas de adsorción, los materiales utilizados así como las condiciones que se sugieren para la evaluación de las metodologías.

3.1 Materiales y equipo

El suelo utilizado en las pruebas fue extraído del centro de la ciudad de México por la compañía TGC, Geotecnia S.A. a 18 metros de profundidad. La observación del suelo se realizó con apoyo de un microscopio de barrido marca JEOL, modelo JSM-35C.

Para pesar el suelo y reactivos se utilizó una balanza analítica Sartorius modelo 2442.

En las pruebas se utilizaron frascos de polietileno de alta densidad de una capacidad aproximada de 66 ml, así como para almacenar las soluciones de cadmio.

El suelo, después de secarlo a temperatura ambiente, se tamizó con malla 10 para tener un tamaño de partícula menor de 2 mm, almacenándolo en frascos de polietileno.

Para las pruebas con agitación rotacional (R) se utilizó un equipo Servocontrolado, desarrollado por el Instituto de Ingeniería, UNAM; en las pruebas con agitación recíproca (H) se utilizó un equipo Eberbach Corporation con un desplazamiento

de 3 cm. En las figuras 3.1 y 3.2 se muestran los esquemas de tales equipos.

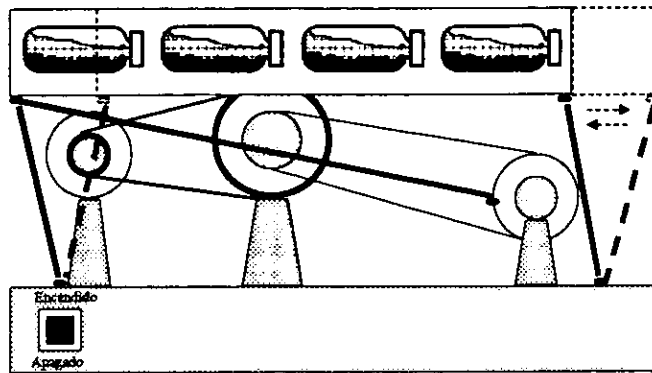


Figura 3.1 Esquema del agitador recíprocante

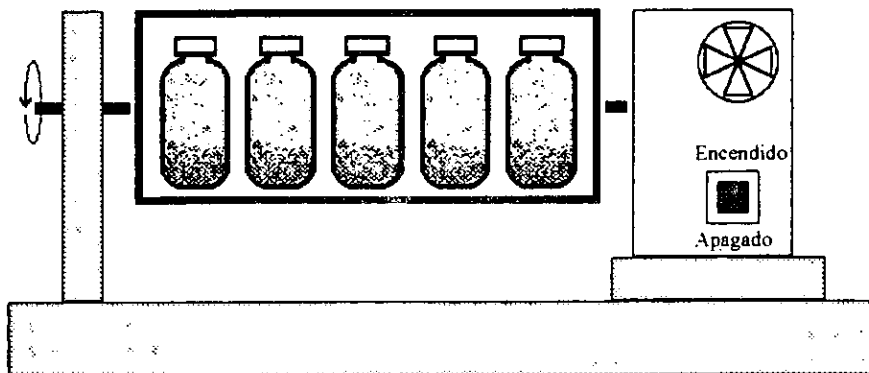


Figura 3.2 Esquema del agitador rotacional

El pH se determinó con un potenciómetro Corning modelo 10. Las muestras se centrifugaron en un equipo Sol-Bat modelo C300. La digestión del suelo para análisis de metales se realizó en un horno de microondas CEM, MDS-200 mediante la técnica CEM OS-14 y el análisis de metales se efectuó en un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer, modelo 1100B.

Las soluciones utilizadas fueron preparadas de sal grado reactivo, disueltas en agua desionizada y almacenadas en recipientes de polietileno en cantidad suficiente para efectuar el mayor número de pruebas. Las soluciones de cadmio (Cd^{2+}), por razones de solubilidad, se prepararon a partir de la sal de cloruro de cadmio, CdCl_2 (900 g/l a 0°C , Perry 1973; Zachara *et al.*, 1992; Christensen, 1987; Martínez *et al.*, 1996).

De las determinaciones efectuadas para la caracterización del suelo, el contenido de agua por método gravimétrico (Aguilar, 1988); la conductividad se realizó en un conductímetro marca BRIDGE modelo 31 (Head, 1977, Aguilar, 1988); la determinación de la densidad se hizo por el método vía húmeda (Almanza, 1992); los límites de plasticidad y líquido así como el contenido de agua según técnicas efectuadas en el área de mecánica de suelos de la UNAM (Árpad Kézdi, 1980; Head, 1977).

La materia orgánica contenida en el suelo se determinó por el método Walkley y Black, por oxidación de la materia orgánica con dicromato de potasio en medio ácido (Almanza, 1992); los cloruros por el método de ion selectivo, los sulfatos y fosfatos por espectrofotometría de UV-Vis; la capacidad de intercambio catiónico (CIC) por el método de saturación de cationes (Kim H. Tan, 1996); los carbonatos y bicarbonatos solubles por método volumétrico (Almanza, 1992); los carbonatos insolubles por el método volumétrico Piper (Murray, 1971).

3.2 Método

De acuerdo con la información recopilada en el capítulo 4, en las pruebas de adsorción los parámetros tales como tipo de agitación, velocidad, ausencia o presencia de aire, tamizado y secado, juegan un papel muy importante en la adsorción de un elemento en el suelo.

En este estudio, por lo tanto, se experimenta la adsorción de cadmio en suelo variando cada uno de los parámetros descritos y analizando su efecto en los resultados obtenidos. Las pruebas de adsorción se fundamentan en un procedimiento de experimentación intermitente, utilizando para ello muestras discretas de suelo en condiciones que maximiza el contacto entre solución y sólido. En la tabla 3.1 se resumen los parámetros que se decidieron probar durante el desarrollo de este trabajo.

Debido al número de pruebas que implica la combinación de las variables, fue conveniente hacer la evaluación de su efecto en tres etapas de experimentación:

En el primer grupo de pruebas se consideró experimentar el efecto de las variables para una concentración inicial de cadmio de 500 mg/l en un diseño estadístico tipo factorial con dos réplicas (Montgomery, 1991). Dentro de las variables que se

consideraron en estas pruebas están: agitación rotacional (20 y 30 rpm) y agitación recíprocante (60 y 90 cpm), frascos semillenos y llenos, suelo seco sin tamizar y duración de 4, 14 y 24 horas. Este primer tipo de pruebas se realizó con el fin de seleccionar variables y determinar cuáles son las que más afectan en el resultado de adsorción.

Tabla 3.1 Parámetros e intervalos de variación en el estudio

| PARÁMETRO | VARIACIÓN |
|--------------------------------|-------------------------|
| Concentración de Cd, mg/l | 50,100,200,300,400, 500 |
| Agitación rotacional, rpm | 20, 30 |
| Agitación recíprocante, cpm | 60, 90 |
| Características de frascos | Semillenos y llenos |
| Duración de prueba, horas | 04, 14, 24 |
| Suelo | Seco, húmedo |
| Suelo | Tamizado, sin tamizar. |

El segundo tipo de pruebas se realizó con objeto de evaluar las isotermas de adsorción de cadmio y el coeficiente de distribución, partiendo de concentraciones iniciales de 50, 100, 200, 300, 400, 500 mg de Cd^{2+}/l ; con base en los resultados de las primeras pruebas se seleccionaron las variables significativas en la adsorción, seleccionándose en estas pruebas los dos tipos de agitaciones, rotacional y recíprocante, a 20 rpm y 60 cpm, respectivamente, en frascos llenos y semillenos, en pruebas que duraron 4 y 24 horas, utilizando suelo sin tamizar y tamizado. Se tomó la decisión de trabajar con cuatro horas debido a los resultados obtenidos en las pruebas con agitación rotacional, y seleccionar una de las dos velocidades de agitación, ya que no es un variable que influya significativamente en los resultados de adsorción.

Con el tercer tipo de pruebas se decidió experimentar con suelo tal como se extrajo, para evaluar el efecto de la humedad y comparar con las pruebas con suelo seco; en estas pruebas se toman también en cuenta las variables que influyen en la adsorción y se evalúan las isotermas utilizando concentraciones iniciales de 50, 100,

200, 300, 400, 500 mg de Cd^{2+}/l , con agitación rotacional (AR) a 20 rpm y agitación recíprocante (AH) a 60 cpm, en frascos llenos (FL) y semillenos (FS), a dos tiempos de prueba 4 y 24 horas.

En general, debido a las variaciones de las condiciones meteorológicas, la temperatura varió de 20 a 25°C. La relación suelo-solución utilizada para todas las pruebas fue de 1:20 (Bar-Tal, *et al.*, 1988; Salim *et al.*, 1996; Basta *et al.*, 1992; Martínez *et al.*, 1996). Una vez concluida cada una de las pruebas, se le determinó el pH, se centrifugó a 3000 rpm por 10 minutos, se decantó y acidificó con ácido nítrico a pH menor a 2 para analizar cadmio.

Debido al número de variables y pruebas realizadas fue necesario tener una clave de identificación, la cual se presenta en la figura 3.3.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|
| donde: 1, 2 Agitación rotacional (AR) o recíprocante (AH). 3, 4 Frasco semilleno (FS) o lleno (FL). 5, 6 Tiempo de prueba 04, 14, 24 horas. | | | | | |

Figura 3.3 Clave de identificación de las pruebas

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización del suelo como del diseño de experimentos e isothermas de adsorción de suelo seco, seco tamizado y húmedo; además se hace un análisis de la información, identificando las condiciones que favorecen la adsorción de cadmio en el suelo. Todas las pruebas de adsorción se realizaron por duplicado con objeto de corroborar los resultados.

4.1 Caracterización física y química del suelo

Los resultados físicos y químicos del suelo utilizado para las pruebas se resumen en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Caracterización física y química del suelo

| Parámetro | Resultado | Parámetro | Resultado |
|------------------------------|-----------|--------------------------|-----------|
| Humedad (%) | 209 | Bicarbonatos sol (mg/kg) | 1,030 |
| pH 1:2.5 | 9.2 | Nitritos (mg/kg) | 0.5 |
| Conductividad (μ mhos) | 3200 | Fosfatos (mg/kg) | 20.12 |
| Densidad real (g/l) | 2.74 | Sulfatos (mg/kg) | 2,860 |
| Densidad aparente(g/l) | 0.63 | Arsénico (mg/kg) | 3.15 |
| Porosidad (%) | 77 | Aluminio (mg/kg) | 1317 |
| Límite plástico (%) | 102.5 | Cadmio (mg/kg) | 2.32 |
| Límite líquido (%) | 284 | Calcio (mg/kg) | 18,510 |
| Materia orgánica (%) | 9.7 | Hierro (mg/kg) | 14,908 |
| CIC (meq/100 g) | 69.5 | Magnesio (mg/kg) | 38,706 |
| % de saturación | 90.3 | Potasio (mg/kg) | 8,122 |
| Cloruros (mg/kg) | 4,380 | Silicio (mg/kg) | 343 |
| Carbonatos insol totales (%) | 14.5 | Sodio (mg/kg) | 16,237 |

Nota.- Los resultados expresados en mg/kg son en base seca.

Como parte complementaria a esos análisis se observó el suelo por microscopía electrónica. En la fotografía de la figura 4.1 se muestra una imagen (300x) del suelo utilizado en el estudio; además, en la figura 4.2 se observa el espectro elemental de rayos X de los constituyentes del suelo.

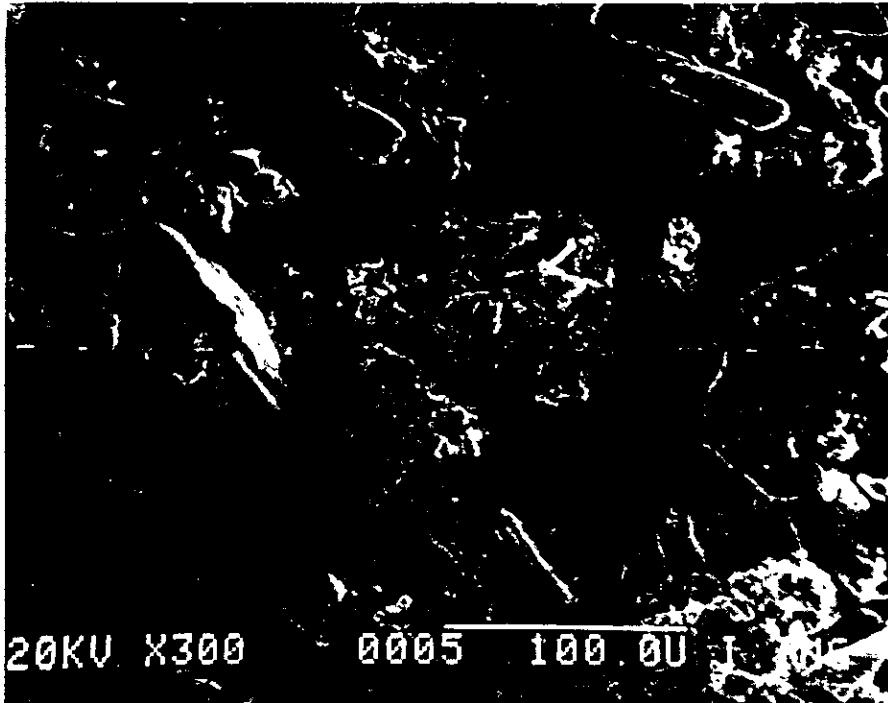


Figura 4.1 Fotografía mostrando las características microscópicas del suelo

En la fotografía de la figura 4.1 se observan esqueletos de ostrácodos y diatomáceas, los cuales están constituidos por carbonatos y silicatos, respectivamente, su presencia se debe a que el Valle de México era originalmente un lago.

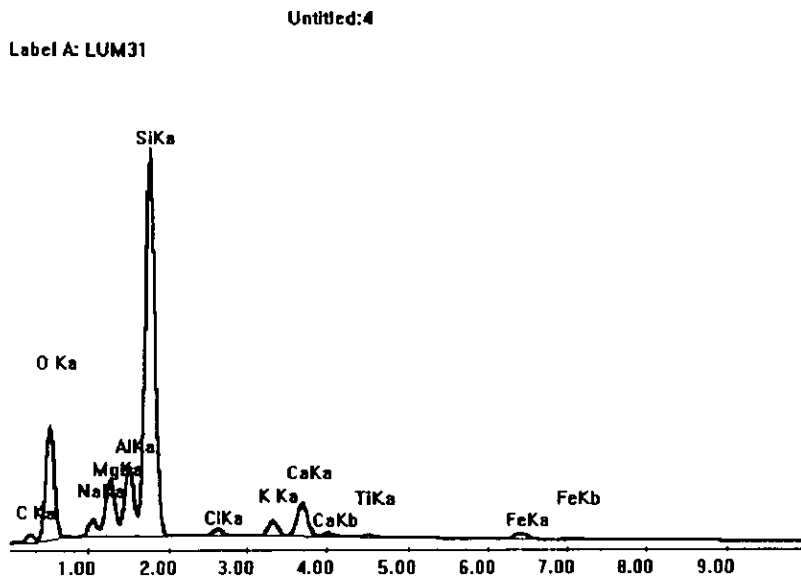


Figura 4.2 Espectro elemental de rayos x de los constituyentes del suelo

4.2 Pruebas de adsorción con 500 mg de Cd^{2+} /l con suelo seco sin tamizar

Estas pruebas, como se mencionó en el capítulo anterior, inciso 3.2, son la base del diseño de experimentos para evaluar el efecto en la adsorción: del tiempo de prueba, del tipo y velocidad de agitación y de la presencia o ausencia de aire en los frascos.

4.2.1 Agitación rotacional (AR) a 20 y 30 rpm

Los resultados de este primer tipo de pruebas, utilizando frascos llenos (FL) y semillenos (FS) a diferentes tiempos de experimentación (4, 14 y 24 horas) se resumen en las tablas 4.2 y 4.3. La concentración inicial utilizada para estas pruebas fue de 470 mg/l de cadmio.

Tabla 4.2 Agitación rotacional, 20 rpm

| CLAVE | SUELO, g | VOLUMEN, ml | pH | ADSORCIÓN, q_e , mg/g |
|--------|----------|-------------|-----|----------------------------|
| ARFS04 | 2.033 | 40 | 8.2 | 9.06 |
| ARFS14 | 2.016 | 40 | 8.1 | 8.98 |
| ARFS24 | 2.063 | 40 | 8.6 | 8.66 |
| ARFLO4 | 3.309 | 66 | 8.1 | 9.08 |
| ARFL14 | 3.196 | 66 | 8.1 | 9.31 |
| ARFL24 | 3.401 | 66 | 8.1 | 8.66 |

Tabla 4.3 Agitación rotacional, 30 rpm

| CLAVE | SUELO, g | VOLUMEN, ml | pH | ADSORCIÓN, q_e , mg/g |
|--------|----------|-------------|-----|----------------------------|
| ARFS04 | 2.07 | 40 | 7.6 | 8.59 |
| ARFS14 | 2.094 | 40 | 8.5 | 8.33 |
| ARFS24 | 2.040 | 40 | 8.8 | 8.27 |
| ARFLO4 | 3.492 | 66 | 7.9 | 7.98 |
| ARFL14 | 3.304 | 66 | 7.9 | 8.03 |
| ARFL24 | 3.384 | 66 | - | 7.64 |

En los resultados se observa que la adsorción disminuye al aumentar la velocidad de agitación y al aumentar el tiempo de prueba; existe un ligero incremento del pH, particularmente en las pruebas de 24 horas. Aparentemente la presencia o ausencia de aire en los frascos produce un efecto en la adsorción de cadmio por el suelo.

Tal parece que con este tipo de agitación se pueden obtener resultados representativos de adsorción en períodos cortos de prueba, y que, por esta característica, al aumentar el tiempo de prueba se produce un efecto de desorción.

4.2.2 Agitación recíproca (AH) a 60 y 90 cpm

Los resultados para este tipo de prueba, utilizando frascos llenos (FL) y semilenos (FS) a diferentes tiempos de experimentación (4, 14 y 24 horas), se resumen en las tablas 4.4 y 4.5. La concentración inicial para estas pruebas fue de 470 mg/l de cadmio.

Tabla 4.4 Agitación recíprocante, 60 cpm

| CLAVE | SUELO, g | VOLUMEN, ml | pH | ADSORCIÓN, q_e , mg/g |
|--------|----------|-------------|-----|----------------------------|
| AHFS04 | 2.025 | 40 | 7.5 | 8.48 |
| AHFS14 | 2.016 | 40 | 8.2 | 9.12 |
| AHFS24 | 2.037 | 40 | 8.4 | 9.12 |
| AHFL04 | 3.436 | 66 | 7.4 | 4.56 |
| AHFL14 | 3.423 | 66 | 8.2 | 7.47 |
| AHFL24 | 3.428 | 66 | 8.5 | 8.37 |

Tabla 4.5 Agitación recíprocante, 90 cpm

| CLAVE | SUELO, g | VOLUMEN, ml | pH | ADSORCIÓN, q_e , mg/g |
|--------|----------|-------------|-----|----------------------------|
| AHFS04 | 2.119 | 40 | 8.3 | 8.74 |
| AHFS14 | 2.085 | 40 | 8.3 | 8.85 |
| AHFS24 | 2.090 | 40 | 8.4 | 8.78 |
| AHFL04 | 3.339 | 66 | 8.1 | 3.75 |
| AHFL14 | 3.371 | 66 | 8.1 | 8.06 |
| AHFL24 | 3.3435 | 66 | 8.2 | 8.25 |

Tomando como base el hecho de que el suelo fue homogeneizado y que no hay efecto de adsorción por esa causa en cada prueba, se puede decir que el tiempo de agitación experimentado y la presencia de aire en los frascos juegan un papel importante en la adsorción de cadmio. En las pruebas con frascos llenos la adsorción es menor por la deficiente transferencia del metal a la superficie del suelo, que aumenta conforme se incrementa el tiempo de la prueba. El efecto del pH no es notorio en estas pruebas por su poca variación.

Si el proceso de adsorción fuera exclusivamente por precipitación, el contacto no sería determinante porque la variación del pH sería suficiente para lograr la precipitación o insolubilidad del metal (Martínez *et al.*, 1996).

Al realizar una comparación gráfica de ambas agitaciones (figura 4.3), se observa que la velocidad de agitación influye poco en la adsorción, en cambio la ausencia de aire en los frascos y la duración de la prueba son factores que limitan el contacto del suelo con la solución y en consecuencia afectan la adsorción de cadmio.

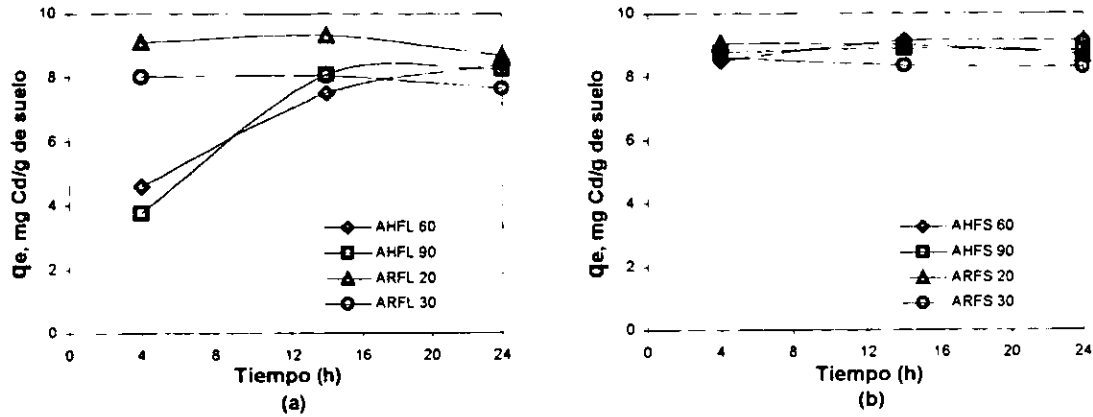


Figura 4.3 Resultados de las pruebas de adsorción en suelo sin tamizar: con agitación recíprocante (AH) y rotacional (AR) a) en frascos llenos y b) en frascos semillenos

Con el análisis estadístico aplicado, diseño factorial con dos réplicas, el cual se describe en el anexo A, se obtienen los siguientes resultados para este primer tipo de pruebas. En las pruebas con agitación rotacional la duración y la condición de los frascos (llenos y semillenos) no son parámetros experimentales significativos en la adsorción para un nivel de confianza de 99%; en cambio la velocidad de agitación es significativa por la posible desorción o contacto suelo-solución. En la agitación recíprocante las variables significativas son el tiempo y frascos llenos o semillenos; la velocidad para este tipo de agitación no es significativa para el mismo límite de confianza.

Con base en los resultados de las pruebas anteriores y la metodología descrita en el inciso 4.2, se decidió evaluar y comparar las isoterms de adsorción con suelo seco sin tamizar, seco tamizado y húmedo con el contenido natural de agua. Por tanto, dado que desde el punto de vista práctico (ver figuras 4.3 a y b) la velocidad de agitación no es un parámetro que altere significativamente los resultados de adsorción, se eligió que las pruebas con agitación rotacional y recíprocante se realizaran a 20 rpm y 60 cpm, respectivamente. En el caso del tiempo de prueba, se seleccionó experimentar con las condiciones extremas, es decir, 4 y 24 horas porque se observaron variaciones significativas.

4.3 Isotermas de adsorción con suelo seco sin tamizar

4.3.1 Agitación rotacional (AR) con frascos llenos y semillenos de 4 y 24 horas

Los resultados de estas pruebas están resumidos en las tablas 4.6 y 4.7. Las concentraciones iniciales fueron de 48, 94, 188, 281, 376 y 470 mg/l de cadmio. Se observa en dichas tablas que prácticamente no hay diferencia entre los resultados de las pruebas con frascos llenos y semillenos. Tal parece que la adsorción depende más del tipo de agitación que de la presencia o ausencia de aire en los frascos, sin embargo en frascos semillenos la presencia de aire tiene efecto en la variación del pH.

Tabla 4.6 Resultados de pruebas de 4 horas con frascos semillenos

| CLAVE | SUELO, g | pH | Ce, mg/L | qe, mg/Kg |
|--------|----------|-----|----------|-----------|
| ARFS04 | 2.069 | 9.7 | 1.27 | 904 |
| ARFS04 | 2.189 | 9.6 | 2.08 | 1681 |
| ARFS04 | 2.214 | 9.2 | 3.08 | 3358 |
| ARFS04 | 2.089 | 8.7 | 3.41 | 5323 |
| ARFS04 | 2.278 | 8.2 | 7.60 | 6487 |
| ARFS04 | 2.016 | 7.9 | 14.41 | 9039 |

Tabla 4.7 Resultados de pruebas de 4 horas con frascos llenos

| CLAVE | SUELO, g | pH | Ce, mg/l | qe, mg/kg |
|--------|----------|-----|----------|-----------|
| ARFL04 | 3.372 | 9.8 | 2.02 | 900 |
| ARFL04 | 3.428 | 9.5 | 2.70 | 1758 |
| ARFL04 | 3.322 | 9.7 | 3.69 | 3662 |
| ARFL04 | 3.328 | 9.4 | 5.13 | 5479 |
| ARFL04 | 3.186 | 9.4 | 11.28 | 7572 |
| ARFL04 | 3.397 | 8.8 | 16.60 | 8808 |

En la figura 4.4 se representan la isotermas de Freundlich para este tipo de pruebas, correspondiendo a los frascos semillenos una K_f de 995 l/kg con una r^2 de 0.86; en el caso de las pruebas con frascos llenos a la K_f le corresponde un valor de 693 l/kg con una r^2 de 0.85.

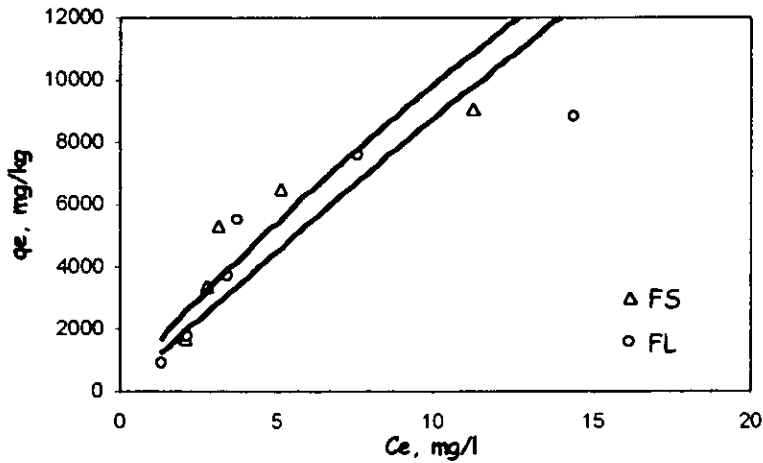


Figura 4.4 Isotermas de las pruebas de 4 horas con agitación rotacional en frascos llenos y semillenos

En las tablas 4.8 y 4.9 se muestran los resultados de las pruebas con agitación rotacional de 24 horas. Para estas pruebas las concentraciones iniciales fueron de 52, 105, 204, 313, 424 y 522 mg/l de cadmio.

Tabla 4.8 Resultados de pruebas de 24 horas con frascos semillenos

| CLAVE | SUELO, g | pH | Ce, mg/l | qe, mg/kg |
|--------|----------|------|----------|-----------|
| ARFS24 | 2.026 | 9.7 | 2.57 | 1009 |
| ARFS24 | 2.1346 | 9.6 | 3.81 | 1904 |
| ARFS24 | 2.0243 | 9.4 | 6.05 | 3919 |
| ARFS24 | 2.0484 | 9.2 | 6.51 | 5989 |
| ARFS24 | 2.0494 | 8.85 | 6.65 | 8161 |
| ARFS24 | 1.9999 | 8.45 | 7.70 | 10286 |

Tabla 4.9 Resultados de pruebas de 24 horas con frascos llenos

| CLAVE | SUELO, g | pH | Ce, mg/l | qe, mg/kg |
|--------|----------|------|----------|-----------|
| ARFL24 | 3.3414 | 9.65 | 2.99 | 939 |
| ARFL24 | 3.3012 | 9.5 | 4.30 | 2033 |
| ARFL24 | 3.3101 | 9.25 | 6.85 | 3939 |
| ARFL24 | 3.4238 | 9.0 | 9.65 | 5852 |
| ARFL24 | 3.3186 | 8.85 | 9.35 | 8262 |
| ARFL24 | 3.3151 | 8.45 | 9.70 | 10199 |

En estas pruebas se observa que hubo mayor adsorción de cadmio con respecto a las pruebas de 4 horas, sin embargo ocurre el mismo comportamiento que en esas pruebas porque no hay diferencia entre los resultados con frascos llenos y semillenos. Con respecto al comportamiento del pH, se observa que es comparable entre una prueba y otra, posiblemente porque a las 24 horas de prueba se ha logrado el equilibrio de los gases disueltos. Además, al comparar las representaciones gráficas de las isotermas, figuras 4.4 y 4.5, se observa que cambian las formas de las curvas (en las pruebas de 4 horas $1/n$ es menor que 1 y en las de 24 horas es mayor que 1). También se observa de los resultados de adsorción que en las primeras 4 horas de prueba se adsorbe el 80% de cadmio en el suelo.

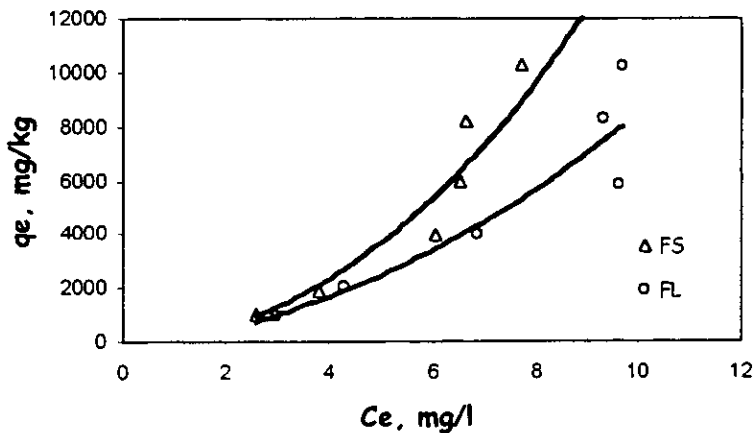


Figura 4.5 Isotermas de las pruebas de 24 horas con agitación rotacional en frascos llenos y semillenos

Los coeficientes de adsorción de estas pruebas son comparables; en el caso de los frascos semillenos la K_f tiene un valor de 128 l/kg con una r^2 de 0.95, y de 137 l/kg con una r^2 de 0.96 con frascos llenos.

4.3.2 Agitación recíproca (AH) con frascos llenos y semillenos de 4 y 24 horas

El siguiente grupo de resultados que se presentan en las tablas 4.10 y 4.11 corresponde a las pruebas de 4 horas. Las concentraciones iniciales para la prueba de la tabla 4.10 fueron de 52, 105, 204, 313, 424 y 522 mg/l de cadmio y para la prueba de la tabla 4.11 las concentraciones fueron de 43, 87, 172, 253, 337 y 437 mg/l de cadmio.

Tabla 4.10 Resultados de pruebas de 4 horas con frascos semillenos

| CLAVE | SUELO, g | pH | Ce, mg/l | qe, mg/kg |
|--------|----------|-----|----------|-----------|
| AHFS04 | 2.118 | 9.6 | 1.50 | 924 |
| AHFS04 | 2.020 | 9.4 | 2.84 | 1919 |
| AHFS04 | 2.0119 | 9.0 | 7.97 | 3621 |
| AHFS04 | 2.114 | 8.3 | 12.35 | 5394 |
| AHFS04 | 2.092 | 8.0 | 31.25 | 7060 |
| AHFS04 | 2.081 | 7.8 | 66.75 | 8251 |

Tabla 4.11 Resultados de pruebas de 4 horas con frascos llenos

| CLAVE | SUELO, g | pH | Ce, mg/l | qe, mg/kg |
|--------|----------|------|----------|-----------|
| AHFL04 | 3.320 | 8.8 | 14.30 | 529 |
| AHFL04 | 3.368 | 8.75 | 63.55 | 955 |
| AHFL04 | 3.390 | 8.4 | 139.00 | 1666 |
| AHFL04 | 3.321 | 8.5 | 167.70 | 2574 |
| AHFL04 | 3.365 | 8.3 | 265.70 | 5506 |
| AHFL04 | 3.329 | 7.4 | 244.40 | 6331 |

Se observa claramente que la adsorción es mayor en frascos semillenos, debido a que la presencia de aire mejora el contacto suelo-solución; sin embargo el tiempo de prueba es insuficiente para representar una isoterma de adsorción. En lo que respecta al pH, el comportamiento es parecido al que se reporta en las pruebas correspondientes para agitación rotacional. En la figura 4.6 se representan esos resultados, confirmándose con el valor del coeficiente de correlación que 4 horas son insuficientes para lograr niveles aceptables de adsorción.

En las pruebas con frascos semillenos la K_f corresponde a 1048 l/kg con una r^2 de 0.77. En el caso de frascos llenos K_f es igual a 45.1 l/kg con una r^2 de 0.86.

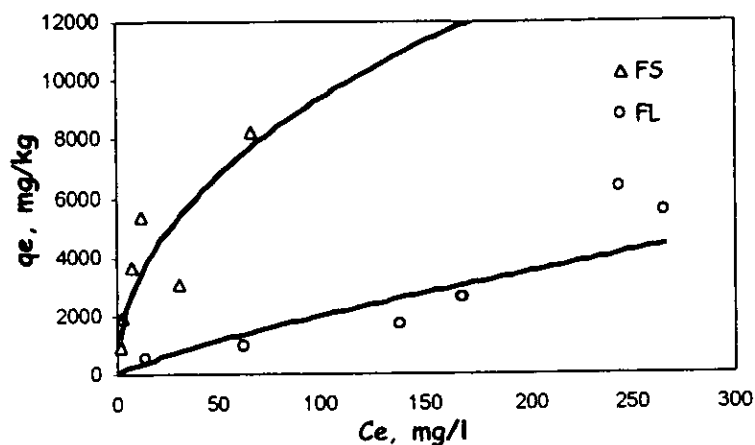


Figura 4.6 Isotermas de pruebas de 4 horas con agitación recíprocante en frascos llenos y semillenos

En las tablas 4.12 y 4.13 se resumen los resultados de las pruebas de 24 horas con agitación recíprocante. Las concentraciones iniciales fueron 52, 105, 204, 313, 424 y 522 mg/l de cadmio.

Se observa nuevamente que para este tipo de agitación la adsorción es mayor en frascos semillenos que en los llenos, lo que puede ser debido al poco contacto suelo-solución, que se manifiesta por la poca variación de pH en las pruebas con frascos llenos. A pesar de la presencia de aire en estas pruebas, el tiempo de prueba es insuficiente para comparar la adsorción con la de pruebas con agitación rotacional

Tabla 4.12 Resultados de pruebas de 24 horas con frascos semillenos

| CLAVE | SUELO, g | pH | Ce, mg/l | qe, mg/kg |
|--------|----------|------|----------|-----------|
| AHFS24 | 2.017 | 9.6 | 1.41 | 1019 |
| AHFS24 | 2.030 | 9.45 | 0.98 | 2058 |
| AHFS24 | 2.048 | 9.2 | 0.94 | 4083 |
| AHFS24 | 2.159 | 9.0 | 1.82 | 5768 |
| AHFS24 | 2.044 | 8.55 | 2.00 | 8273 |
| AHFS24 | 2.136 | 8.15 | 5.81 | 9663 |

Tabla 4.13 Resultados de pruebas de 24 horas con frascos llenos

| CLAVE | SUELO, g | pH | Ce, mg/l | qe, mg/kg |
|--------|----------|-----|----------|-----------|
| AHFL24 | 3.366 | 9.2 | 8.15 | 876 |
| AHFL24 | 3.339 | 8.8 | 22.55 | 1638 |
| AHFL24 | 4.435 | 8.2 | 74.50 | 2603 |
| AHFL24 | 3.349 | 8.2 | 56.20 | 5064 |
| AHFL24 | 3.416 | 8.0 | 46.50 | 7309 |
| AHFL24 | 3.348 | 7.8 | 73.30 | 8846 |

Se observa nuevamente que para este tipo de agitación la adsorción es mayor en frascos semillenos que en los llenos, lo cual puede deberse a la poca transferencia de cadmio al suelo y al efecto de los gases disueltos en el pH al estar en equilibrio en la solución. A pesar de la presencia de aire en estas pruebas, el tiempo de prueba es insuficiente para comparar la adsorción con la de pruebas con agitación rotacional. En la figura 4.7 se representan los resultados obtenidos de dichas pruebas. El coeficiente de adsorción de las pruebas con frascos semillenos, K_f , es de 2517 l/kg con una r^2 de 0.4, y de 142.6 l/kg con una r^2 de 0.7 en el caso de frascos llenos. La dispersión de los resultados se puede atribuir a la variación significativa de la concentración de equilibrio, C_e , al aumentar el gradiente de concentración de la prueba.

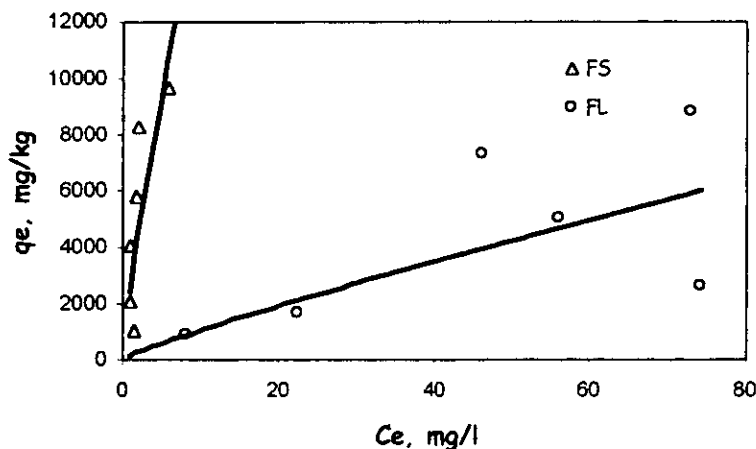


Figura 4.7 Isothermas de las pruebas de 24 horas con agitación recíprocante en frascos semillenos y llenos

4.4 Isotermas de adsorción con suelo seco tamizado

El siguiente grupo de pruebas se realizó con suelo cuyo tamaño de partículas fue menor de 2 mm de diámetro, con objeto de evaluar el efecto del aumento del área superficial con respecto a las otras pruebas.

4.4.1 Agitación rotacional de 4 y 24 horas con frascos llenos y semillenos

En las tablas 4.14 y 4.15 se muestran los resultados de estas pruebas, en estas las concentraciones iniciales fueron de 52, 105, 204, 313, 424 y 522 mg/l de cadmio. Se observa que la adsorción y el pH son muy parecidos al comparar cada una de las pruebas. También se observa que el aumento del área superficial mejora la adsorción de cadmio por el suelo.

En estas pruebas, a pesar de ser de 4 horas, cambia la tendencia ($1/n > 1$) de la isoterma como en el caso de agitación rotacional de 24 horas con suelo no tamizado.

Tabla 4.14 Resultados de pruebas de 4 horas con frascos semillenos

| CLAVE | SUELO, g | pH | Ce, mg/l | qe, mg/kg |
|--------|----------|------|----------|-----------|
| ARFS04 | 2.0157 | 9.75 | 0.69 | 1034 |
| ARFS04 | 2.0372 | 9.6 | 1.11 | 2048 |
| ARFS04 | 2.0362 | 9.35 | 1.88 | 3978 |
| ARFS04 | 2.1317 | 9.0 | 2.62 | 5828 |
| ARFS04 | 2.0288 | 8.6 | 2.66 | 8323 |
| ARFS04 | 2.189 | 8.3 | 4.17 | 9462 |

Tabla 4.15 Resultados de pruebas de 4 horas con frascos llenos

| CLAVE | SUELO, g | pH | Ce, mg/l | qe, mg/kg |
|--------|----------|------|----------|-----------|
| ARFL04 | 3.3333 | 9.7 | 0.71 | 1031 |
| ARFL04 | 3.3098 | 9.6 | 1.26 | 2077 |
| ARFL04 | 3.3351 | 9.3 | 1.40 | 4017 |
| ARFL04 | 3.3189 | 8.9 | 1.7 | 6193 |
| ARFL04 | 3.3206 | 8.45 | 2.39 | 8396 |
| ARFL04 | 3.249 | 8.05 | 4.64 | 10510 |

En la figura 4.8 se muestran las isothermas para este tipo de pruebas; en las pruebas con frascos semillenos la K_f es de 1767 l/kg con una r^2 de 0.97, en cambio en el caso de frascos llenos corresponde a 2037 l/kg con una r^2 de 0.87.

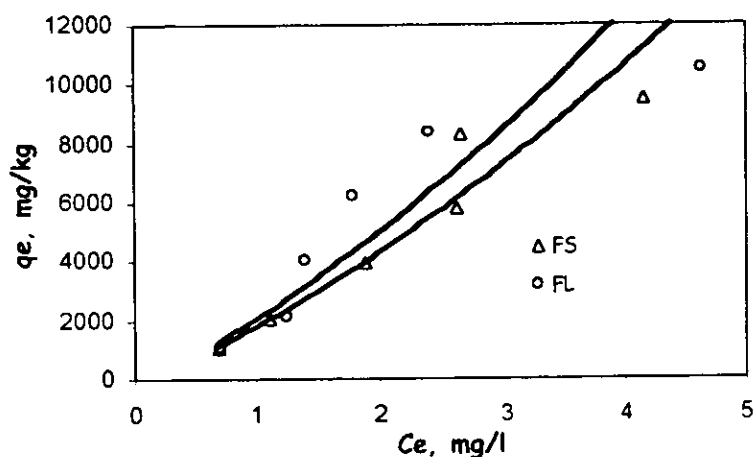


Figura 4.8 Isothermas de las pruebas de 4 horas con agitación rotacional en frascos semillenos y llenos

En las tablas 4.16 y 4.17 se resumen los resultados de las pruebas 24 horas, se observa que los datos obtenidos de adsorción para frascos llenos y semillenos es muy similar, alta adsorción debido al tipo de agitación, pero obteniéndose curvas consideradas como no deseables. La variación de pH es poco significativa entre las pruebas. Las concentraciones iniciales para estas pruebas fueron de 52, 105, 204, 313, 424 y 522 mg/l de cadmio.

Tabla 4.16 Resultados de pruebas de 24 horas con frascos semillenos

| CLAVE | SUELO, g | pH | C_e , mg/l | q_e , mg/kg |
|--------|----------|------|--------------|---------------|
| ARFS24 | 2.0082 | 9.7 | 2.07 | 1010 |
| ARFS24 | 2.0128 | 9.6 | 2.77 | 2040 |
| ARFS24 | 2.0108 | 9.4 | 6.07 | 3945 |
| ARFS24 | 2.0053 | 9.2 | 7.00 | 6108 |
| ARFS24 | 2.0184 | 8.85 | 8.14 | 8257 |
| ARFS24 | 2.0357 | 8.45 | 8.61 | 10088 |

Tabla 4.17 Resultados de pruebas de 24 horas con frascos llenos

| CLAVE | SUELO, g | pH | Ce, mg/l | qe, mg/kg |
|--------|----------|------|----------|-----------|
| ARFL24 | 3.3048 | 9.8 | 1.93 | 1016 |
| ARFL24 | 3.3305 | 9.75 | 2.98 | 2030 |
| ARFL24 | 3.3361 | 9.65 | 4.35 | 3958 |
| ARFL24 | 3.3638 | 9.35 | 5.25 | 6042 |
| ARFL24 | 3.3238 | 9.10 | 6.05 | 8315 |
| ARFL24 | 3.3199 | 8.75 | 6.70 | 10244 |

En la figura 4.9 se muestran las isoterms para estas pruebas, donde el coeficiente de adsorción K_f para frascos semillenos es de 385.6 l/kg con una r^2 de 0.96, y en el caso de frascos llenos la K_f es de 277 l/kg con una r^2 de 0.99.

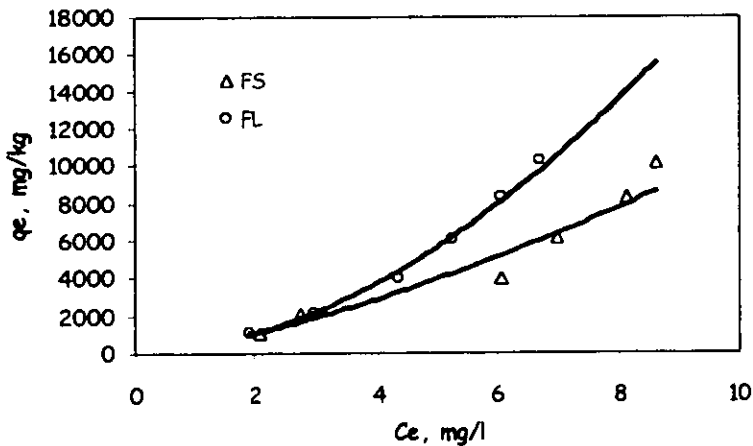


Figura 4.9 Isothermas de las pruebas de 24 horas con agitación rotacional en frascos llenos y semillenos

4.4.2 Agitación recíprocante de 4 y 24 horas con frascos llenos y semillenos

Los resultados de las pruebas de 4 horas se resumen en las tablas 4.18 y 4.19, se observa en frascos semillenos una mejor adsorción que en frascos llenos. Definitivamente 4 horas de prueba son insuficientes para lograr niveles aceptables de adsorción con este tipo de agitación. El comportamiento del pH es semejante al observado en las pruebas con suelo sin tamizar. Los resultados de

las pruebas con frascos llenos se correlacionan mejor ($r^2 = 0.99$) con la isoterma de Freundlich a pesar de obtenerse menor adsorción. En estas pruebas las concentraciones utilizadas fueron de 43, 87, 172, 253, 357 y 437 mg/l de cadmio.

Tabla 4.18 Resultados de pruebas de 4 horas con frascos semillenos

| CLAVE | SUELO, g | pH | Ce, mg/l | qe, mg/kg |
|--------|----------|-----|----------|-----------|
| AHFS04 | 2.0084 | 9.6 | 0.36 | 859 |
| AHFS04 | 2.0014 | 9.5 | 0.86 | 1732 |
| AHFS04 | 2.0025 | 9.0 | 1.59 | 3404 |
| AHFS04 | 2.0008 | 8.6 | 3.50 | 5006 |
| AHFS04 | 2.0083 | 8.2 | 7.44 | 6480 |
| AHFS04 | 2.0017 | 7.4 | 31.05 | 8103 |

Tabla 4.19 Resultados de pruebas de 4 horas con frascos llenos

| CLAVE | SUELO, g | pH | Ce, mg/l | qe, mg/kg |
|--------|----------|-----|----------|-----------|
| AHFL04 | 3.3025 | 9.5 | 5.01 | 769 |
| AHFL04 | 3.301 | 9.2 | 18.77 | 1380 |
| AHFL04 | 3.3062 | 8.5 | 58.25 | 2271 |
| AHFL04 | 3.3035 | 8.0 | 88.05 | 3311 |
| AHFL04 | 3.3035 | 7.6 | 131.70 | 4114 |
| AHFL04 | 3.0248 | 7.4 | 199.30 | 5186 |

En la figura 4.10 se muestran las isotermas obtenidas para estas pruebas, correspondiendo a frascos semillenos una K_f de 1999 l/kg con una r^2 de 0.88 y a frascos llenos una K_f de 312 l/kg con una r^2 de 0.99.

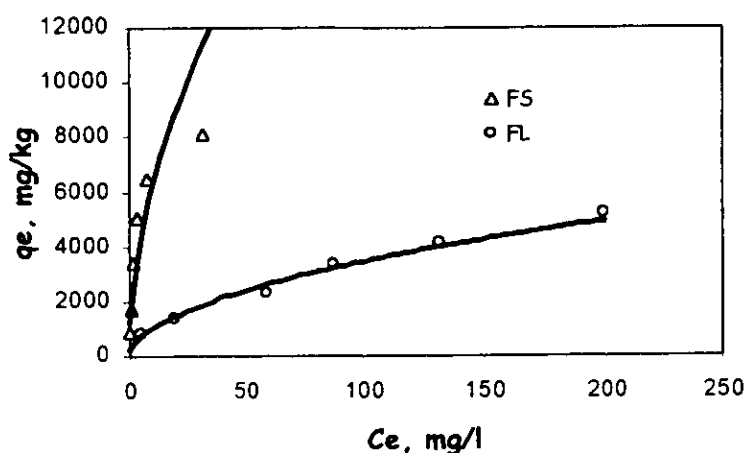


Figura 4.10 Isotermas de pruebas de 4 horas con agitación recíprocante en frascos llenos y semillenos

En las tablas 4.20 y 4.21 se presentan los resultados de las pruebas de 24 horas. En los frascos semillenos se observa mayor adsorción, debida, posiblemente, a la mejor transferencia de cadmio de la solución al suelo y a la precipitación de cadmio por el equilibrio con los carbonatos presentes por la aireación. El comportamiento del pH es semejante al de las pruebas correspondientes de 24 horas. El tiempo de prueba favorece notablemente la adsorción de cadmio, sin embargo, en frascos semillenos es todavía insuficiente para que se logren los niveles obtenidos en agitación rotacional con la misma duración. Las concentraciones utilizadas en estas dos pruebas fueron de 52, 105, 204, 313, 424 y 522 mg/l de cadmio.

Tabla 4.20 Resultados de pruebas de 24 horas en frascos semillenos

| CLAVE | SUELO, g | pH | Ce, mg/l | qe, mg/kg |
|--------|----------|------|----------|-----------|
| AHFS24 | 2.0056 | 9.65 | 0.47 | 1044 |
| AHFS24 | 2.0186 | 9.6 | 0.60 | 2077 |
| AHFS24 | 2.0101 | 9.3 | 1.41 | 4039 |
| AHFS24 | 2.0131 | 8.9 | 2.14 | 6180 |
| AHFS24 | 2.0083 | 8.7 | 1.84 | 8424 |
| AHFS24 | 2.0096 | 8.2 | 5.11 | 10288 |

Tabla 4.21 Resultados de pruebas de 24 horas con frascos llenos

| CLAVE | SUELO, g | pH | Ce, mg/l | qe, mg/kg |
|--------|----------|-----|----------|-----------|
| AHFL24 | 3.3085 | 9.6 | 0.71 | 1039 |
| AHFL24 | 3.3029 | 9.4 | 2.19 | 2062 |
| AHFL24 | 3.3083 | 9.0 | 1.29 | 4052 |
| AHFL24 | 3.3052 | 8.8 | 22.15 | 5812 |
| AHFL24 | 3.3087 | 8.4 | 13.65 | 8201 |
| AHFL24 | 3.3009 | 8.3 | 23.65 | 9964 |

En la figura 4.11 se muestran las isotermas de las pruebas con frascos semilenos y llenos, correspondiéndole a cada una un coeficiente y una correlación de 2932 l/kg y r^2 de 0.89 y de 1831 l/kg y r^2 de 0.76, respectivamente. Tal parece que por el tipo de agitación y la variación del gradiente de concentración, la transferencia de cadmio al suelo no es uniforme entre una prueba y otra, ocasionando que los resultados no se ajusten a una isoterma de adsorción como en otros casos. El mismo comportamiento se presenta en las pruebas con suelo sin tamizar.

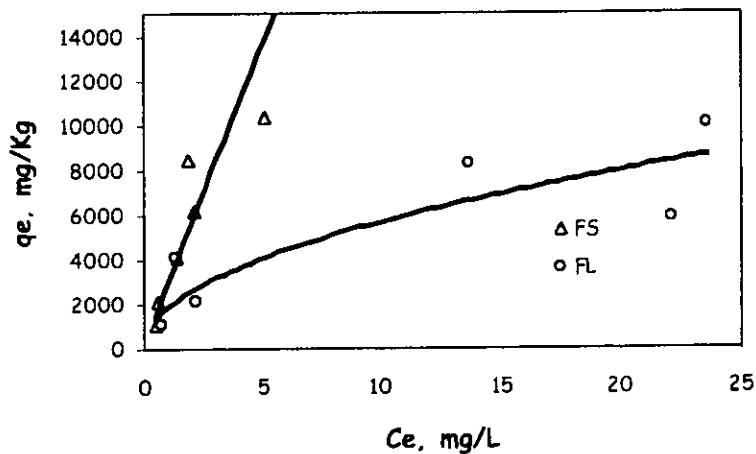


Figura 4.11 Isotermas de pruebas de 24 horas con agitación recíproca en frascos semilenos y llenos

4.5 Isotermas de adsorción con suelo húmedo

El siguiente grupo de pruebas se realiza bajo las condiciones normales de humedad en que se encuentra el suelo y se compara el comportamiento con respecto a suelo seco sin tamizar y tamizado.

4.5.1 Agitación rotacional de 4 y 24 horas en frascos llenos y semilenos

En las tablas 4.22 y 4.23 se presentan los resultados de la agitación rotacional para las pruebas de 4 horas. Las concentraciones para estas pruebas fueron de 71, 117, 256, 365, 462 y 639 mg/l de cadmio.

Tabla 4.22 Resultados de pruebas de 4 horas con frascos semilenos

| CLAVE | SUELO, g | PH | Ce, mg/l | qe, mg/kg |
|--------|----------|------|----------|-----------|
| ARFS04 | 2.1972 | 8.85 | 55.55 | 186 |
| ARFS04 | 2.2488 | 8.85 | 74.45 | 612 |
| ARFS04 | 2.2525 | 8.4 | 152.80 | 1543 |
| ARFS04 | 2.3195 | 8.1 | 219.80 | 2090 |
| ARFS04 | 2.3318 | 7.65 | 257.20 | 3020 |
| ARFS04 | 2.3572 | 7.2 | 315.60 | 4883 |

Tabla 4.23 Resultados de pruebas de 4 horas con frascos llenos

| CLAVE | SUELO, g | PH | Ce, mg/l | qe, mg/kg |
|--------|----------|------|----------|-----------|
| ARFL04 | 3.6727 | 8.0 | 35.90 | 517 |
| ARFL04 | 3.6510 | 7.95 | 57.80 | 895 |
| ARFL04 | 3.6189 | 7.5 | 111.50 | 2198 |
| ARFL04 | 3.6443 | 7.25 | 147.00 | 3370 |
| ARFL04 | 3.5377 | 7.15 | 148.80 | 5154 |
| ARFL04 | 3.6576 | 7.0 | 249.00 | 6232 |

Se observa que la adsorción en frascos llenos es mayor que en frascos semilenos a pesar de que el pH de estas últimas pruebas es ligeramente mayor, lo cual debería favorecer la adsorción por la precipitación de cadmio. Al comparar las pruebas con frascos llenos y semilenos con las pruebas con suelo seco, se observa que la mayor adsorción en estas últimas como consecuencia de que los espacios de intercambio o de adsorción ocupados por el agua no permiten fácilmente la

adsorción del metal. La presencia de agua en el suelo dificulta la transferencia de iones de la solución al suelo y viceversa, por lo que el pH de la solución final de cada prueba no alcanza el equilibrio por la capacidad de amortiguamiento del suelo. La presencia de aire durante las pruebas, por efecto de solubilidad, dificulta también la adsorción de cadmio por el suelo.

En la figura 4.12 se representan los resultados de las isotermas, correspondiendo a las pruebas con frascos semilenos un coeficiente de adsorción, K_f , de 0.33 l/kg con una r^2 de 0.96; en el caso de frascos llenos la K_f es de 3.66 l/kg con una r^2 de 0.97. Se observa que en ambos casos la forma de la curva corresponde a un valor de $1/n > 1$ de la ecuación de Freundlich.

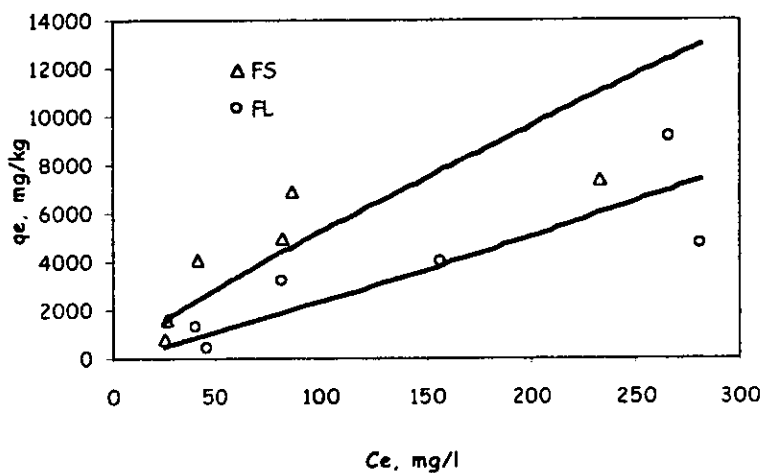


Figura 4.12 Isothermas de pruebas de 4 horas, con agitación rotacional en frascos llenos y semilenos

En las tablas 4.24 y 4.25 se presentan los resultados de las pruebas de 24 horas. Se observa, a pesar de que el pH de cada prueba es parecido, que la adsorción en frascos llenos es mucho mayor que en frascos semilenos. Tal parece que en estas pruebas las de 4 y 24 horas, la presencia de aire, inhibe la adsorción, porque posiblemente los gases disueltos compiten con los sitios activos de adsorción de cadmio por el suelo.

Al comparar estos resultados con los correspondientes de suelo seco, se observa que la adsorción en frascos semilenos y llenos es menor como consecuencia de

que en el suelo húmedo los sitios activos y los espacios huecos están ocupados por los iones y por el agua. Para la prueba de la tabla 4.24 las concentraciones utilizadas fueron de 71, 117, 256, 365, 462 y 639 mg/l de cadmio y para la prueba de tabla 4.25 las concentraciones iniciales fueron de 73, 121, 272, 395, 598 y 827 mg/l de cadmio.

Tabla 4.24 Resultados de pruebas de 24 horas con frascos semillenos

| CLAVE | SUELO, g | pH | Ce, mg/l | qe, mg/kg |
|--------|----------|------|----------|-----------|
| ARFS24 | 2.2428 | 8.9 | 52.6 | 239 |
| ARFS24 | 2.2223 | 8.85 | 66.20 | 786 |
| ARFS24 | 2.1336 | 8.6 | 169.20 | 1306 |
| ARFS24 | 2.2543 | 8.4 | 191.80 | 2713 |
| ARFS24 | 2.2393 | 8.05 | 270.60 | 2900 |
| ARFS24 | 2.3193 | 7.65 | 368.00 | 3968 |

Tabla 4.25 Resultados de pruebas de 24 horas con frascos llenos

| CLAVE | SUELO, g | pH | Ce, mg/l | qe, mg/kg |
|--------|----------|------|----------|-----------|
| ARFL24 | 3.6566 | 8.95 | 10.97 | 1030 |
| ARFL24 | 3.6017 | 8.9 | 14.70 | 1793 |
| ARFL24 | 3.6496 | 8.65 | 38.90 | 3898 |
| ARFL24 | 3.6179 | 8.4 | 26.72 | 6138 |
| ARFL24 | 3.5419 | 7.7 | 154.80 | 7439 |
| ARFL24 | 3.6014 | 7.05 | 221.00 | 10189 |

En la figura 4.13 se muestran las isotermas de esas pruebas, evaluándose para frascos semillenos una K_f de 2.27 l/kg con una r^2 de 0.89; en cambio la K_f para frascos llenos de 353.91 l/kg con una r^2 de 0.79.

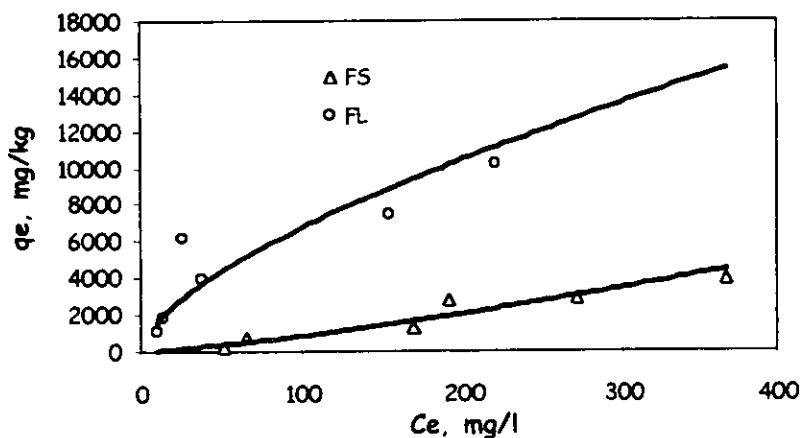


Figura 4.13 Isotermas de pruebas de 24 horas con agitación rotacional en frascos llenos y semillenos

4.5.2 Agitación recíprocante de 4 y 24 horas con frascos llenos y semillenos

En las tablas 4.26 y 4.27 se presentan los resultados de las pruebas de 4 horas con frascos semillenos. Las concentraciones utilizadas en estas pruebas fueron de 71, 117, 256, 365, 462 y 639 mg/l de cadmio. En dichos resultados se puede observar que al igual que en las pruebas con suelo seco 4 horas son insuficientes para lograr la adsorción de cadmio por el suelo, sin embargo, los resultados que mejor se ajustan a la isoterma de Freundlich son los de agitación con frasco llenos. Al comparar dichos resultados con los correspondientes de suelo seco, se observa que la adsorción es menor como consecuencia del agua y iones contenidos en el suelo húmedo. El comportamiento del pH es similar al de las pruebas con agitación rotacional por efecto de la humedad del suelo. Se observa que la adsorción en frascos semillenos es relativamente mayor como consecuencia particular de la variación del pH entre una y otra prueba.

Tabla 4.26 Resultados de pruebas de 4 horas con frascos semillenos

| CLAVE | SUELO, g | pH | Ce, mg/l | qe, mg/kg |
|--------|----------|------|----------|-----------|
| AHFS04 | 2.3589 | 8.8 | 29.37 | 661 |
| AHFS04 | 2.1724 | 8.7 | 32.70 | 1489 |
| AHFS04 | 2.1964 | 8.4 | 75.50 | 3148 |
| AHFS04 | 2.3086 | 7.8 | 73.40 | 4922 |
| AHFS04 | 2.2876 | 7.45 | 147.40 | 5222 |
| AHFS04 | 2.2701 | 7.05 | 251.00 | 6358 |

Tabla 4.27 Resultados de pruebas de 4 horas con frascos llenos

| CLAVE | SUELO, g | pH | Ce, mg/l | qe, mg/kg |
|--------|----------|------|----------|-----------|
| AHFL04 | 3.7173 | 7.45 | 34.50 | 563 |
| AHFL04 | 3.6318 | 7.35 | 51.65 | 1030 |
| AHFL04 | 3.5966 | 7.15 | 117.10 | 2112 |
| AHFL04 | 3.5994 | 7.1 | 154.90 | 3365 |
| AHFL04 | 3.6791 | 7.0 | 211.60 | 3850 |
| AHFL04 | 3.6054 | 6.95 | 275.00 | 5754 |

En el caso de la prueba con frascos semillenos, el coeficiente de adsorción corresponde a una K_f de 47.79 l/kg con una r^2 de 0.80; en el caso de frascos llenos la K_f es de 13.524 l/kg con r^2 de 0.99. En la figura 4.14 se presentan las isotermas.

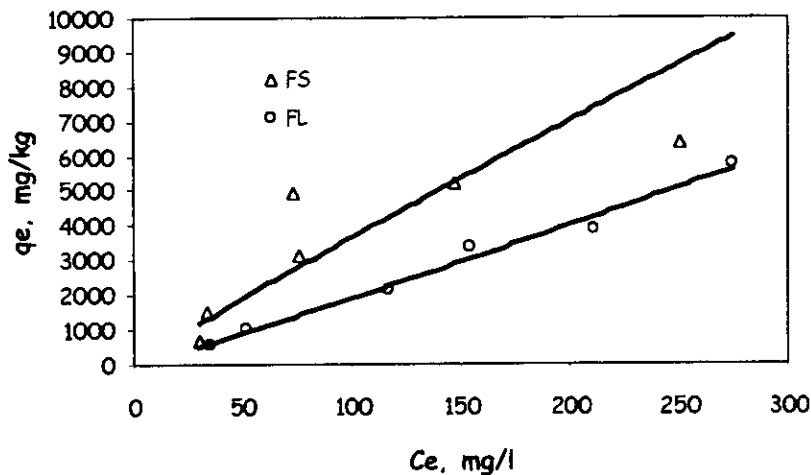


Figura 4.14 Isotermas de pruebas de 4 horas con agitación recíprocante en frascos llenos y semillenos

En las tablas 4.28 y 4.29 se presentan los resultados de adsorción de las pruebas de 24 horas. A pesar de la duración de la prueba, realmente es poca la diferencia de adsorción con respecto a las pruebas de 4 horas. Al igual que en otras pruebas realizadas en condiciones semejantes, la presencia de aire en los frascos favorece que se amortigüe el pH de la solución y aumente poco la adsorción de cadmio. Se requiere mayor duración de estas pruebas para poder comparar resultados con las de suelo seco y agitación rotacional. Para la prueba de la tabla 4.28 las

concentraciones utilizadas fueron de 71, 117, 256, 365, 462 y 639 mg/l de cadmio y para la prueba de tabla 4.29 las concentraciones iniciales fueron de 73, 121, 272, 395, 598 y 827 mg/l de cadmio.

Tabla 4.28 Resultados de pruebas de 24 horas con frascos semillenos

| CLAVE | SUELO, g | PH | Ce, mg/l | qe, mg/kg |
|--------|----------|------|----------|-----------|
| AHFS24 | 2.1880 | 8.78 | 25.27 | 800 |
| AHFS24 | 2.1923 | 8.7 | 26.17 | 1606 |
| AHFS24 | 2.0855 | 8.5 | 40.80 | 4056 |
| AHFS24 | 2.2209 | 8.2 | 82.50 | 4940 |
| AHFS24 | 2.1149 | 7.8 | 87.60 | 6919 |
| AHFS24 | 2.0766 | 7.3 | 233.40 | 7369 |

Tabla 4.29 Resultados de pruebas de 24 horas con frascos llenos

| CLAVE | SUELO, g | pH | Ce, mg/l | qe, mg/kg |
|--------|----------|------|----------|-----------|
| AHFL24 | 3.4828 | 8.65 | 45.80 | 417 |
| AHFL24 | 3.7131 | 8.6 | 39.90 | 1283 |
| AHFL24 | 3.4895 | 7.85 | 82.25 | 3208 |
| AHFL24 | 3.5177 | 7.65 | 156.10 | 4028 |
| AHFL24 | 3.7354 | 6.85 | 280.80 | 4726 |
| AHFL24 | 3.6629 | 6.4 | 265.80 | 9136 |

En la figura 4.15 se presentan las isotermas para estas pruebas.

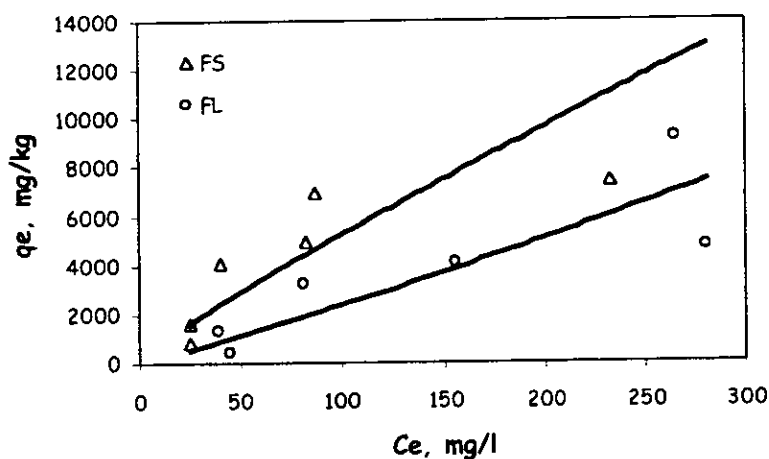


Figura 4.15 Isothermas de pruebas de 24 horas con agitación recíprocante en frascos llenos y semillenos

En estas pruebas, por el mismo tipo de agitación y duración, los coeficientes de correlación para evaluar las isothermas son bajos, sin embargo se muestran los resultados para conocer los valores de los coeficientes de adsorción. En las pruebas con frascos semilenos el coeficiente de adsorción, K_f , corresponde a 89.48 l/kg con una r^2 de 0.73, y en el caso de frascos llenos la K_f tiene un valor de 13.72 l/kg con una r^2 igual a 0.76. La dispersión de los resultados se atribuye a la deficiente transferencia del metal en solución al suelo, por la humedad, por el tipo de agitación y por el tiempo insuficiente para lograrlo.

4.6 Resumen de resultados de las isothermas de adsorción

En la tabla 4.30 se presentan los coeficientes de adsorción y las correlaciones de las isothermas de Freundlich de las pruebas con suelo seco, seco tamizado y húmedo, con el propósito de hacer un análisis global de esos resultados.

En dicha tabla se observa que existe gran variabilidad del coeficiente de adsorción entre una prueba y otra como consecuencia de la característica exponencial de la expresión del modelo de adsorción de Freundlich y al error experimental; siendo en general mayor el coeficiente en el caso de suelo tamizado que sin tamizar y húmedo para las condiciones de pruebas del estudio.

En las pruebas con agitación recíproca, a pesar de observarse en algunas coeficientes de correlación de las isothermas próximos a 1, la duración de las pruebas no fue suficiente para lograr los niveles de adsorción de las pruebas mediante agitación rotacional. En dichas pruebas, las de agitación recíproca, se observa que la intensidad de la adsorción, $1/n$, es menor que la unidad.

En las pruebas de agitación rotacional la intensidad de adsorción en general, $1/n$, es mayor que la unidad, lo que significa que el tipo de agitación influye directamente en el comportamiento de la isoterma de adsorción. Tal parece que en agitación recíproca, por las características de movimiento en flujo laminar, la adsorción de cadmio ocurre principalmente en el área superficial expuesta del suelo a la solución con el comportamiento de monocapa, ver anexo B. En cambio, en la agitación rotacional, por las características turbulentas de agitación, la adsorción se lleva a cabo irregularmente en toda el área superficial expuesta del suelo como un comportamiento de capas múltiples, ver anexo B.

Debido al efecto que ocasiona en la adsorción el secado y tamizado del suelo, el tipo de agitación y la duración de la prueba, tal parece que, desde un punto de vista estricto de evaluación de las isothermas, la mejor opción es experimentar con el suelo tal como se encuentra naturalmente, en condiciones de agitación recíproca y frascos llenos para evitar efectos por turbulencia e interferencias de los gases disueltos, respectivamente, con mayores tiempos de prueba para garantizar la adsorción en el equilibrio.

Tabla 4.30 Coeficientes de adsorción

| PRUEBA | SUELO SIN TAMIZAR | | | SUELO TAMIZADO | | | SUELO HÚMEDO | | |
|--------|-------------------|------|----------------|----------------|------|----------------|----------------|------|----------------|
| | K _f | 1/n | r ² | K _f | 1/n | r ² | K _f | 1/n | r ² |
| ARFS04 | 995.3 | 0.92 | 0.86 | 1767 | 1.29 | 0.97 | 0.33 | 1.65 | 0.96 |
| ARFL04 | 692.7 | 0.99 | 0.85 | 2036 | 1.30 | 0.87 | 3.66 | 1.38 | 0.96 |
| ARFS24 | 127.5 | 2.08 | 0.95 | 385.6 | 1.44 | 0.96 | 2.27 | 1.28 | 0.89 |
| ARFL24 | 136.9 | 1.79 | 0.96 | 276.8 | 1.87 | 0.99 | 359.3 | 0.63 | 0.79 |
| AHFS04 | 1048.2 | 0.47 | 0.77 | 1999.6 | 0.51 | 0.88 | 47.78 | 0.94 | 0.79 |
| AHFL04 | 45.1 | 0.82 | 0.86 | 312.3 | 0.52 | 0.99 | 13.52 | 1.07 | 0.99 |
| AHFS24 | 2517 | 0.82 | 0.4 | 2932 | 0.95 | 0.87 | 89.48 | 0.88 | 0.73 |
| AHFL24 | 142.6 | 0.87 | 0.68 | 1831 | 0.49 | 0.76 | 13.72 | 1.11 | 0.76 |

CONCLUSIONES Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

La prueba de adsorción en proceso intermitente es el método generalmente utilizado para evaluar la isoterma de adsorción (capacidad de adsorción) de un elemento o compuesto (adsorbato) disuelto en fase acuosa en una fase sólida (adsorbente). Dicha metodología se aplica para describir la adsorción de metales pesados en suelo, sin embargo, por la heterogeneidad y características complejas de la matriz de éste, los resultados pueden ser muy variables si no se tiene especial cuidado en la preparación y manejo del suelo.

Del análisis de la información bibliográfica, no existe una metodología experimental en la evaluación de las isotermas de adsorción de metales en suelo que permita la evaluación consistente de resultados; cada autor describe sus condiciones experimentales (agitación, duración, etc.) para los resultados que han obtenido. En el tratamiento del suelo, a pesar de ser una matriz compleja, se sigue el procedimiento aplicado a adsorbentes como carbón activado.

De acuerdo con el diseño factorial de dos factores, las variables que resultan significativas en la adsorción de cadmio por el suelo seco no tamizado, para un nivel de confianza de 99 %, son: el tipo de agitación (rotacional y reciprocante), la presencia y ausencia de aire en los frascos y la duración de la prueba. La velocidad de agitación es también significativa en las pruebas de agitación rotacional, en cambio en agitación reciprocante, por el tipo de agitación, no es una variable que afecte significativamente la adsorción de cadmio.

Los mayores niveles de adsorción de cadmio por el suelo se obtienen con agitación rotacional, los cuales varían entre 8.4 y 10.5 mg de cadmio por gramo de suelo para una concentración inicial de 500 mg/l. Dicha capacidad de adsorción se atribuye a la CIC (0.70 meq/g), al contenido de materia orgánica (9.7%), a los carbonatos (14.5 %) y a los óxidos de hierro presentes (15 mg como Fe/g) en el suelo.

El secado y tamizado del suelo juega un papel muy importante en la adsorción de cadmio. Al secar el suelo se modifican los sitios activos de adsorción (deshidratación y acumulación superficial de los iones en solución) y se aglomeran las partículas por efecto de las cargas electrostáticas, disminuyendo el área superficial. Al tamizar el suelo, además de manifestarse las características del secado, aumenta el área superficial y en consecuencia la adsorción; además de que al no haber agua de saturación sobre la superficie y entre los espacios huecos (poros) la adsorción ocurre con mayor rapidez.

La presencia de aire en los frascos facilita la transferencia de cadmio a la superficie externa e interna del suelo, particularmente en agitación recíproca. La disolución de gases en el agua puede ocasionar cambios en la adsorción y competencia por los sitios activos.

La agitación rotacional es más efectiva que la recíproca por los niveles de adsorción de cadmio en suelo y la correlación de la isoterma de Freundlich, particularmente en lapsos cortos de tiempo; sin embargo, por las características turbulentas de agitación, es posible que el roce entre partículas incremente el área superficial y por tanto la adsorción. Además, por el tipo de agitación, se pueden generar cargas electrostáticas que expliquen por qué en esas pruebas generalmente $1/n > 1$, como si la adsorción ocurriera de manera irregular en multicapas, o por efecto de precipitación.

En la agitación recíproca, por las características de flujo laminar, la transferencia de iones de la solución a la superficie y entre los poros del suelo es muy lenta comparada con la agitación rotacional, especialmente cuando los frascos están llenos, por lo que se requiere mayor duración de las pruebas para lograr niveles comparables de adsorción.

La duración de las pruebas es un factor que depende del tipo de agitación y de la presencia o ausencia de aire. La agitación rotacional de 24 horas es suficiente para evaluar la isoterma de adsorción, sin embargo en agitación recíproca ese tiempo es insuficiente, máxime si la prueba se hace con frascos llenos y con suelo húmedo como se encuentra naturalmente.

Tomando como referencia la adsorción de cadmio en pruebas de 24 horas con agitación rotacional, la adsorción de cadmio por el suelo es un proceso

relativamente rápido. Aproximadamente el 80 % del cadmio que se adsorbe se logra en las primeras 4 horas de prueba, exceptuando las pruebas de agitación recíproca con frascos llenos y las realizadas con suelo húmedo por las propias condiciones de prueba (efecto de la falta de aire en los frascos y la humedad del suelo).

La adsorción de cadmio en el suelo se ajusta a las isothermas de Freundlich y Langmuir, sin embargo en algunas pruebas la correlación es mejor para la isoterma de Freundlich y en otras es mejor para la isoterma de Langmuir, ver anexo C.

La capacidad amortiguadora del suelo depende de las propias características de éste y de factores experimentales tales como el tipo de agitación, la presencia o ausencia de aire en los frascos, la humedad del suelo y del tiempo de prueba. Por ejemplo, la presencia de aire en los frascos permite una mayor capacidad de amortiguamiento del suelo en agitación recíproca, condición que no es relevante en agitación rotacional. En las pruebas con suelo seco la capacidad de amortiguamiento del pH es mayor que en suelo húmedo por el contenido de agua y iones disueltos que limitan la transferencia de una fase a otra.

Existe gran variabilidad del coeficiente de adsorción, K_f , entre una prueba y otra (0.33 a 2932 l/Kg) como consecuencia de las condiciones experimentales, la característica exponencial de la isoterma de Freundlich y del propio error experimental. Al comparar los coeficientes de las mismas condiciones de prueba, la capacidad de adsorción es mayor en suelo tamizado que en suelo seco, y esta a su vez mayor que en suelo húmedo.

En resumen, dada la variabilidad de las isothermas de adsorción para cada una de las condiciones experimentales, las pruebas de adsorción se deben hacer con suelo con las características naturales de humedad, con frascos llenos y en agitación recíproca, porque el secado y tamizado del suelo cambia las características de éste y ocasiona el aumento de la capacidad de adsorción. Las pruebas con suelo húmedo deberán hacerse con mayor cantidad de suelo, manteniendo la misma relación suelo solución, en pruebas con duración mayor de 24 horas para garantizar la adsorción de cadmio en suelo y ocasionar la menor modificación de las características de éste.

5.2 Recomendaciones

Las pruebas con suelo húmedo son la forma más representativa de las condiciones naturales para las pruebas de adsorción; sin embargo, por las características heterogéneas de éste, se requiere aumentar la cantidad de muestra de cada prueba para garantizar una mejor representatividad del suelo e incrementar la duración de las pruebas para lograr mejores condiciones de equilibrio.

Es conveniente que con base en las mejores condiciones de adsorción se experimente el comportamiento de cadmio presente en un agua residual con el suelo de estudio.

Es recomendable que se realicen pruebas con mayores cantidades de suelo, así como mayores concentraciones de cadmio con la misma relación suelo-solución (1:20) para evaluar la concentración de saturación en condiciones de equilibrio y comparar resultados con pruebas en columnas.

Debido al efecto que ocasiona el aire en las pruebas de adsorción, es recomendable que se hagan pruebas experimentando con un gas inerte y se comparen resultados, particularmente en las pruebas con agitación recíproca por el efecto que tiene en la transferencia de cadmio al suelo.

REFERENCIAS

REFERENCIAS

- Aguilar A. Santelises (1988) "Métodos de análisis de suelos" *Sociedad Mexicana de la Ciencia del Suelo, A. C.*
- Almanza R. y Castañeda R. (1992) "Metodología para análisis fisicoquímico de arcillas" Proyecto 9141 y 0119 patrocinado por CONACyT, Instituto de Ingeniería UNAM.
- Alloway, B.J. (1992) "Heavy metals in soils" Second Edition
- Árpad Kézdi (1980) "Handbook of soil Mechanics. Soil Testing" Vol 2 Scientific Publishing Company, Elsevier, Amsterdam.
- Arnfalk P., Wasay S.A. and S. Tokunaga (1996) "A comparative study of Cd, Cr(III), Cr(IV), Hg and Pb uptake by minerals and soil materials" *Water, Air and Soil Pollution* 87, 131-148.
- Asmare Atalay and Kean-Joong Hwang (1996) "Extraction of light Hydrocarbons from soil" *Water, Air and Soil Pollution* 90,451-468.
- Barceló-Quintal I. (2000) Estudio de la movilidad de Ca, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb y Zn en sedimentos de la Presa Antonio Alzate en el Estado de México. Tesis de Doctorado. Facultad de Ingeniería. Universidad Autónoma del Estado de México.
- Bar-Tal A., Bar-Yosef B. and Chen Y. (1988) "Effects of Fulvic Acid and pH on Zn sorption on montmorillonite" *Soil Sc.*, Vol 146, No 5 pag 367-373.
- Bar-Yosef B. and Meek D. (1987) "Selenium sorption by Kaolinite and montmorillonite" *Soil Sc.*, Vol. 144, No 1 pag 11-19.
- Basta N.T. and Tabatabai M.A. (1992). "Effect of Cropping Systems on Adsorption of Metals by Soils: I Single Metal Adsorption" *Soil Science Soc. Am. J.*, Vol 153 No. 2, pag 105-112.

Boesten J.J.T. and VanDer Pas L.J.T. (1988) "Modeling adsorption/desorption Kinetics of pesticides in a soil suspension" *Soil Sc.*, Vol 146, No 4 pag 221-231.

Boekhold A. and Sjoerd E.A.T. M. Van der Zee. (1992). "Significance of Soil Chemical Heterogeneity for Spatial Behavior of Cadmium in Field Soils". *Soil Sci Soc Am J.* 56, 747-754.

Buchter B., Davidoff M., Amacher M.C., Hinz C. Iskandar K. and Selim H.M. (1989). "Correlation of Freundlich Kd and n Retention Parameters with Soils and Elements". *Soil Science*, vol 148, no. 5, 370-379.

Bussetti de S.G., Ferreiro E.A. and Helmy A.K (1995) "Sorption of Boron by hydrous Al-oxide" *Clays and clay minerals*, Vol 43, pag 58-62.

Calvin C. Ainsworth, Pilon L. James, Gassman Paul L. and VanDer Sluys William (1994). "Cobalt, Cadmium and Lead Sorption to Hydrous Iron Oxide: Residence Time Effect". *Soil Sci. Soc. Am. J.* Vol. 58, pag 1615-1623.

Carey P.L., R.G. McLaren and J.A. Adams (1996) "Sorption of cupric, dichromate and arsenate ions in some New Zeland Soils" *Water, air and Soil Pollution* 87, 189-203.

Chih Huang, Van Benschoten John E. and Jensen James N. (1996). "Absorption Kinetics of MIB and Geosmin". *Journal American Water Works Association* Vol. 87, pag 116-128.

Chuan M.C., Shu G.Y. and Liu J.C. (1996) "Solubility of heavy metals in a contaminated soil: Effects of Redox potencial and pH" *Water, Air and Soil Pollution* 90, 543-556.

Christensen Thomas H. (1984). "Cadmium Soil Sorption at Low Concentrations: I. Effect of Time, Cadmium Load, pH and Calcium". *Water, Air and Soil Pollution* 21, 105-114.

Christensen Thomas H. (1987). "Cadmium Soil Sorption at Low Concentrations: V. Evidence of Competition by other Heavy Metals". *Water, Air and Soil Pollution* 34, 293-303.

Cowan Christma, Zachara John, Smith Steve, Resech Charles (1992) "Individual Sorbent Contributions Cadmium Sorption on ultisols of mixed mineralogy" *Soil Sc. Soc. Am. J.* Vol 56 pag 1084-1094.

Dana, Edward Salisbury (1986) "Tratado de Mineralogía" Compañía Editorial Continental.

Doroshen K.V.E., Tarasevich Yu I. and Kozub G.A. (1995) "Sorption of phenols by semisynthetic and natural sorbents" *Journal of water chemistry and technology*, Vol 17 pag 248-251.

Dudley L.M., J.E. McLean, T.H. Furst and J.J. Jurinak. (1991). "Sorption of Cadmium and Copper from an Acid Mine Waste Extract by Two Calcareous Soils: Column studies". *Soil Sc. Soc. Am. J.*, Vol. 151, No.2, pag 121-135.

Dudley L.M., J.E. McLean, Sims R.C. and J.J. Jurinak (1988) "Sorption of copper and cadmium from the water soluble fraction of an acid mine waste by two calcareous soils" *Soil Sc*, Vol 145, No. 3 pag 207-214.

EPA 1981 Health Assessment Document for Cadmium. Research triangle Park, NC. U.S. *Environmental Protection Agency*, Environmental Criteria and Assessment Office. EPA-600/8-81-023.

EPA 1985d U.S. *Environmental Protection Agency* Federal Register 50:42000-42004.

EPA 1985a Cadmium contamination of the environment: An assessment of nation wide risk Washington, D.C. U.S. *Environmental Protection Agency*, Office of Water Regulations and Standards EPA- 440/4-85-023.

Farrah Helen and William F. Pickenng (1977) "Tha sorption of lead and cadmium species by clay minerals" *Aust. J. Chem.* 30, 1417-1422.

Fassbender Hans W. and Bornemisza Elemer (1987) "Química de suelos" Servicio Editorial IICA, Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura (IICA).

Fendorf Scott and Fendorf Mark (1996). "Sorption Mechanisms of Lanthanum on Oxide Minerals". *Clays and Clays Minerals*, Vol. 44 pag 220-227.

García-Miragaya J. and Page A.L. (1977). "Influence of Exchangeable Cation on the Sorption of Trace Amounts of Cadmium by Montmorillonite" *Soil Sci. Soc. Am. J.* Vol41, 718-721.

García-Miragaya J. and Page A.L. (1978). "Sorption of Trace Quantities of Cadmium by Soils Different Chemical and Mineralogical Composition". *Water, Air and Soil Pollution*, 57-58, 479-488.

Ghanem S.A. and Mikkelsen D.S. (1988). "Sorption of Zinc on Iron Hydrous Oxide". *Soil Sc.*, Vol. 146, No. 1 pag 15-21.

Goldberg Sabme, Forster H.S. and Godfrey C.L. (1996) "Molibdenum Adsorption on Oxides, Clays minerals and soil" *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol 60, pag 425-432.

Harter R.D (1992) "Competitive Sorption of Cobalt, Copper and Nickel Ions by a Calcium-Saturated Soil" *Soil Sci. Soc. Am. J.* Vol 56, 444-449.

Head K.H. (1977) "Manual of soil Laboratory Testing Vol 1 Soil Classification and compaction tests" International Limited Penteech Press, London Plymouth.

Hutchinson T. C. and Meema K. M. (1987) "Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment". *Scientific Committee on Problems of the Environment SCOPE*.

James R.O. and MacNaughton M.G. (1977) "The adsorption of aqueous heavy metals on inorganic minerals" *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol 41 pag 1549-1555.

Jihua Hong and Peter N. Pintauro. (1996). "Selective Removal of Heavy Metals from Contaminated Kaolin by Chelators". *Water, Air and Soil Pollution* 87, 73-91.

Kabata-Pendias, Pendias, H., (1992) "Trace Elements in soils and plants" 2nd Edition CRC press, Boca Raton, Fl.

Kim H. Tan (1996) "Soil Sampling Preparation and Analysis" Marcel Dekker, Inc.

- Kim H. Tan (1994) "Environmental Soil Science" Marcel Dekker, Inc.
- Levi-Minzi R., Soldatini G.F. and Riffaldi R. (1976). "Cadmium Adsorption by Soils". *Soil Science* 27, 10-15.
- La Grega Michael D., Buckingham Phillip L. (1994) Evans Jeffrey C. "Hazardous Waste Management" McGraw-Hill, Inc.
- Manual de Toxicología, *Secretaria de Salud, MÉXICO* 1993.
- Manahan S.E. (1991) "Environmental Chemistry" Lewis Publishers, 5th edn.
- Martínez P.J.L., Iturbe A. R. y Páramo V.J. (1995). "Efecto de la Difusión en la Movilidad de Metales en las Arcillas de Zona del Ex-lago de Texcoco". *Instituto de Ingeniería UNAM. Sección Ingeniería Ambiental. México*.
- Martínez C.E., Motto H.L. (2000). "Solubility of lead, zinc and Koper added to mineral soils" *Environmental Pollution* 107, 153-158.
- Masel I. Richard (1996) "Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces" John Wiley & Sons, INC.
- Misra S.G and Dinesh M. (1992). *Metalic Pollution* Public by *SB. Nangia, Punjabi Bagh, New Delhi*.
- Montgomery D.C. (1991) "*Diseño y análisis de Experimentos*" Grupo Editorial Iberoamérica.
- Murray John (1971) "A teextbook of soil Chemical Analisis" P. R. HESSE.
- Murray Y. Ge. P. and Henderhot W. H. (2000). "Trace metal speciation and bioavailability in urban soils" *Environmental Pollution* 107, 137-144.
- Naidu R, Kookana R.S, Summer M.E., Harter R. D. and Tiller K.G. (1997) "Cadmium Sorption and Transport in Variable Charge Soils: A Review" *J. Environ. Qual.* Vol 26, pag 602-617.

Neal Rosemary H. and Garrison Sposito. (1986). "Effects of Soluble Organic Matter and Sewage Sludge Amendments on Cadmium Sorption by Soils at Low Cadmium Concentrations". *Soil Science*, Vol142, No. 3, pag 164-172.

Norma Oficial Mexicana, NOM-127-SSA1-1994, *Diario Oficial 15/08/1994*.

Nriagu J.O. (1989) "A Global Assessment of Natural Sources of Atmospheric Trace Metals". *Nature* 338, 47-49.

O' Connor G.A., O' Connor Candice and Cline G.R (1984) "Sorpton of Cadmium by calcareous soils: Influence of Solution Composition" *Soil Sci. Soc. Am. J.* Vol 41, 718-721.

Perry R.H. and Chilton C.H. (1973), "Chemical Engineers Handbook". Fifth Edition, *McGraw Hill*, Kogakusha Ltd. Japan.

Pusino A., Gelsomino A. and Gessa C. (1995) "Adsorption Mechanisms of Imazamethabenzmethyl on homoionic montmorillonite" *Clays and Clays Minerals*, Vol 43, pag 346-352.

Reid D. Jonathan and Bruce McDuffie. (1981). "Sorpton of Trace Cadmium on Clay Minerals and River Sediments: Effects of pH and Cd(II) Concentrations in a Synthetic River Water Medium". *Water, Air and soil pollution* 15, 375-386.

Risk Reduction Monograph No 5: Cadmium Organosation for Economic Co-operation and Development, Paris 1996.

Salim A.I., Miller C.J. and Howard Jeffrey (1996), "Sorpton Isotherm-Sequential Extraction Analysis of Heavy Metal Retention in Landfill Liners". *Soil Sci. Soc. Am. Journal*, Vol. 60 pag 107-114.

Selim H. Magdi and Amacher Michael C. (1997), "Reactivity and Transport of Heavy Metals in Soils". *Lewis publishers, CRC Press*.

Shu G.Y. and Liu J.C. (1994) "Content and ractionation of heavy metals in soils of two contaminated sites in Taiwan" *Environmental Progress* vol 13, No 2, pag 89-93

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

Referencias

Shuman L. M. (1988). "Effect of Removal of Organic Matter and Iron or Manganese Oxides on Zinc Adsorption by Soil". *Soil Sc.*, Vol. 146 No. 4 pag 248-254.

Singh J., Huang P.M., Hammer U.T. and Liaw W.K. (1996) "Influence of citric acid and glicine on the adsorption of mercury II by Kaolinite under various pH conditions" *Clays and clays minerals* vol 44 pag 41-48.

Slejko Frank L. (1985). "Adsorption Technology". *Marcel Dekker, Inc.*

Sources of Cadmium in the Environment. *Organisation for Economic Co-operation and development*, Paris 1996.

Stuumm Werner and Morgan James J. (1970) "Aquatic Chemistry" John Wiley & Sons, Inc.

Tack F. M. G.; Singh S. P. and Verloo M. G. (1999) "Leaching behavior of Cd, Cu, Pb and Zn in surface soils derived from dredged sediments" *Environmental Pollution*, 106, 107-144.

Toxicological Profile for Cadmium US. Department of Health & Human Services. *Agency for Toxic Substances and disease registry*, 1993.

Turner R.R. and Steele K.F (1988) "Cadmium and Manganese sorption by macropore linings and fillings" *Soil Sc.* Vol 145, No 2 pag 79-86

Used Batteries and the Environment: A study on the feasibility of their recovery. Report Environmental Protection Series EPS 4/CE/1, 1991.

Weber J. Walter, Jr. (1972) "Physicochemical Processe for Water Quality Control" John Wiley & Sons.

Yadava K.P., Tyagi B.S. and Singh V.N. (1988). "Removal of Arsenic (III) from Aqueous Solution by China Clay". *Environmental Technology Letters*, Vol. 9 pag 1233-1244.

Yasuda H., Uchida S., Muramatsu Y. and Yoshida S. (1995). "Sorption of Manganese, Cobalt, Zinc, Strontium and Cesium onto Agricultural Soils:

Statistical Analysis on Effects of Soil Properties". *Water, Air and Soil Pollution* Voi. 83, pag 85-96.

Zachara John M., Smith C. Steve, Resch Charles T. and Cowan Cristina (1992) "Cadmium Sorption to Soil Separates Containing Layer Silicates and Iron and Aluminum Oxides". *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 56, pag 1074-1084.

ANEXO A

Diseño factorial

Los resultados del diseño factorial de dos factores pueden extenderse al caso general en el que existen a niveles del factor A , b niveles del factor B , c niveles del factor C y así sucesivamente, arreglados en un experimento factorial. Habrá un total de $abc...n$ observaciones si hay n réplicas del experimento completo. Se deben recopilar al menos dos réplicas para poder determinar la suma de cuadrados del error si todas las posibles interacciones en el modelo son incluidas.

La tabla de análisis de varianza se presenta en la tabla A1 suponiendo que A , B y C son fijos. Las pruebas F para probar los efectos principales y las interacciones se deducen inmediatamente a partir de los valores esperados de las medias de cuadrados.

Tabla A1 Análisis de varianza

| Fuente de variación | Suma de cuadrados | Grados de libertad, v | Media de cuadrados | Fo |
|---------------------|-------------------|-------------------------|--------------------|-----------------|
| A | SS_A | $A - 1$ | MS_A | MS_A/MS_E |
| B | SS_B | $B - 1$ | MS_B | MS_B/MS_E |
| C | SS_C | $C - 1$ | MS_C | MS_C/MS_E |
| AB | SS_{AB} | $(a - 1)(b - 1)$ | MS_{AB} | MS_{AB}/MS_E |
| AC | SS_{AC} | $(a - 1)(c - 1)$ | MS_{AC} | MS_{AC}/MS_E |
| BC | SS_{BC} | $(b - 1)(c - 1)$ | MS_{BC} | MS_{BC}/MS_E |
| ABC | SS_{ABC} | $(a - 1)(b - 1)(c - 1)$ | MS_{ABC} | MS_{ABC}/MS_E |
| Error total | SS_T | $abc(n - 1)$ | MS_E | --- |

Se presentan en las tablas A2 y A3 los resultados estadísticos para el primer tipo de pruebas, las cuales se trabajaron en las condiciones descritas en 3.2.

Tabla A2 Agitación rotacional 20 Y 30 rpm

| Fuente variación | Suma de cuadrados | Grados de libertad, v | Media de cuadrados | F_0 | $F_0 (0.99, v_1, v_2)$ |
|------------------|-------------------|-------------------------|--------------------|---------|------------------------|
| Tiempo (A) | 0.6037 | 2 | 0.3018 | 5.5786 | 6.93 |
| Velocidad (B) | 3.8728 | 1 | 3.8728 | 71.5859 | 9.33 |
| Frascos (C) | 0.2714 | 1 | 0.2714 | 5.0166 | 9.33 |
| AB | 0.096 | 2 | 0.048 | 0.8872 | 6.93 |
| AC | 0.1653 | 2 | 0.0826 | 1.5268 | 6.93 |
| BC | 0.6608 | 1 | 0.6608 | 12.2144 | 9.33 |
| ABC | -0.0738 | 2 | 0.0028 | 0.0518 | 6.93 |
| Error | 0.6175 | 12 | 0.0541 | - | - |
| Total | 6.2137 | 23 | - | - | - |

Tabla A3 Agitación recíproca 60 Y 90 cpm

| Fuente variación | Suma de cuadrados | Grados de libertad, v | Media de cuadrados | F_0 | $F_0 (0.99, v_1, v_2)$ |
|------------------|-------------------|-------------------------|--------------------|----------|------------------------|
| Tiempo (A) | 24.6332 | 2 | 12.3166 | 60.2573 | 6.93 |
| Velocidad (B) | 0.0237 | 1 | 0.0237 | 0.1159 | 9.33 |
| Frascos (C) | 32.6340 | 1 | 32.6340 | 159.6575 | 9.33 |
| AB | 0.6704 | 2 | 0.3352 | 1.6399 | 6.93 |
| AC | 17.1219 | 2 | 8.566610 | 41.8836 | 6.93 |
| BC | 0.0157 | 1 | 0.0157 | 0.0768 | 9.33 |
| ABC | 2.1762 | 2 | 1.0881 | 5.3234 | 6.93 |
| Error | 2.4532 | 12 | 0.2044 | - | - |
| Total | 79.7283 | 23 | - | - | - |

ANEXO B

ANEXO B

Muchos de los componentes de la fase sólida del suelo retienen moléculas o iones, en forma mas o menos permanente. Algunos de estos procesos son reversibles y los diferentes iones se retienen en cantidades aproximadamente equivalentes.

En determinadas condiciones, la adsorción resulta de un equilibrio entre las fuerzas en la superficie adsorbente y la energía cinética de la sustancias adsorbidas, las primeras son las encargadas de inmovilizar a estas últimas. Cuando esto ocurre, gran parte de la superficie adsorbida puede quedar cubierta con un tipo de material adsorbido que se convertirá a su vez, en fuente de atracción para la misma sustancia, lo que producirá la formación de capas múltiples, como lo muestra la figura B1.

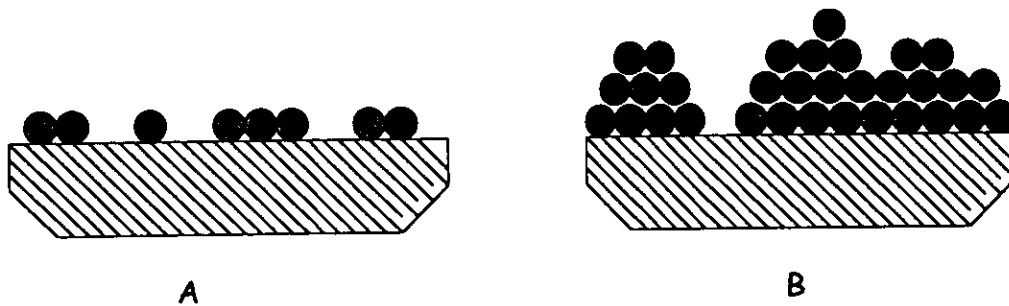


Figura B1 A) adsorción monocapa y B) adsorción multicapa

En la primera monocapa, los átomos están en contacto directo con el sólido, se forma con la unión física o química sobre la superficie. La siguiente capa tiene débil interacción con la superficie y una fuerte interacción con la primera capa. La tercera capa interactúa fuertemente con la segunda capa y mas débilmente con la primera y muy ligeramente con el sólido.

Se distinguen dos tipos diferentes de adsorción: la adsorción multicapa figura B1B, donde existen algunas capas de adsorbato sobre la superficie del adsorbente y la adsorción monocapa figura B1A, donde el adsorbato está retenido sobre el sólido.

Ocurren principalmente tres pasos para el transporte, asociados con la adsorción de solutos de la solución por el adsorbente los cuales se muestran en la figura B2.

En el primer paso, el transporte del soluto en la solución es rápido y el flujo convectivo. En el segundo paso, el transporte involucra difusión del soluto a través de una película hipotética o el límite de la capa hidrodinámica. Excepto para una adsorción baja que ocurre en el exterior del adsorbato, el soluto debe difundirse dentro de los poros del adsorbente y/o en las paredes del sólido, para obtener una adsorción activa (transporte intrapartícula). La adsorción del soluto es considerada como muy rápida, lo cual equivale a una reacción en equilibrio.

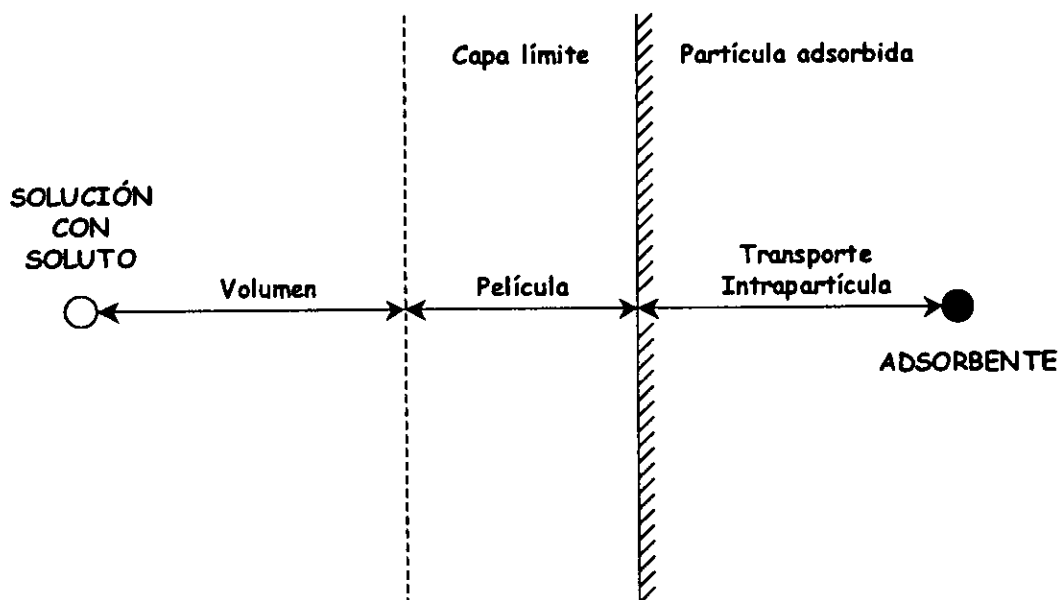


Figura B2. Pasos del transporte de masa en la adsorción, por los adsorbentes porosos

ANEXO C

ANEXO C

En este anexo se presentan en la tabla C1 los coeficientes de adsorción para la isoterma de Langmuir para las pruebas con suelo seco sin tamizar, tamizado y húmedo.

Las correlaciones en algunas de las pruebas son bajas lo que indica la complejidad de la matriz con la que se está trabajando y que puede haber adsorción en multicapa.

Tabla C1 Resultados de coeficientes de adsorción de la isoterma de Langmuir

| PRUEBA | SUELO SIN TAMIZAR | | SUELO TAMIZADO | | SUELO HÚMEDO | | | | |
|--------|-------------------|-------|----------------|-------|--------------|----------------|--------|---------|------|
| | Q° | b | r ² | Q° | b | r ² | | | |
| ARFS04 | 1111 | 0.064 | 0.94 | 10000 | 0.143 | 0.99 | 909 | 0.0036 | 0.84 |
| ARFLO4 | 10000 | 0.045 | 0.86 | 5000 | 0.25 | 0.92 | 5000 | 0.0026 | 0.99 |
| ARFS24 | 3333 | 0.091 | 0.98 | 5000 | 0.087 | 0.92 | 2000 | 0.0025 | 0.79 |
| ARFL24 | 3333 | 0.077 | 0.97 | 3333 | 0.125 | 0.99 | 500000 | 0.00012 | 0.89 |
| AHFS04 | 12500 | 0.053 | 0.99 | 3333 | 0.056 | 0.94 | 10000 | 0.0027 | 0.78 |
| AHFLO4 | 3333 | 0.012 | 0.88 | 11111 | 0.022 | 0.99 | 14286 | 1.15 | 0.98 |
| AHFS24 | 10000 | 0.25 | 0.14 | 20000 | 0.125 | 0.90 | 20000 | 2.17 | 0.68 |
| AHFL24 | 11111 | 0.010 | 0.9 | 11111 | 0.18 | 0.80 | 10000 | 1.499 | 0.51 |