

00521
94



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**ADSORCIÓN DE CADMIO DE AGUA RESIDUAL
EN ESTRATOS DE SUELO**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A :
MIGUEL ANGEL MENDOZA VÁZQUEZ



**EXÁMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA**

MÉXICO, D. F.

2003



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente	Prof. Josefina Elizalde Torres
Vocal	Prof. Rodolfo Torres Barrera
Secretario	Prof. José Luis Martínez Palacios
1er. Suplente	Prof. José Fernando Barragán Aroche
2° Suplente	Prof. Alfonso Durán Moreno

Sitio en donde desarrolló el tema:

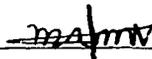
Instituto de Ingeniería, Edificio 5, UNAM

Asesor del tema:



M. I. José Luis Martínez Palacios

Sustentante:



Miguel Ángel Mendoza Vázquez

Autor: a la Dirección General de Investigación de la UNAM, para que se le otorgue el grado de Doctor en Ciencias de la Ingeniería, en el Trabajo de Investigación "Miguel Ángel Mendoza Vázquez".
Miguel Ángel Mendoza Vázquez
Vázquez
17 - Nov - 2003
Mendoza

A mis padres (Ángel y Catalina),

hermanos (Alberto y Gabriela),

abuelitos (Juan y Petra, Alberto y Elvira),

tíos (en especial a mi tía Elia Vázquez Muñoz),

**primos (Abundio, Adrián, Agustín,
Alejandro, Anahí, Ángeles, Armando, Carlos,
César, Edilberto, Gilberto, Idelfonso,
Maribel, Oyuki, Petra, Yucareli, etc.):**

**Gracias por creer en mí, apoyarme, darme su confianza, cariño, y
motivarme a seguir adelante en la vida.**

El esfuerzo y dedicación de este trabajo es para ustedes.

AGRADECIMIENTOS

A la Coordinación de Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería de la UNAM, por las facilidades dadas al realizar este trabajo en sus instalaciones.

Al M. I José Luis Martínez Palacios, por confiar, asesorar, brindarme su amistad, paciencia y apoyo en la realización de la tesis.

Al Ingeniero Ricardo Martínez Vargas, por proporcionar las muestras e información del suelo, así como el apoyo dado en el montado de este en los anillos de las columnas, y al Ingeniero Raúl Álvarez, por proporcionar la solución e información del baño electrolítico.

Al señor Orlando Palacios, por la observación del suelo por el microscopio electrónico.

A la M. I Ma. Guadalupe Urquiza Moreno, por el apoyo dado en el análisis de metales de las muestras, y por su comprensión, así como paciencia y amistad.

A la Q. F. B. Soledad Lucario y al señor Pedro Trinidad, por su apoyo en el suministro de material y reactivos; así como a la M. C Neftalí Rojas Valencia, M. I Ignacio Monje Ramírez y M. I Fulvio Mendoza Rosas, por su apoyo moral, amistad y aporte de sus conocimientos.

A los maestros que me enseñaron sus conocimientos durante la Licenciatura, y al respetable jurado del presente trabajo, por las correcciones y tiempo empleado para el término de éste.

A mis compañeros y amigos que siempre me apoyaron para la realización, y conclusión de este trabajo de tesis; gracias a todos.

ÍNDICE

RESUMEN

CAPITULO UNO.....	1-3
1 INTRODUCCIÓN.....	2
1.1 Objetivo.....	3
1.2 Métodos.....	3
CAPITULO DOS.....	4-29
2 ANTECEDENTES	
2.1 Cadmio.....	5
2.2 Cianuro.....	9
2.3 Adsorción.....	12
2.4 Galvanoplastia.....	17
2.5 Contaminación-migración de metales y cianuro en el suelo.....	21
2.6 Legislación ambiental.....	28
CAPITULO TRES.....	30-40
3 MÉTODO EXPERIMENTAL	
3.1 Material y equipo	
3.1.1 Material.....	31
3.1.2 Equipo.....	31
3.2 Método experimental	
3.2.1 Isotermas de adsorción.....	33

3.2.2 Pruebas en columnas (Estudio de migración de cadmio a través de estratos de suelo).....	36
---	----

CAPITULO CUATRO..... 41-62

4 RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

4.1 Características experimentales	
4.1.1 Estratos del suelo.....	42
4.1.2 Soluciones.....	45
4.2 Adsorción de cadmio en estratos de suelo	
4.2.1 Variación del pH de las soluciones con los estratos de suelo.....	45
4.2.2 Isotermas de adsorción.....	47
4.3 Pruebas en columnas.....	49
4.3.1 Migración de contaminantes a través de distintos estratos de suelo.....	50
4.3.2 Cantidad de cadmio adsorbido o retenido por los estratos de suelo de las pruebas en columnas.....	53
4.3.3 Cantidad de cianuro retenido por los estratos de suelo en las columnas.....	54
4.4 Discusión de resultados	
4.4.1 Isotermas de adsorción.....	55
4.4.2 Pruebas en columnas.....	56
4.4.3 Discusión general.....	60

CAPITULO CINCO.....	63-66
5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	
5.1 Conclusiones.....	64
5.2 Recomendaciones.....	66
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67-77
ANEXO A.....	78-83
A.1 Proceso de galvanoplastia.....	79
A.2 Tratamiento de las piezas que se utilizan en el proceso de galvanoplastia.....	80
A.3 Tipo de baño.....	81
A.4 Recubrimiento metálico.....	83
ANEXO B.....	84-85
B.1 Características físicas del suelo.....	85
ANEXO C.....	86-91
C.1 Métodos Analíticos	
C.1.1 Análisis de cadmio.....	87
C.1.2 Análisis de cianuro.....	88
C.1.3 Suelo.....	88
C.2 Técnica de Espectrofotometría de Absorción Atómica.....	90

ANEXO D.....	92-105
D.1 Resultados de pruebas experimentales en columnas	
D.1.1 Cadmio.....	93
D.1.2 Cianuros.....	96
D.2 Isotermas de adsorción.....	98
ANEXO E.....	106-110
E.1 Corrección de la concentración de cadmio en la parte inferior de la columna por la extracción de muestras.....	107
E.2 Procedimiento para calcular la cantidad de cadmio retenido en el estrato de suelo utilizado en cada columna.....	108
ANEXO F.....	111-112
F.1 Descripción del procedimiento para la observación de muestras de suelo por microscopía electrónica de barrido.....	112

RESUMEN

La emisión de metales pesados, ya sea por descargas de residuos industriales o por la propia naturaleza, como son las erupciones volcánicas, son formas de contaminación del medio ambiente. Uno de estos metales, el cadmio, es tóxico y su descarga se debe a industrias como la de galvanoplastia, debido al derrame accidental al suelo y la posibilidad de que migre, contaminando a los mantos acuíferos.

Con el fin de conocer el comportamiento del agua residual que contiene cadmio, en el suelo, en este trabajo se estudió su migración y adsorción en diferentes estratos del mismo por medio de pruebas en columnas. Para preparar las soluciones de diferente concentración del metal, se diluyó la solución de un baño electrolítico de una industria de galvanoplastia. La concentración de cadmio se determinó por Espectrofotometría de Absorción Atómica. Se evaluaron las isotermas de adsorción, obteniendo con ello el coeficiente de adsorción para cada estrato de suelo; además, se comparan los niveles de adsorción con los de las columnas en condiciones semejantes de pruebas.

Además de la adsorción de cadmio, se evaluó el comportamiento global del cianuro en columnas, debido a que algunas de las sales usadas en el proceso son a base de cianuros. Al igual que el cadmio, el cianuro se adsorbe más en arcilla que en la arena. La mayor migración de los contaminantes se debe a la presencia de arena en los estratos, y es menor dependiendo de la proporción de arcilla. La adsorción de cadmio es mayor en las pruebas en columna (1581 mg Cd/kg de suelo seco) que en el caso de las isotermas de adsorción (757 mg Cd/kg de suelo seco), a causa del tiempo de contacto y por las propiedades físicas y químicas de los diferentes estratos de suelo. En el caso de cianuro (pruebas en columna) la adsorción fue del orden de 18956 mg CN/kg de suelo seco (en estrato de arcilla). La interacción suelo/solución produce una disminución del pH en la solución de contacto (capacidad amortiguadora del suelo) y un cambio de color (disolución de sustancias presentes en el suelo o formación de complejos).

CAPITULO UNO

1 INTRODUCCIÓN

La liberación de elementos o compuestos tóxicos (orgánicos e inorgánicos) al aire, agua y suelo significa un problema de contaminación del medio ambiente, que provoca el deterioro de la salud de los seres vivos en general y, particularmente, del hombre por ubicarse en la parte superior de la cadena alimenticia.

Esos elementos o compuestos pueden ser inhalados al dispersarse por el viento, ser ingeridos debido a la contaminación de agua o alimentos, o ser dispuestos sin control en el suelo contaminando tanto a las plantas como a las fuentes de agua subterránea.

La contaminación por metales pesados se debe a emisiones tanto por la naturaleza, mediante las erupciones volcánicas o la erosión, como por las actividades propias del ser humano (antropogénicas) por el desarrollo tecnológico e industrial, a consecuencia de derrames o emisiones sin control al medio ambiente. El cadmio es un elemento que a ciertos niveles de concentración es contaminante y altamente tóxico (induce la formación de una proteína llamada metalotioneína y se enlaza a esta; siendo un medio de tolerancia, pero si se sobrepasa la producción de la proteína el cadmio afecta al organismo), su presencia es consecuencia de los derrames durante el proceso y mala disposición de los residuos industriales. Algunas de esas fuentes de contaminación son atribuibles a industrias como la minera, la galvanoplastia y la de producción de baterías, entre otras. Este elemento puede contaminar al subsuelo e incluso el acuífero en ciudades como la Ciudad de México, debido particularmente a actividades propias de la galvanoplastia (micro industria) dispersa en la zona urbana. Además del cadmio, cuya aplicación en este tipo de industrias es cada vez más limitada, existe el riesgo de contaminación por otros elementos utilizados en esa industria, tales como cromo, níquel, cobre y zinc.

Aunque los contaminantes pueden retenerse al contacto con el suelo debido al fenómeno superficial conocido como adsorción, factores como la lluvia, mecanismos de transporte de

líquidos como la difusión o agrietamientos presentes en los estratos de suelo pueden ser factores importantes de migración al manto acuífero. Además, debido a características propias del tipo de suelo, se pueden formar otros compuestos tóxicos que representen mayor peligro a la naturaleza, población y animales, por lo que un estudio acerca de la movilidad de contaminantes como cadmio en el suelo, es fundamental para conocer el poder de migración de éste al subsuelo, ya que como se mencionó puede infiltrarse a los mantos acuíferos y contaminarlos.

1.1 Objetivo

El objetivo de este trabajo es evaluar las isotermas de adsorción y la migración de cadmio de un agua residual en diferentes estratos obtenidos de un sondeo del suelo de la ciudad de México.

1.2 Métodos

Evaluar las isotermas (Freundlich) de adsorción de cadmio en diferentes estratos de suelo con diferentes concentraciones de cadmio en el agua residual y mediante agitación recíproca.

Experimentar en columnas empacadas con cada estrato de suelo para evaluar la adsorción y migración de cadmio contenido en agua residual de galvanoplastia.

En el trabajo se describen los antecedentes del tema y la metodología experimental, se evalúan las características fisicoquímicas del agua residual y los estratos de suelo de experimentación, se resumen y analizan los resultados de adsorción y migración de cadmio, además del comportamiento de los cianuros en algunas de las pruebas. Con base en el análisis de los resultados se describen las conclusiones del estudio.

CAPITULO DOS

2 ANTECEDENTES TEÓRICOS

2.1 Cadmio

Elemento metálico de color blanco, número Atómico 48, pertenece al grupo II B, y se representa en la tabla periódica por el símbolo Cd (Mahn, 1991; Radel *et al.*, 1994), tiene un peso atómico de 112.41 g/mol (Hawley, 1993), posee estados de oxidación de 0 y +2, siendo más común el +2 y no es esencial para la función biológica. Puede formar compuestos solubles en agua, como el cloruro de cadmio, insolubles como el sulfuro de cadmio (Irwin *et al.*, 1997).

La emisión de este contaminante se debe a dos tipos de fuentes:

a) *Fuentes naturales*

Los volcanes en sus erupciones arrojan grandes cantidades de materiales, incluyendo al cadmio entre estos. El suelo también contiene este elemento, pero varía la cantidad dependiendo de su ubicación. El carbón (Hutchinson *et al.*, 1987; The World Bank Group, 1998), los combustibles fósiles (EPA I, 1997), los incendios forestales, las menas de zinc, de plomo y cobre (conteniendo zinc) y rocas fosfóricas, entre otras, contienen también cadmio.

De esas fuentes, la que más proporciona cadmio al medio ambiente es la actividad volcánica (Irwin *et al.*, 1997; Labunska *et al.*, 2000).

b) *Fuentes antropogénicas*

Estas son generadas por los usos que le da el hombre a los minerales y a los combustibles fósiles en el sector industrial en general, lo cual incluye: Aleaciones (Angenault, 1998); recubrimientos metálicos (EPA j, 1995; EPA g, 1998); refinación y fundición del zinc

(EPA f, 1995), cobre (EPA e, 1995; The World Bank Group, 1998) y plomo (EPA k, 1995); en pigmentos (Rayner, 2000); como componente de estabilizadores del PVC (Greenpace, 1992), de plásticos y hule (EPA n, 1995; The World Bank Group, 1998); en la fundición de acero (EPA h, 1998); en celdas solares; en las baterías de níquel-cadmio (EPA p, 1987; Gebelein, 1997; Brady, 2000); en fungicidas; en soldaduras (Petrucci, 1999); en barras de control de reactores nucleares (Hill, 1998); en la producción de compuestos químicos; y en fabricación de fusibles eléctricos (Irwin *et al.*, 1997), entre otros.

Su liberación al medio ambiente se debe a los distintos procesos en los que se ve involucrado, siendo las descargas de las citadas industrias las responsables de las emisiones al aire, agua o suelo, como es el caso de la industria minera (Manahan, 1991; EPA m, 1995). Además, se incluyen dentro de esas emisiones los lodos de plantas de tratamiento (Glynn, 1996) y los lixiviados de rellenos sanitarios (Knight *et al.*, 1998).

Se estima que la cantidad de cadmio aportada a la atmósfera tanto por fuentes naturales como antropogénicas es de 1400 y 7600 toneladas por año, respectivamente (Labunska *et al.*, 2000). De las fuentes naturales, la cantidad debida a la actividad volcánica es de 820 toneladas por año (Nriagu, 1989), que es el 58.6 % del total de las fuentes naturales y, a su vez, estas representan el 15.6 % del total liberado a la atmósfera.

c) Toxicidad

El cadmio es tóxico y acumulativo, incluyendo sus compuestos, afecta tanto a seres humanos como plantas y animales (Irwin *et al.*, 1997). Se incluyen como rutas de entrada al organismo tanto la inhalación como la ingestión (ATSDR, 1993; EPA c, 1994).

Las partículas del metal, humos, alimentos contaminados, así como contenedores recubiertos de cadmio, son algunas fuentes de exposición a éste (Enciclopedia Mc Graw- Hill, 1992; Irwin *et al.*, 1997). Los órganos afectados principalmente son el riñón e hígado (ATSDR, 1993;

EPA c, 1994); órganos que al estar expuestos al cadmio inducen la síntesis de una proteína denominada metalotioneína que es un medio de tolerancia al elemento. Al sobrepasar la capacidad de estos órganos para producir la proteína, se daña el organismo (Irwin *et al.*, 1997; Vallespin *et al.*, 1996; Klaassen *et al.*, 2001).

El tabaco, al fumarse, es una fuente de contaminación por cadmio del organismo (Pinzón, 1999; Vallespin *et al.*, 1996; Rayner, 2000), ya que al formar parte de la composición de éste, lo inhala la persona tanto fumadora como no fumadora, absorbiéndose a su paso por los pulmones; además, es considerado como un agente cancerígeno (ATSDR, 1993).

Al inhalar partículas contaminadas con cadmio, el daño que produce en el organismo depende de la concentración, tamaño y solubilidad de la partícula, además de características fisiológicas (Irwin *et al.*, 1997); como ejemplo, la absorción de cadmio puede incrementarse por deficiencia de hierro y calcio (EPA c, 1994; The World Bank Group, 1998).

Se ha estimado que la exposición a una concentración de 5 mg de cadmio/m³ de aire durante 8 horas es letal (Friberg *et al.*, 1986; Seiler *et al.*, 1994). Una concentración de 1 µg de cadmio por ml en la sangre, es fatal (Klaassen *et al.*, 2001). La ingestión oral de 350 a 8900 mg de cadmio es letal para el organismo (Filov *et al.*, 1993).

Un ejemplo de intoxicación por cadmio se presentó en una población de Japón ubicada cerca de un área minera, la cual contaminó el agua de consumo, causando la enfermedad conocida como Itai-Itai que implicó el daño del tejido óseo de los habitantes (Vallespin *et al.*, 1996; Hill, 1998; Petrucci, 1999). En general, los cationes de metales pesados inhiben la acción de enzimas importantes de los seres vivos (Pinzón, 1999).

La concentración promedio de cadmio en la corteza terrestre es del orden de 0.1 mg/Kg, aunque organizaciones como la USP^{HS} (United States Public Health Services) y la ICRCL (Interdepartamental Comité on the Redevelopment of Contaminated Land (UK)) consideran

que la concentración de fondo de cadmio en suelo varía de 0.01 a 2.0 mg/Kg y de 0 a 1 mg/Kg, respectivamente (Labunska *et al.*, 2000).

En la tabla 2.1 se muestra el contenido natural de metales en suelo.

Tabla 2.1 Concentraciones normales de metales en suelo

Metal	Intervalos de concentraciones común en suelos (mg/Kg)
Ag	0.01 - 5
Al	10000 - 300000
As	1 - 50
Cd	0.01 - 0.70
Cr	1 - 1000
Cu	2 - 100
Fe	7000 - 550000
Hg	0.01 - 0.3
Mn	20 - 3000
Ni	5 - 500
Pb	2 - 200
Se	0.1 - 2
Zn	10 - 300

Fuente: Mclean *et al.*, 1992.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Todos los suelos contienen trazas de metales, por lo que su presencia no es indicativa de contaminación, la concentración esta relacionada con la geología del material original o del cual se ha formado, por lo que depende entonces de la geología local y no es raro que pueda exceder los valores anteriores. Lo recomendable es que para determinar la concentración de fondo en un tipo de suelo sea por medio del análisis del suelo no contaminado (Mclean *et al.*, 1992).

La tabla 2.2 muestra otros valores de concentración de metales pesados en suelos naturales.

Tabla 2.2 Contenido normal de metales pesados en suelos naturales

Metal	Contenido normal (mg/kg)
Cd	0.1 - 1
Co	1 - 10
Cr	2 - 50
Cu	1 - 20
Ni	2 - 5
Pb	0.1 - 20
Zn	3 - 50

Fuente: Lacatusu, 1998.

2.2 Cianuro

Forma parte de compuestos que poseen el ion CN^- , ejemplo, Ácido cianhídrico, cianuro de sodio y cianuro de cadmio, entre otros (Enciclopedia Mc Graw-Hill, 1992). Son compuestos que pueden formar cianuros simples, complejos y orgánicos.

Los compuestos simples se representan por la fórmula $\text{A}(\text{CN})_x$, donde A significa un álcali (amonio) o un metal (sodio o potasio), y x corresponde a la valencia de A.

En solución, los compuestos se disocian liberando al ion CN^- , que posteriormente reacciona con el agua (hidrólisis) formando HCN:



Así es como se tiene en solución tanto al ion CN^- como HCN en medio básico (Apha *et al.*, 1995; Rayner, 2000).

A pH 7, aproximadamente el 99% del cianuro libre esta en forma de HCN; a pH 9.3, el HCN corresponde al 50% (Benefield *et al.*, 1982; Irwin *et al.*, 1997).

Por otro lado, las sales de cianuro al estar en contacto con un ácido fuerte como el sulfúrico, pueden formar HCN tal como lo muestra la siguiente reacción (Hill, 1998):



Entre las propiedades que posee el ácido cianhídrico se encuentran: Es un ácido débil, líquido muy volátil con punto de ebullición de 26 °C, miscible en agua y con olor a almendras (Rayner, 2000).

En el caso de los complejos, debido a que el ión cianuro presenta afinidad por muchos iones metálicos, siendo mayor en el caso de los del grupo de transición (Manahan, 1991), forma especies complejas que se consideran relativamente menos tóxicas. En solución, la estabilidad de los complejos de cianuro varía con el tipo de catión y los complejos que estos forman. Algunos de los cuales son disociables en medio ácido, mientras que otros requieren condiciones más ácidas para disociar. La toxicidad de los cianuros complejos está relacionada a su habilidad para liberar iones cianuro en solución, los cuales pueden entrar en equilibrio con HCN (Irwin *et al.*, 1997).

Los cianuros complejos (alcalinos-metálicos) pueden representarse normalmente por la expresión $A_yM(\text{CN})_x$, donde A representa el álcali presente "y" veces, M el catión o el metal pesado (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ , etc.) y "x" el número de grupos cianuro que corresponde a la valencia de A.

Al disociarse este tipo de compuestos (solubles) se forma la especie $M(\text{CN})_x^{y-}$ (Apha *et al.*, 1995).

Los compuestos orgánicos que contienen en su estructura al ión cianuro se le denominan nitrilos. Un compuesto de este tipo es el acrilonitrilo o cianoetileno ($\text{CH}_2=\text{CHCN}$) (Enciclopedia Mc Graw-Hill, 1992).

Al igual que el cadmio, el cianuro está presente en dos fuentes de emisión al medio ambiente, como se especifica a continuación:

a) Fuentes naturales

Incluye tanto especies de organismos como son las bacterias del suelo y hongos que producen cianuros como producto secundario metabólico, como especies de plantas y algas (Irwin *et al.*, 1997).

b) Fuentes antropogénicas

Incluyen procesos industriales (EPA i, 1995; EPA g, 1998); laboratorios; operaciones de fumigado (Hill, 1998); humo de cigarro; desechos sólidos y operaciones de guerras biológicas. Se emplean compuestos de cianuro como intermediarios o directamente en procesos electrolíticos (Manahan, 1991; Cushnie, 1994); mineros (Petrucci, 1999); acabado de metales; también se utilizan en la producción de plásticos y fibras sintéticas (Rayner, 2000); pesticidas y colorantes (Hawley, 1993); fertilizantes y químicos fotográficos (Tototzin, 1996), entre otros.

c) Toxicidad

Las rutas de entrada al cuerpo humano son por ingestión, respiración y absorción dérmica.

El cianuro es rápidamente absorbido por la piel y membranas mucosas. Tanto las sales metálicas (cianuro de sodio, cianuro de mercurio, cianuro de cobre, etc.) como el ácido cianhídrico actúan como venenos. Las sales alcalinas de cianuro son tóxicas únicamente cuando son ingeridas.

El contacto principal por cianuro se debe al ácido cianhídrico (líquido o gas), absorbiéndose rápidamente debido a su miscibilidad con el agua, y aumenta la absorción si existen heridas o cortadas en la piel y humedad (Manahan, 1991; Irwin *et al.*, 1997).

El cianuro al actuar inhibe la acción de enzimas esenciales para la producción de energía en las células e impide la desoxigenación, provocando que no haya el abastecimiento suficiente

de oxígeno y causando la muerte (Reigart, 1999; Rayner, 2000).

Entre los síntomas de envenenamiento se tiene el mareo, dolor de cabeza, náusea y ojos sanguinolentos. La prolongación del contacto con cianuro puede provocar respiración forzada seguida de la pérdida de conciencia, paro de la respiración, pulso débil y la muerte.

La inhalación de 300 ppm de HCN (Tototzin, 1996) o la ingestión de 1 mg de CN^- por kilogramo de peso corporal es letal (Kirk-Othmer, 1992). También, la dosis mínima letal de HCN, ya sea por vía subcutánea o intravenosa, es de 1 mg/kg. Las dosis letales para las sales cianuro de sodio y potasio son de 2.5 mg/kg y 2.86 mg/kg, respectivamente (concentraciones referidas por kilogramo de peso corporal) (Filov *et al.*, 1993). En medio acuoso, la toxicidad se debe tanto al ion CN^- como al HCN que puede resultar de la disociación de cianuros complejos y simples (Kirk *et al.*, 1992).

Como dato adicional, el cianuro fue usado en programas de genocidio en Alemania durante la segunda guerra mundial. Los cianuros son responsables de más muertes humanas que otros químicos conocidos usados en suicidios, homicidios, ejecuciones (Manahan, 1991) y en la guerra química (Irwin *et al.*, 1997).

2.3 Adsorción

La adsorción es un fenómeno superficial utilizado en aplicaciones industriales, tales como:

Máscaras de gases (éstas contienen carbón activado y se emplean en atmósferas de gases venenosos), clarificación de jarabes, remoción de materia colorante de soluciones y análisis cromatográfico, entre otros (Maron, 1987). El fenómeno involucra la retención de uno o varios componentes (orgánicos o inorgánicos) en la superficie de un sólido.

En la adsorción se emplean los términos adsorbato y adsorbente, denominándose adsorbato al (o los) componente(s) que se retiene(n) en la superficie del sólido, y adsorbente al sólido empleado (Slejko, 1985).

A menudo se confunde el término adsorción con el de absorción, donde la absorción es el cambio de un componente contenido en una fase, a otra, interpenetrando ésta y formando una entidad homogénea; por otro lado, la adsorción es el cambio de un componente contenido en una fase, a la superficie de la otra. Como ejemplo se tiene el agua absorbida por una esponja y la adsorción de ácido acético en carbón vegetal (Maron, 1987). La adsorción puede ser física, química, de intercambio iónico y específica.

a) Física

La interacción adsorbato-adsorbente se debe a fuerzas de Van Der Waals. Las moléculas adsorbidas se mantienen ligeramente unidas a la superficie del adsorbente. Este tipo de adsorción puede llegar a formar una o múltiples capas (Vemulapalli, 1993).

b) Química

Las moléculas adsorbidas se unen a la superficie del adsorbente por medio de enlaces covalentes del mismo tipo como los que unen a los átomos en moléculas, es decir, un enlace químico. En este tipo de adsorción sólo se llega a formar una capa (Laidler, 1997).

c) Intercambio iónico

Involucra ataque electrostático de especies iónicas (adsorbato) a sitios de carga opuesta del adsorbente, provocando el desplazamiento de especies con menor afinidad electrostática y la sustitución, por otras de gran afinidad con la posibilidad de ser reversible.

d) Específica

Involucra el ataque por moléculas o especies (adsorbato) a grupos funcionales del adsorbente, debido a interacciones específicas que no transforman el adsorbato, como en el caso de la adsorción química (Slejko, 1985).

Además hay factores que afectan la adsorción, involucrando tanto al adsorbato (así como la solución que lo contiene) como el adsorbente (Droste, 1997).

- ***Adsorbato***

Se incluyen características como: Solubilidad (un material con baja solubilidad en agua, presenta alta afinidad por la superficie del sólido, que por el agua), fuerza de enlace (el enlace entre un solvente y el adsorbato disuelto, puede ser roto debido a la adsorción, ocurriendo desde el solvente) (Reynolds, 1996), concentración, peso molecular, tamaño molecular (la difusión de las moléculas grandes es menor requiriendo mayor tiempo para lograr el equilibrio, el número de moléculas que dejan la superficie es igual al número de moléculas que son adsorbidas en esta), entre otras. La adsorción de los compuestos neutros es más fuerte que las formas iónicas.

- ***Adsorbente***

Dentro de las características del adsorbente se distinguen la forma, relación de área superficial-volumen, tipos de grupos funcionales presentes, grado de cambio en sus propiedades por el contacto con la solución conteniendo al adsorbato, habilidad química para cambiar características de la solución, entre otras.

- ***Solución***

Como características de la solución se distinguen el pH de la misma, la temperatura (Droste, 1997) (a temperaturas altas aumenta la difusión de las moléculas del adsorbato al adsorbente, además la solubilidad y adsorción están inversamente relacionadas, por lo que se afecta una por cambios en la temperatura), presencia de otros adsorbatos (por la competencia por los sitios de adsorción del adsorbente), entre otras (Slejko, 1985).

Una isoterma de adsorción relaciona tanto la cantidad de sustancia adsorbida proveniente de una solución a cierta concentración y a temperatura fija, así como la cantidad del sólido empleado en el proceso (Laidler, 1997).

Estas se utilizan como modelos predictivos para el análisis y diseño de sistemas de adsorción, evaluación de parámetros termodinámicos y análisis de la migración de contaminantes a través del suelo (Slejko, 1985).

Estos modelos de adsorción son (Alberty, 1984; Slejko, 1985; Castellan W. G., 1987; Atkins P. W., 1991; Tebbutt, 1995; Gordon, 1996):

a) Langmuir

El modelo de Langmuir se desarrolló a partir de una consideración teórica de la adsorción basada en el concepto de equilibrio en una capa superficial monomolecular. Está representado por la ec. 1

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{bQ_0C_e} \quad \text{ec.1}$$

la cual al desarrollarse y simplificarse se reduce a la ec.2

$$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad \text{ec.2}$$

Donde: q_e = Cantidad adsorbida en el equilibrio
 Q_0 = Capacidad límite (sitios de adsorción)
 C_e = Concentración de equilibrio
 b = Constante

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

De la ecuación 1 se observa que tiene la forma de la ecuación de la línea recta:

$$Y = mX + b \quad \text{ec.3}$$

Como se observa la pendiente es igual a $(1/bQ_0)$ y la ordenada al origen es igual a $(1/Q_0)$.

Así se tiene que se puede representar gráficamente los valores de $1/q_e$ Vs $1/C_e$.

b) Freundlich

El modelo está representado por la ec.4:

$$\ln(q_e) = \ln(K_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad \text{ec.4}$$

Que proviene de la ecuación: $q_e = K_f C_e^{1/n}$ ec.5

Donde: q_e = Cantidad adsorbida en el equilibrio
 K_f y n = Constantes del modelo

Este modelo se fundamenta en una relación empírica que frecuentemente da resultados más satisfactorios para datos experimentales.

c) BET

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e)q_e} = \frac{1}{BQ_0} + \left(\frac{B-1}{BQ_0}\right)\left(\frac{C_e}{C_s}\right)$$

Donde: C_e = Concentración de equilibrio
 C_s = Concentración de saturación del soluto (límite de solubilidad)
 q_e = Cantidad adsorbida en el equilibrio
 Q_0, B = Capacidad límite (sitios de adsorción) y constante energía de adsorción

La isoterma de Brunauer, Emmet y Teller (BET) considera una adsorción en capas múltiples.

d) Gibbs

$$\Gamma = - \frac{C_e}{RT} \frac{dy}{dC_e}$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Donde: Γ = Cantidad de material adsorbido en la superficie

γ = Tensión superficial

C_e = Concentración de equilibrio

Los modelos más empleados para la adsorción en suelo son el de Langmuir y Freundlich (Selim, 1997).

Factores tales como la preparación y dosis de adsorbente, pH, temperatura y tiempo de contacto entre el adsorbato y adsorbente, afectan la adsorción y por consiguiente a la isoterma de adsorción.

Dentro de las limitaciones para la evaluación de las isotermas de adsorción se encuentra la restricción por tiempo ya que son pruebas de equilibrio que se basan en el agotamiento del adsorbente utilizado, además de que los efectos químicos y biológicos no son evidentes (Slejko, 1985).

2.4 Galvanoplastia

Proceso industrial también llamado recubrimiento metálico que se basa en el depósito electrolítico de capas finas de un metal en la superficie de otro material, que puede ser metálico o no metálico (Petrucci, 1999), en soluciones ácidas o alcalinas (EPA o, 1984: Comisión Ambiental Metropolitana a *et al.*, 1998). La industria de la electrónica y computación, además de la espacial son ejemplos de industrias que utilizan el proceso de galvanoplastia (EPA i, 1995; EPA g, 1998).

El recubrimiento proporciona ciertas características al material que no posee, tales como conductividad eléctrica, resistencia a la corrosión y apariencia, entre otros (EPA j, 1995: Brady, 2000).

A las piezas que se desean recubrir se les da un pretratamiento para garantizar la calidad de éste (The World Bank Group, 1998), el cuál consiste en la limpieza mecánica y química para quitar imperfecciones e impurezas debidas a la fabricación. Una vez limpiadas, las piezas se sumergen en el baño deseado siguiendo el procedimiento recomendado por el proceso electroquímico de recubrimiento.

El proceso de recubrimiento, en general, consiste en introducir las piezas en diferentes tinas o cubas desde el pretratamiento hasta el enjuague de las mismas. Las piezas después de sumergirlas en una de las soluciones involucradas en el proceso requieren enjuagarse antes de sumergirse en la siguiente, y así sucesivamente. En el esquema de la figura 2.1 se representa el procedimiento general que se lleva a cabo para el recubrimiento electrolítico de cualquier pieza de interés. Como se puede observar en dicha figura, las piezas después de un tratamiento, ya sea de limpieza o baño de recubrimiento, tienen que escurrirse y enjuagarse para evitar la contaminación de los siguientes baños o tratamientos.

Dadas las características del proceso, y que la industria de galvanoplastia está representada en México por micro y pequeñas empresas que generalmente no disponen de pisos y drenajes apropiados, es común que al trasladar las piezas de una tina a otra se derrame solución con menor o mayor concentración de metal y se ponga en contacto directo con el suelo, contaminándolo.

Después del recubrimiento metálico las piezas son selladas con H_2SO_4 , HNO_3 o H_2CrO_4 para garantizar resistencia a la corrosión, dándole cierta coloración a las piezas (Comisión Ambiental Metropolitana a *et al.*, 1998). Finalmente, las piezas se secan y constituyen el producto terminado.

- **Baño de Cadmio**

El tipo de baño comúnmente empleado es el alcalino, este se prepara con óxido de cadmio y cianuro de sodio, obteniendo como productos secundarios carbonato e hidróxido de sodio. También se utilizan aditivos para mejorar las características de acabado (brillantez) de las piezas. Los niveles de concentración de cadmio y algunos otros constituyentes de la solución se resumen en la tabla 2.3. De esta solución, aproximadamente un 10 % se concentra en el enjuague, lo cual indica el grado de contaminación que puede causar el derrame y la disposición en el suelo.

Tabla 2.3 Niveles de concentración de cadmio en baños electrolíticos

Compuesto	Concentración (g/l)
CdO	30 - 45
NaCN	90 - 150
Na ₂ CO ₃	30 - 60
NaOH	20 - 40

Fuente: Salvadó, 1963; Kirek *et al.*, 1992.

El recubrimiento de cadmio sin cianuro puede ser por sulfato (por adición de ácido sulfúrico) o fluoroborato (de amonio o sodio) (44th Metal Finishing, 1976; Blum, 1992; Kirk *et al.*, 1992; Cushnie, 1994; EPA d, 1996).

En la figura 2.1 se muestra y resume el diagrama de flujo del proceso en general.

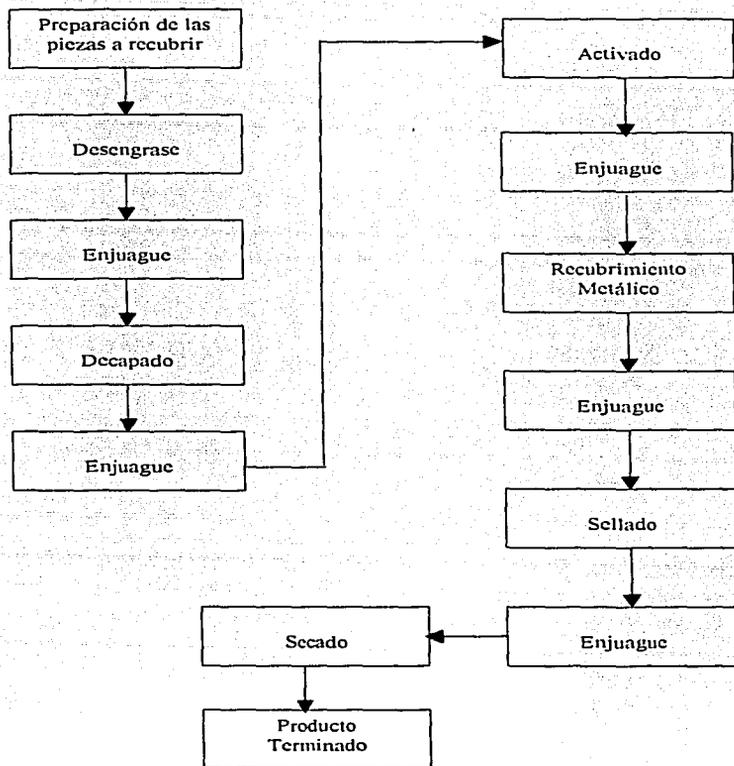


Figura 2.1 Diagrama de flujo del proceso de galvanoplastia

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.5 Contaminación-migración de metales y cianuro en el suelo

La vida se manifiesta en la capa superficial de la corteza terrestre denominada suelo, donde crecen las plantas (Manahan, 1991; Burden *et al.*, 1999) y se desarrollan actividades propias del hombre y animales. A través de esta capa se produce la migración de agua que desemboca en los mantos acuíferos de los cuales dependen los seres vivos. pero también se produce la contaminación que afecta las capas más profundas del suelo y, por lo tanto, a los mantos acuíferos.

En realidad, la capa superficial pertenece a una de 3 capas diferenciadas del suelo, denominadas horizontes. El horizonte A es la capa superior que contiene la mayor cantidad de materia orgánica y donde se tiene la máxima actividad biológica. Debajo de este horizonte se tiene el horizonte B (o subsuelo) que recibe la materia orgánica y los minerales disueltos lixiviados, muchas veces se presenta un suelo de tipo granular grueso debido a que se ha mantenido protegido de los procesos superficiales, o acumulación de arcillas que contribuye a una capa fina compacta. Finalmente el horizonte C, es el más profundo y está formado por el material disgregado procedente del fondo rocoso (Manahan, 1991; Doménech, 1994; Press, 1998).

Los estratos de suelo pueden proceder de uno de estos horizontes variando en cuanto al tipo de material presente así como sus características biológicas, químicas y físicas (Murck, 1996; EPA ñ, 1998), afectando la movilidad de los metales.

El suelo se forma por erosión en las rocas, debido a procesos físicos, químicos y biológicos (Montgomery, 1997), tal como cambios climáticos que involucran al viento, temperatura o precipitaciones pluviales.

Está constituido por materiales inorgánicos, orgánicos, aire y agua. En la materia orgánica, el humus es la parte más significativa de esta, constituida de una fracción soluble compuesta de ácidos fúlvicos y húmicos, además de otra porción insoluble llamada humina (Doménech, 1994). La presencia de óxidos de aluminio, manganeso y hierro, además de la misma materia

orgánica, proporcionan a éste mayor capacidad de adsorción.

De lo anterior, es de notar que el suelo no es una entidad homogénea, ya que pueden variar los materiales presentes en cada horizonte. Se considera más bien una entidad heterogénea, constituida por tres fases: sólida, líquida y gaseosa (EPA b, 1999; Feliú, 1999).

Debido a los cambios químicos constantes por la presencia de microorganismos, el suelo se considera un sistema dinámico y no estático (Jackson, 1996). El color varía debido a la presencia de los distintos materiales que lo componen tal como el hierro o materia orgánica, y su textura se debe a las distintas partículas que lo componen (Montgomery, 1997; Burden *et al.*, 1999).

La migración de metales a través del suelo implica procesos de precipitación/disolución, adsorción/desorción, así como complejación, relacionados con la química redox y pH, entre otros factores (Knox, 1993; La Grega, 1996; Selim, 1997; EPA a, 1999), así como procesos físicos de advección, dispersión y difusión.

El pH es una medida de la cantidad de los iones hidrógeno presentes en un medio determinado, se expresa como el logaritmo negativo de la concentración de iones hidrógeno: $\text{pH} = -\text{Log} [\text{H}^+]$.

Este concepto es utilizado para ambientes que tienen tendencia de acidez o basicidad, incrementando la acidez a pH menor de 7 y la basicidad a pH mayor de 7 (Tebbutt, 1995).

La precipitación/disolución involucra la tendencia de las especies químicas a formar compuestos sólidos o solubles en el medio que se encuentren (Knox, 1993). Esta depende de factores como el pH, especies presentes y concentración, entre otros (Chombo, 1993). El proceso controlante de la migración de metales es la precipitación de las especies presentes.

La adsorción/desorción involucra un proceso superficial en el que una fase sólida retiene especies químicas procedentes de una fase líquida. En la desorción se liberan estas especies de

la fase sólida hacia la líquida. El proceso controlante es la adsorción, aunque el suelo al retener estas especies, es contaminado, y dependiendo del tipo de condiciones a las que se someta, podrán lixiviar estas, afectando la calidad del agua subterránea (Manahan, 1991).

Otro proceso relacionado con la adsorción es el intercambio iónico en el que se liberan iones del suelo, reteniendo otros procedentes de una solución que entra en contacto con este (Selim, 1997). Este proceso es estimulado por fuerzas de atracción que contribuyen a la neutralidad electrostática y a equilibrar la carga eléctrica superficial del suelo con una carga opuesta equivalente de iones libres (La Grega, 1996).

En la mayoría de los sistemas naturales, la adsorción es controlada por la carga superficial electrostática de la fase mineral y orgánica, de origen negativa, producto de cargas permanentes y variables.

Las cargas permanentes se producen de la sustitución de cationes de baja valencia a otros de alta valencia en la estructura del mineral y no depende del pH.

La carga variable es producida por la presencia de grupos funcionales superficiales y depende del pH. Los óxidos de hierro, manganeso y aluminio, así como la materia orgánica, poseen este tipo de carga (EPA a. 1999).

Por otro lado, también puede haber cargas positivas que actúan en el intercambio de especies aniónicas, tal como los óxidos hidratados presentes en el suelo o las arcillas; aunque este tipo de intercambio es menor que el de las superficies cargadas negativamente y ocurre a pH bajo (Burden *et al.*, 1999).

El suelo posee además una característica denominada capacidad de intercambio catiónico que corresponde a la cantidad de sitios disponibles en éste para cationes retenidos por fuerzas electrostáticas como resultado de las cargas negativas. Se define como la suma total de los cationes intercambiables adsorbidos, expresada en miliequivalentes por cada 100 gramos de suelo seco. Derivado de esta característica, se encuentra el por ciento de saturación que se

refiere a las bases intercambiables del suelo, que incluyen al calcio, magnesio, potasio y sodio. Esta propiedad también la manifiestan las partículas orgánicas, presentando el humus una importante capacidad de intercambio (Doménech, 1994).

El pH puede modificar la magnitud y polaridad de la carga superficial neta. Si este aumenta, la superficie se llega a cargar más negativamente; en cambio, si disminuye también lo hace la carga negativa. La mayoría de los suelos tienen un pH entre 5.5 y 8.3.

Los procesos químicos redox o de óxido/reducción involucran la transferencia de electrones procedentes de las especies químicas presentes. Así, se reducen aquellas especies que aceptan o tienen una ganancia de electrones y se oxidan las especies que liberan o aportan electrones (Oullette, 1997). Este proceso es importante en las especies contenidas en solución, ya que pueden formarse especies de fácil migración.

La desorción de metales puede manifestarse debido a las condiciones de óxido/reducción que pueden disolver tanto a los óxidos de hierro como los de manganeso (EPA a, 1999).

La advección se refiere al transporte de las especies contaminantes por medio del líquido que las contiene, por lo que se mueven con la misma velocidad del fluido; mientras que la dispersión involucra el mezclado y extensión de las especies en el suelo (medio poroso) (Selim, 1997; Oweis, 1998). La difusión es un proceso molecular en el que las especies químicas migran hacia una zona no contaminada por la presencia de gradientes de concentración (potencial impulsor del transporte de especies), esto es, de zonas con mayor concentración hacia zonas de menor concentración de contaminante (Incropera, 1990; Bird, 1995), estableciéndose un equilibrio (Welty, 2000). Cuando el líquido se mantiene inmóvil o estancado debido a la poca permeabilidad del terreno, el mecanismo dominante en el transporte es este último (Selim, 1997).

Otra forma de transporte de contaminantes se debe a las partículas arrastradas del suelo por los líquidos que pasan a través de este (Burden *et al.*, 1999, Noack *et al.*, 2000). Estas pueden variar de tamaño y además contener especies contaminantes debido a una adsorción, con lo

que se transportan en conjunto con los líquidos y solo se retienen en un material poco permeable (facilidad con la que un líquido pasa a través del suelo), por medio de una filtración.

El grado de avance de los metales en el suelo depende a su vez del tipo de material presente en cada estrato (porción de suelo a cierta profundidad), al variar las proporciones de cada uno (National Academy of Sciences *et al.*, 1995), tal como arena, grava, arcilla o limo. Estas partículas varían de tamaño, siendo las más pequeñas las de la arcilla, y las más grandes las de grava (más permeables) (Jackson, 1996), permitiendo estas últimas, el paso de líquidos conteniendo contaminantes más fácilmente que las arcillas. Además, el tamaño de partícula es responsable del grado de adsorción de metales en suelo. La arcilla debido a su tamaño posee una gran área superficial disponible para la adsorción, mientras que partículas más grandes como la arena, disminuye su área considerablemente y, por tanto, su capacidad de adsorción.

Además, las plantas en contacto con suelo contaminado por metales pesados, pueden acumularlos en sus tejidos (Kayser *et al.*, 2000).

La presencia de otros contaminantes, tal como lodos industriales, puede favorecer la migración de metales, ya que puede liberar ligandos orgánicos solubles favoreciendo la complejación de las especies iónicas, disminuyendo a su vez, la capacidad de adsorción en los suelos. Otro punto es que la lluvia ácida puede favorecer también la migración (Li *et al.*, 1997).

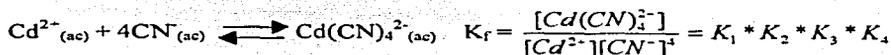
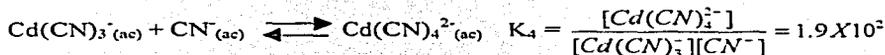
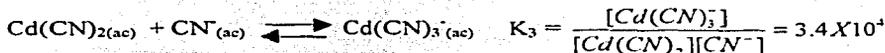
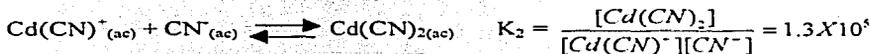
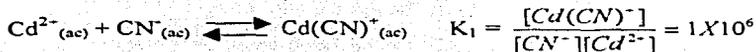
El contacto de una solución contaminante procedente de un baño cianurado de galvanoplastia con un suelo de características ácidas, puede involucrar la migración de metales pesados y la formación de ácido cianhídrico. La formación de este ácido es una forma de pérdida de cianuro en el suelo (Irwin *et al.*, 1997).

Debido a que en este tipo de baños se emplean compuestos de cianuro, la solución formada contiene iones complejos solubles y además es de carácter básico, por lo que estos iones pueden migrar a través de los distintos estratos de suelo y solo reteniéndose en el caso de contactar un material con buena capacidad adsorbente.

Un complejo se forma por la asociación de uno o más iones negativos o moléculas neutras denominados ligandos con un ion metálico central. Estos ligandos donan un par de electrones en la unión con el metal, formando un enlace covalente coordinado (Chombo, 1993).

Los iones de los metales alcalinos forman complejos menos fuertes que los metales de transición, además un complejo posee propiedades tanto físicas como químicas distintas a las del ion metálico o ligandos que lo formaron. Al formarse un complejo, los metales realmente se encuentran hidratados y los ligandos sustituyen a las moléculas de agua para formarlo. Esta reacción se conoce como de sustitución, en la que una base de Lewis es sustituida por otra (Atkins, 1997).

Como ejemplo de formación de complejos y sustitución de moléculas de agua, se tiene la especie cianuro de cadmio:



$$K_f = 8.4 \times 10^{17}$$

Donde K_1 , K_2 , K_3 y K_4 se refiere a las constantes de formación de la respectiva especie compleja, y K_f es la constante global de formación del complejo $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ (ac). El valor de la constante de formación del complejo $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ muestra que los iones cianuro desplazan a las moléculas del agua del Cd^{2+} (Umland, 1999).

La estabilidad de varios complejos formados con el mismo metal se relaciona con la constante de formación. A valores grandes de esta, el respectivo complejo será más estable.

La migración puede incrementar debido a fracturas o perforaciones presentes en los estratos de suelo (National Academy of Sciences *et al.*, 1995), tal como las producidas por la vegetación, los movimientos tectónicos o por efectos de desecación debido a la pérdida de humedad.

El cianuro al migrar puede formar especies complejas con metales procedentes del medio, al no complejarse, su toxicidad es mayor por lo que puede afectar a los seres vivos presentes, tal como los organismos acuáticos que sirven de alimentación a peces y humanos (Pablo F. *et al.*, 1997).

En el suelo, el cianuro libre puede complejarse con los metales presentes, ser degradado por microorganismos o volatilizarse. Además pueden formarse ferrocianuros y ferricianuros, liberando al ion cianuro solo en el caso de que contacte luz ultravioleta procedente de los rayos solares, además de que la adsorción no es tan intensa con la posibilidad de poder migrar, aumentando a pH alto, concentraciones altas de carbonato de calcio (alta carga negativa) y poco contenido de arcilla (Irwin *et al.*, 1997).

En concentraciones bajas, el cianuro es degradado a amoníaco y bicarbonato bajo condiciones anaerobias por actividad microbiológica, al igual que los cianatos presentes (Hung, 1998).

2.6 Legislación ambiental

Esta surge por la necesidad de establecer una reglamentación referente a la contaminación del medio ambiente debido a posibles daños que involucren a los seres vivos, limitando la emisión de contaminantes, por lo que a continuación se especifican las concentraciones máximas permisibles para cadmio. En la tabla 2.4 se muestran los niveles máximos permisibles en diferentes descargas y agua potable.

Tabla 2.4 Niveles máximos permisibles para cadmio y cianuro

NOM	Tipo	Limite máximo permisible (mg/l)	
		Cadmio	Cianuro
001-ECOL-1996	Descarga agua residual en suelo (riego agrícola)	0.1	3.0
002-ECOL-1996	Descarga agua residual a sistemas alcantarillado	0.75	1.5
052-ECOL-1993	Residuo peligroso (galvanoplastia)	1.0	--
127-SSAL-1994	Agua Potable	0.005	0.07

Los límites máximos permisibles de metales pesados en suelo establecidos por varios países se muestran en la tabla 2.5 (cabe aclarar que estos son límites aplicables a un suelo destinado al uso agrícola).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 2.5 Concentraciones máximas permisibles de cadmio y otros metales en suelo

Metal	Concentración máxima permisible. en mg/Kg					
	Austria	Canadá	Polonia	Japón	Gran Bretaña	Alemania
Cd	5	8	3	-	3	2
Co	50	25	50	50	-	-
Cr	100	75	100	-	50	200
Cu	100	100	100	125	100	50
Ni	100	100	100	100	50	100
Pb	100	200	100	400	100	500
Zn	300	400	300	250	300	300

Fuente: Lacatusu, 1998.

En el caso que se apliquen lodos de aguas residuales que contengan cadmio, la concentración del suelo no debe exceder 3 mg/Kg (EC (Comunidad Europea), UK (Reino Unido), France, Germany) (Labunska *et al.*, 2000). Por otro lado la RCE (Rutgers Cooperative Extension) recomienda como límite máximo permisible una concentración de 2 mg/Kg de cadmio (Krogmann *et al.*, 2000). En Japón se recomienda una concentración de cadmio en suelo de 1 mg/Kg (Comisión Ambiental Metropolitana b *et al.*, 2002).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPITULO TRES

3 MÉTODO EXPERIMENTAL

3.1 Material y equipo

3.1.1 Material

Tanto las soluciones de cadmio como las muestras de agua extraídas durante las pruebas se almacenaron en recipientes de polietileno de alta densidad a 5 °C hasta su digestión y análisis. Todos los materiales fueron previamente lavados con Extran y enjuagados con solución de ácido nítrico al 1.5 % y agua destilada.

Las soluciones de cadmio utilizadas en la experimentación se prepararon al diluir la solución de un baño electrolítico proporcionada por una empresa de galvanoplastia para simular la concentración del agua de enjuague, que es la solución que generalmente se derrama al suelo o al drenaje. La concentración de cadmio en el agua de enjuague se considera que puede ser hasta del 10 % de la del baño sin afectar la calidad del producto, según comentarios de los responsables de la empresa que proporcionó la solución.

El suelo de experimentación fue proporcionado por la empresa TGC GEOTECNIA S.A de C.V, el cual corresponde a cinco estratos (220-240, 240-260, 260-280, 620-640 y 2460-2480 cm) de un sondeo realizado en la colonia Granjas México.

3.1.2 Equipo

Las pruebas de migración de cadmio en suelo se llevaron a cabo en columnas como la que se muestra en la figura 3.1. Cada columna está dividida en tres partes: a) un cilindro inferior de acrílico; b) un anillo intermedio de acero inoxidable y; c) un cilindro de acrílico en la parte superior. Además, contienen un mecanismo de agitación y un émbolo, con objeto de homogeneizar y extraer el volumen de muestra requerido, respectivamente.

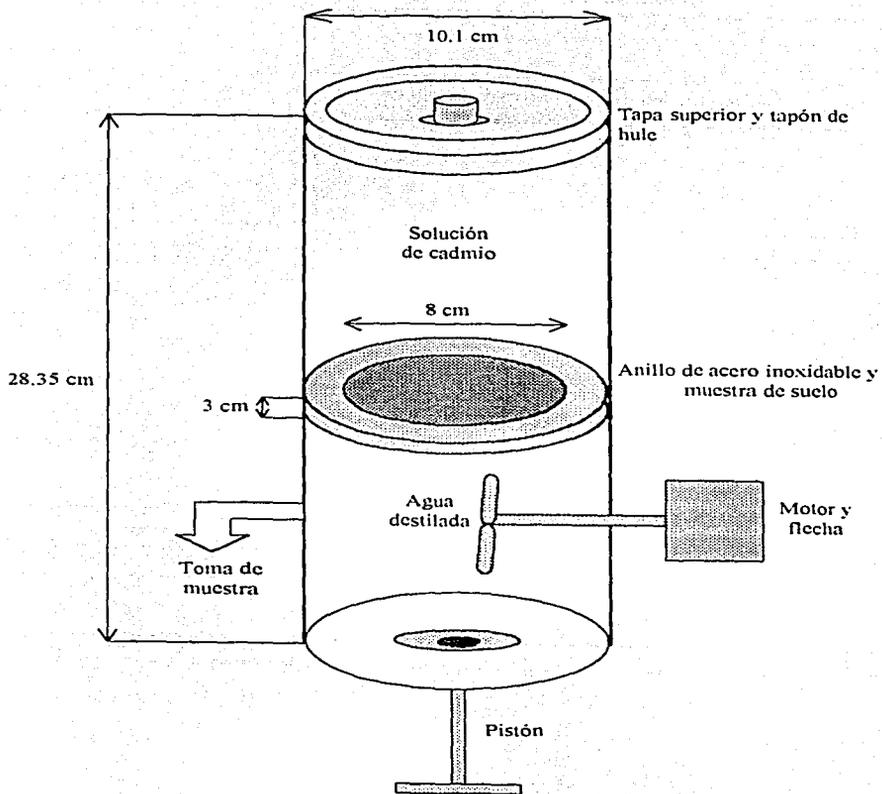


Figura 3.1 Columna de experimentación

Para colocar el suelo lo menos inalterado posible en el anillo de acero inoxidable de cada columna, se utilizó una prensa como la que se muestra en la figura 3.2. Los anillos de acero inoxidable, con y sin suelo, se pesaron en una balanza granataria marca Ohaus (Triple Beam Balance, 2610 g).

Las muestras de suelo utilizadas en las pruebas de adsorción se pesaron en una balanza Sartorius, modelo 2442. La agitación de las muestras se llevó a cabo en el equipo Eberbach Corporation (agitación recíprocante) y el pH de las muestras se determinó con un potenciómetro Corning, modelo 10. La centrifugación de éstas se efectuó en el equipo Sol-Bat, modelo C300.

Para digerir las muestras líquidas y el suelo de las pruebas se utilizó un horno de microondas marca CEM, modelo MDS-2000. El análisis de cadmio y otros metales se hizo en un Espectrofotómetro de Absorción Atómica marca Perkin Elmer, modelo 1100 B.

3.2 Método experimental

La experimentación se divide en dos partes: 1) Evaluación de las isotermas de adsorción de cadmio en los estratos de suelo y 2) pruebas de migración de cadmio en dichos estratos de suelo.

3.2.1 Isotermas de adsorción

Estas pruebas consisten en poner en contacto una cantidad del tipo o estrato de suelo en estudio con un volumen de solución que contiene el contaminante de interés, en este caso cadmio. La relación corresponde a 1:20, es decir, una parte de suelo en 20 partes de solución (Vargas, 1996; Urquiza, 2000). Se agitan ambas partes dentro de un recipiente cerrado hasta lograr el equilibrio en un lapso de tiempo estipulado.

Para evaluar la isoterma de adsorción, se requirieron hacer pruebas con diferentes concentraciones de cadmio. Las concentraciones iniciales de las soluciones fueron de 51, 105,

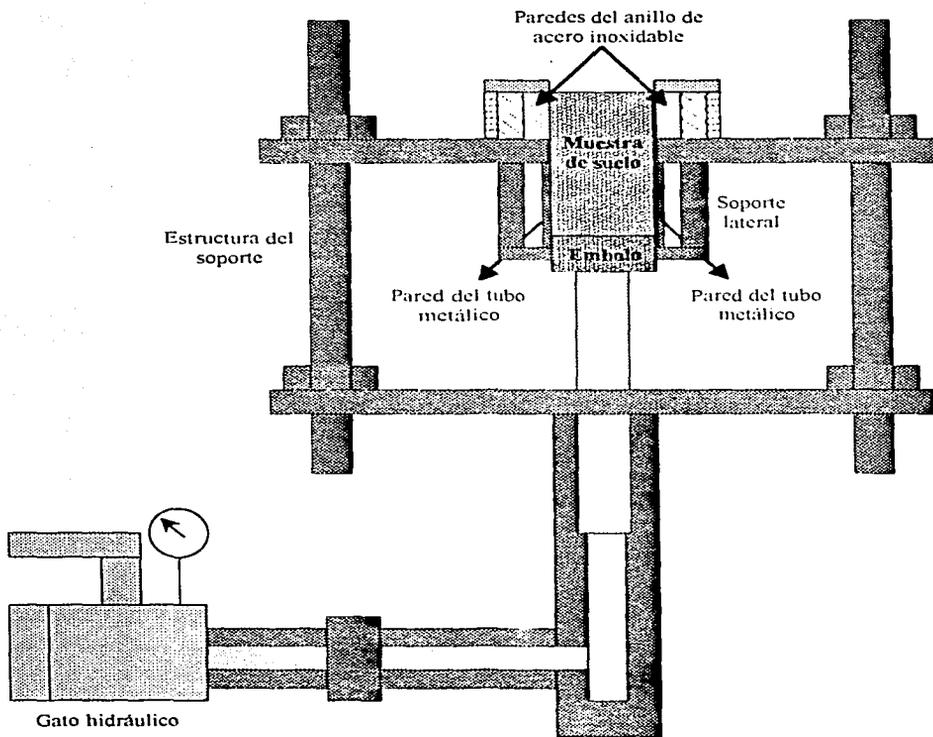


Figura 3.2 Prensa para montar el suelo en los anillos (equipo de TGC)

206, 300, 390, 520, 680, 807, 948, 1199, 1775 y 2502 mg/l.

El procedimiento que se sigue para evaluar la adsorción de cadmio en cada estrato y con diferente concentración es el siguiente:

Se pesan aproximadamente 2 gramos de suelo (base seca), se colocan en un recipiente de polietileno, se adicionan 40 ml de solución de cadmio y se cierra herméticamente. Los frascos conteniendo el suelo y la solución se colocan en el equipo de agitación recíproca a 60 ciclos/minuto y se mantienen agitados durante 48 horas. Al inicio y al final de cada prueba se determina el pH de la solución para saber el intervalo en el que se llevaron a cabo. Al término de la prueba cada muestra se decanta y centrifuga a aproximadamente 3000 rev/min durante 10 minutos. Finalmente, el sobrenadante se digiere y se determina analíticamente el contenido de cadmio. En la tabla 3.1 se muestran las condiciones experimentales para cada estrato de suelo utilizado en la prueba.

Tabla 3.1 Condiciones experimentales de las pruebas de adsorción

# Prueba	Suelo Prof. Cm	Concentración inicial de cadmio, mg/l											
		51	105	206	300	390	520	680	807	948	1199	1775	2502
1	0-50	•	•	•		•		•		•			
2	227-230	•	•	•		•		•		•			
3	234-237		•		•		•		•		•	•	•
4	244-247	•	•	•		•		•		•			
5	264-267	•	•	•		•		•		•			
6	623-626	•	•	•		•		•		•			
7	629-632		•		•		•		•		•	•	•
8	2463-2466	•	•	•		•		•		•			

3.2.2 Pruebas en columnas (Estudio de migración de cadmio a través de estratos de suelo)

Dado que fue posible obtener muestras de suelo de diferentes intervalos de profundidad del mismo sondeo, se propusieron cinco pruebas con diferentes estratos para evaluar la adsorción y migración de cadmio (948 mg/l) a través del suelo. Aprovechando la cantidad de suelo disponible, se montaron otras 2 columnas para evaluar el efecto de variar la concentración inicial de cadmio de 948 a 2502 mg/l.

En la figura 3.3 se muestra un esquema de la distribución de los estratos de suelo empleados en las columnas. Las características del suelo empleado en cada anillo, por la observación física y sensibilidad hecha al tacto, se muestran en la tabla B.1 del anexo B.

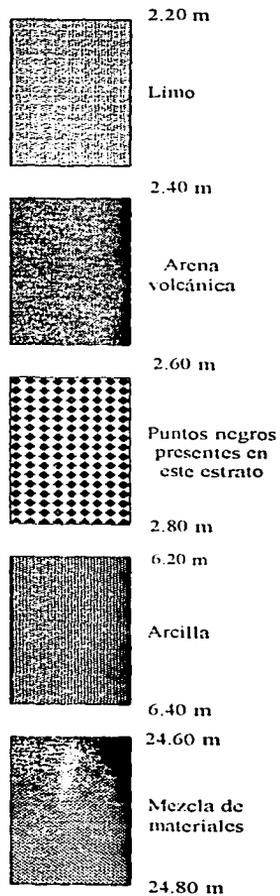


Figura 3.3 Distribución de estratos utilizados en la experimentación

El procedimiento para el montado de las columnas fue el siguiente:

a) Montaje de suelo en los anillos

Cada muestra de suelo esta contenida dentro de un tramo de tubo metálico (aluminio, hierro o de acero inoxidable) con tapa en ambos extremos, indicando en el tubo la posición, profundidad y localización del muestreo. La muestra de suelo colocada en el anillo es desplazada del cilindro mediante un émbolo accionado por una prensa hidráulica como la que se muestra en la figura 3.2.

El suelo contenido en el tubo es colocado sobre el émbolo mostrado en la figura 3.2, el cual se desplaza al activar el gato hidráulico, que lo eleva hasta un tope ubicado en la parte superior de la estructura que conforma a la prensa hidráulica. El suelo se desplaza del tubo hasta que sobresale aproximadamente 1 cm del anillo, se corta con un alambre de acero inoxidable y se ajusta a la altura de cada anillo. El material de suelo sobrante se guarda en bolsas de plástico para determinar algunos parámetros físicos y químicos del suelo.

Se procede de la misma manera para los demás anillos. Los anillos, una vez desmontados de la prensa, se almacenan en medio húmedo saturado para evitar que pierdan humedad.

Para evitar la disgregación de suelo al contacto con el agua, al anillo se le pegó una malla de acero inoxidable para que sirviera de soporte durante la prueba.

En la tabla 3.2, se muestra la masa de cada anillo con y sin muestra de suelo.

Tabla 3.2 Cantidad de suelo en cada anillo

# Prueba	Masa Anillo (g)	Masa Anillo + Suelo (g)
1	405	686
2	406	597
3	420	622
4	397	583
5	410	612
6	400	568
7	409	577
8	409	622

b) Montado de columnas

Se vierte agua destilada en el cilindro inferior hasta completar su capacidad, eliminando las burbujas formadas en las paredes y en la flecha del agitador. El anillo se limpia de las orillas para eliminar cualquier partícula que pueda evitar que el aro de hule selle y fugue el agua. En el esquema de la figura 3.1 se muestran las partes que constituyen una columna.

Se cuantifica el volumen de agua almacenado en la parte inferior del suelo para identificar condiciones iniciales de prueba de cada columna. Posteriormente, se rosca el cilindro superior hasta lograr que el anillo de hule selle la unión de ambas partes. Inmediatamente después se agrega poco a poco la solución de cadmio hasta llenarlo, se coloca la tapa y se desplaza todo el aire y el agua sobrante por el orificio central. Se coloca un tapón y se asegura que la columna no tenga fugas en las uniones de las piezas. También se cuantifica el volumen almacenado en la parte superior del suelo para fijar condiciones iniciales en cada prueba. Este procedimiento se lleva a cabo para cada una de las columnas empleadas en la experimentación.

Una vez hechos todos los montajes, los cuales deben hacerse lo más pronto posible para alterar lo menos las pruebas, las columnas se instalan en un soporte y se ubican en un sitio con control de temperatura para minimizar su efecto durante la prueba.

En la tabla 3.3 se resumen tanto los volúmenes de agua y solución almacenados en cada una de las columnas como la concentración de cadmio que les corresponde a cada una de ellas.

Tabla 3.3 Condiciones iniciales de operación de cada columna

# Prueba	mg/l cadmio	Vol. Sup. (ml)	Vol. Inf. (ml)
1	948	760	655
2	948	772	686
3	2502	755	667
4	948	753	695
5	948	761	640
6	948	760	660
7	2502	765	652
8	948	760	657

Las columnas se mantuvieron en un sitio aislado a un intervalo de temperatura de 20 a 26°C durante el tiempo que duraron las pruebas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPITULO CUATRO

4 RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

En este capítulo se hace una descripción de los resultados obtenidos de la caracterización del suelo y del agua residual, las pruebas de adsorción y la información recopilada durante las pruebas en columnas con los diferentes estratos de suelo descritos en el capítulo 3.

4.1 Características experimentales

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.1.1 Estratos del suelo

En la tabla 4.1 se muestran las características fisicoquímicas de los estratos de suelo empleados. Debido a la poca cantidad disponible de estrato de suelo, se determinaron aquellos parámetros que se consideraron más importantes para el estudio.

Tabla 4.1 Características fisicoquímicas de los estratos de suelo

Pba. No.	H	CIC	Sat. Base	M.O	Metales en estratos de suelo							
					Al	Ca	Cd	K	Fe	Na	Mg	Si
1	22.4	39.8	94.6	1.34	15525	5272	5.80	7630	30569	9749	4734	196869
2	44.2	47.4	84.6	0.58	4089	23528	5.79	10395	18201	16851	12793	298345
3	47.2	46.5	83.9	0.58	37368	19053	8.98	9666	21450	12822	40643	216697
4	47.2	30.3	87.4	0.41	14137	14226	6.58	9158	27395	17638	7557	265871
5	52.0	49.5	88.5	0.58	16625	8138	7.29	12147	27462	15476	8748	300415
6	78.8	42.6	77.6	6.96	3950	10162	5.99	9404	16361	17509	8984	276515
7	78.0	36.8	75.2	7.65	16657	11384	7.18	9067	19163	18155	13381	218694
8	50.9	41.7	90.4	2.66	21707	17757	9.58	14016	18734	12689	9178	230438

Pba. = Número de prueba; H = Humedad, expresada en por ciento ($\frac{\text{Peso}}{\text{Peso húmedo}} \times 100$); CIC = Capacidad de Intercambio Catiónico en meq/100 g suelo seco; Sat. Base = Saturación Base del suelo, expresada en por ciento; M.O. = Materia orgánica, expresada en por ciento; la concentración de metales en suelo está expresada en mg de metal / Kg de suelo seco.

En dicha tabla se puede observar que entre un estrato y otro, a pesar de su proximidad, existe variación en la concentración de los elementos caracterizados, quizá por el origen y la época en que se depositaron, o porque en la caracterización se recomienda digerir 0.5 gramos de muestra y es relativamente poco representativa de las características globales del suelo. En el

caso de cadmio los niveles de concentración son mayores que 5 mg/Kg de suelo (mayor que el valor de la tabla 2.2); quizás a consecuencia de las características volcánicas de la región y contaminación de fondo propiciada por la actividad humana. Elementos como hierro y aluminio caen en el intervalo de concentración reportados en la tabla 2.1, aunque en el caso de aluminio existe mucha variación, la cual puede atribuirse a la representatividad de la muestra por analizar y a posible error de tipo experimental. También se observa en la tabla 4.1 que los estratos del intervalo de 623 a 633 cm de profundidad (prueba 6 y 7) se diferencian de los demás por ser arcillas con alto contenido de humedad, capacidad de intercambio catiónico, del orden de 40 meq/g de suelo, y mayor contenido de materia orgánica (MO) con respecto a los demás estratos.

Con objeto de diferenciar visualmente un estrato de suelo de otro, en la figura 4.1 se muestra una fotografía con el corte de cada uno de éstos montados en los anillos de las pruebas en columnas. La numeración corresponde al de cada prueba realizada en las columnas. No se incluye el anillo de la columna 1 porque ese fue preparado de material superficial disgregado posteriormente.

En la figura 4.1 se puede apreciar claramente la diferencia que existe entre uno y otro estrato, como material fino y grueso, o una composición de varios. En el caso del estrato de la prueba 5, también se observan unos puntos oscuros que corresponden a la penetración de la raíz de plantas a esa profundidad. Raíces que quedan al morir la planta, permitiendo el paso de los contaminantes como si fuera una fisura o poro en el estrato del suelo.

En la figura 4.2 se aprecia el tipo de material microscópico que conforma parte del estrato de arcilla de 623 a 626 cm de profundidad, constituido, como se reporta en otros trabajos, por esqueletos de diatomeas y ostrácodos.

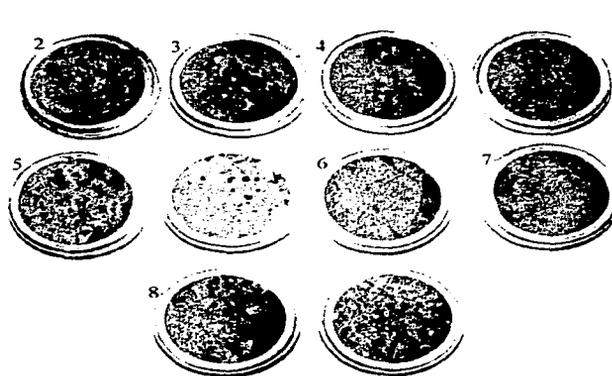


Figura 4.1 Característica visual de los estratos montados en las columnas

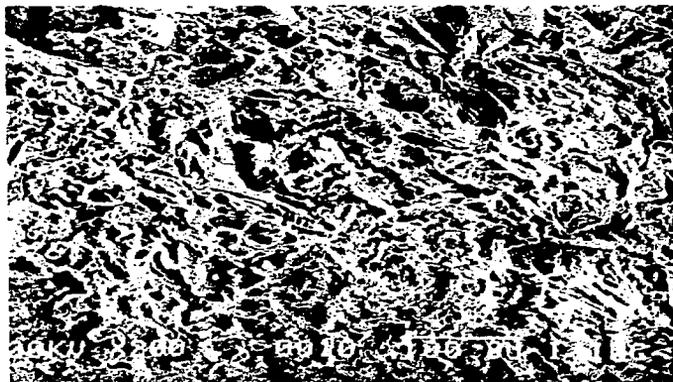


Figura 4.2 Observación por microscopía electrónica de una muestra de suelo de 623 a 626 cm de profundidad

4.1.2 Soluciones

En la tabla 4.2 se muestran las características de las soluciones utilizadas durante la experimentación con columnas. Las concentraciones de las soluciones de cadmio, en el caso de las isotermas de adsorción, se han resumido en la tabla 3.1.

Tabla 4.2 Características de las soluciones en la experimentación

SOLUCIÓN	pH	Color Unid. Pt/Co	Conduc. $\mu\text{mho/cm}$	Cadmio mg/l	Cianuro mg/l
I	11.9	7	18000	948	1877
II	12.2	16	38250	2502	5163
A. destilada	6.8	0	2.6	0	0

En esa tabla, la 4.2, se observa particularmente que los niveles de color de las soluciones iniciales son relativamente bajos para valores de pH y conductividad grandes, y que la concentración de cadmio de cada solución realmente corresponde a 948 y 2502 mg/l.

4.2 Adsorción de cadmio en estratos de suelo

4.2.1 Variación del pH de las soluciones con los estratos de suelo

En la figura 4.3 se muestra el efecto que tiene en el pH de las soluciones el contacto con el estrato de suelo para cada prueba. En términos generales, la capacidad del suelo para amortiguar el pH de la solución parece aumentar con la capacidad de intercambio catiónico, favorecida por el incremento del hidrógeno intercambiable (% Saturación Base) y la M.O. Al observar los resultados con respecto a la presencia de arcilla en los estratos, tal parece que al aumentar la proporción de ésta en el suelo el pH de la solución disminuye; variación que es más notoria conforme las soluciones son más diluidas.

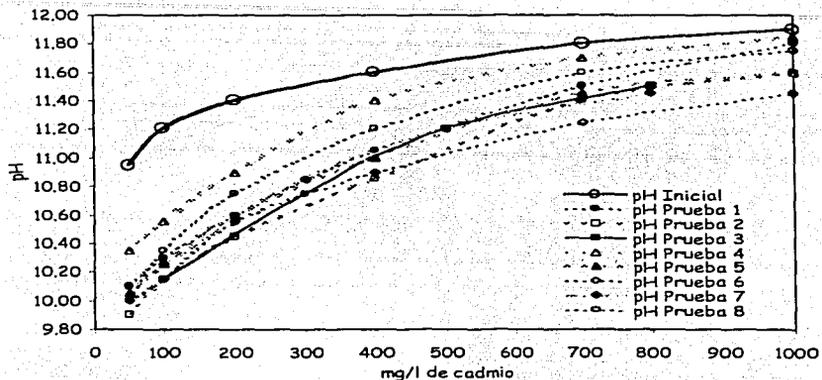
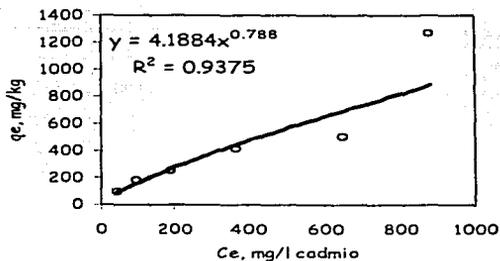
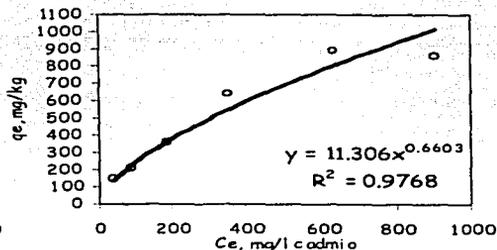


Figura 4.3 Variación del pH de las soluciones al contacto con el estrato de suelo



(a)



(b)

Figura 4.4 Isotherma de adsorción de cadmio del estrato de suelo de: a) 0 a 50 cm de profundidad (prueba 1); b) 623 a 626 cm de profundidad (prueba 6)

4.2.2 Isotermas de adsorción

Las figuras 4.4 y 4.5 representan la adsorción que tuvieron los suelos que sí presentaron este fenómeno.

Dadas las características arenosas del suelo entre 2.27 y 2.67 metros de profundidad, en los estratos hubo poca adsorción, y no se ajusta ésta a las isotermas de Freundlich y de Langmuir. En las figuras 4.4 y 4.5 se muestran las isotermas de Freundlich de los otros estratos de suelo, ya que son las que mejor se ajustan a la adsorción de cadmio en suelo (Selim, 1997); sin embargo, al evaluar las isotermas de Langmuir (ver anexo D), resulta que la correlación es mayor en algunos estratos del suelo de estudio como en otras pruebas hechas con suelo del Valle de México (Urquiza, 2000).

En el caso del suelo superficial, estrato de 0 a 50 cm de profundidad (figura 4.4), con características de arcilla de color café (ver anexo B) se logra obtener un coeficiente de adsorción, K_f , de 4.2 L/Kg para una correlación de 0.94. En la figura 4.4b, que representa el estrato de 623 a 626 cm de profundidad y corresponde a suelo tipo arcilloso, el coeficiente de adsorción, K_f , corresponde a 11.3 L/Kg para un coeficiente de correlación de 0.97

En el caso del estrato de 630 a 633 cm de profundidad fue necesario eliminar el último resultado por estar muy disperso y ser consecuencia de algún error de tipo experimental o analítico. Ese estrato también corresponde a un suelo arcilloso, y cuyo K_f y R^2 , como se puede apreciar en la figura 4.5a, tienen un valor aproximado de 7.1 L/Kg y 0.98, respectivamente. En tal caso, a pesar de haberse experimentado con mayor concentración de cadmio, el coeficiente no es mayor que el del sustrato de 623 a 626 cm de profundidad.

Así mismo, en la figura 4.5b que corresponde a la isoterma del estrato de 2463 a 2466 cm de profundidad y menor contenido de arcilla, el K_f tiene un valor de 2.1 L/Kg, para un coeficiente de correlación, R^2 , de 0.97. De acuerdo con las isotermas de adsorción, tal parece que los coeficientes de adsorción de cadmio aumentan conforme el estrato de suelo tiene mayor contenido de arcilla.

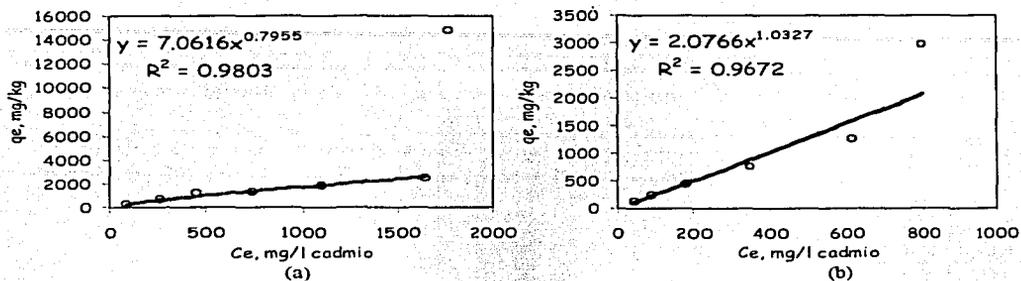


Figura 4.5 Isotherma de adsorción de cadmio del estrato de suelo de: a) 630 a 633 cm de profundidad (prueba 7); b) 2463 a 2466 cm de profundidad (prueba 8)



Figura 4.6 Muestreo de solución en columnas

4.3 Pruebas en columnas

En la figura 4.6 se muestra una fotografía de las columnas cuando se hace el muestreo periódico de migración de cadmio y cianuro a la solución de la parte inferior del estrato.

En la tabla 4.3 se resumen los niveles de pH, color, concentración de cadmio y cianuro en las soluciones al final de las pruebas en las columnas de experimentación. Se evaluó el color de las soluciones porque fue un parámetro que varío conforme transcurrió el tiempo de cada una de las pruebas.

Tabla 4.3 Niveles de parámetros al finalizar las pruebas

Prueba No.	Estrato cm	Sección	Color (Esc. P/Co)	Cadmio mg/l	Cianuro mg/l	pH
1	0-50	Superior	655	600	1043	10.4
		Inferior	553	390	799	10.2
2	227-230	Superior	380	521	945	10.7
		Inferior	456	497	945	10.7
3	234-237	Superior	738	1281	2408	11.3
		Inferior	820	1245	2369	11.2
4	244-247	Superior	334	490	926	10.8
		Inferior	482	489	907	10.8
5	264-267	Superior	326	498	945	10.8
		Inferior	419	498	926	10.8
7	630-633	Superior	351	1223	2369	11.2
		Inferior	396	1210	2330	11.2
8	2463-2466	Superior	181	418	780	10.8
		Inferior	233	396	751	10.8

En la tabla anterior, por las características del pH de las soluciones y por la concentración de cadmio tanto en la parte superior como inferior de cada columna, se puede asegurar que a excepción de la columna con estrato superficial en las demás se alcanzó el equilibrio. Además, se observa que la solución al estar en contacto con el suelo adquiere una coloración significativamente mayor que la inicial, siendo a su vez más colorida la solución inferior o de

muestreo; tal comportamiento indica que el color es propiciado por compuestos orgánicos e inorgánicos solubles presentes en el estrato de suelo al pH de la solución inicial, o por la formación de complejos de los elementos contenidos en el agua residual dados los niveles de concentración. A pesar de los niveles de hierro y de la materia orgánica presente en el suelo, no se puede establecer una relación de incremento de color por el contenido de éstos, a pesar de que existe un cambio de una prueba a otra. Aunque no es claro el comportamiento, en la prueba 3 se observa que la presencia de limo en el estrato produce mayor color en la solución. En dicha tabla no se incluyen los resultados de la prueba 6 porque continuó en operación dada la poca migración de los contaminantes en la arcilla.

De acuerdo con los resultados, es posible generalizar que la migración del agua residual conteniendo cadmio y cianuro provoca la disolución de algún elemento o compuesto del suelo, formando así algún complejo o compuesto colorido al paso por él, que después migra hacia la parte superior. Tal cambio de color del agua residual al contacto con el suelo permite asegurar que la contaminación por migración de los tóxicos se manifieste de forma distinta.

4.3.1 Migración de contaminantes a través de distintos estratos de suelo

- ***Cadmio***

En las figuras 4.7 a 4.10 se muestran esquemáticamente los resultados de las pruebas de migración de cadmio con respecto al tiempo en los diferentes estratos. En dichas figuras la línea horizontal punteada representa la concentración en equilibrio de cadmio en ambas soluciones si no hubiese adsorción en el estrato del suelo; se observa que, dependiendo del tipo de suelo, la adsorción de cadmio es mayor en unos casos que en otros porque no se alcanza la línea de equilibrio durante la prueba.

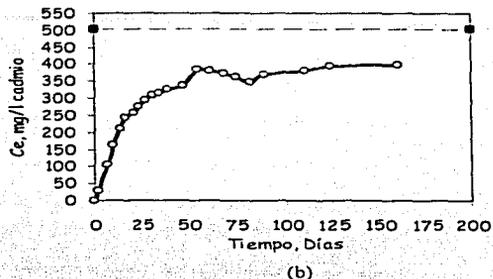
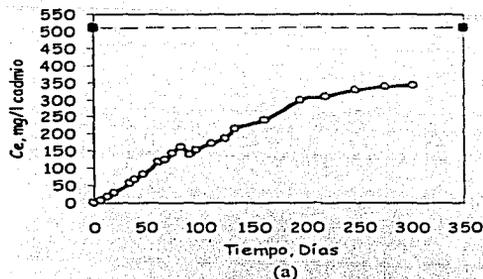


Figura 4.7 Migración de cadmio en estrato de suelo de: a) 0 a 50 cm de profundidad (prueba 1); b) 227 a 230 cm de profundidad (prueba 2)

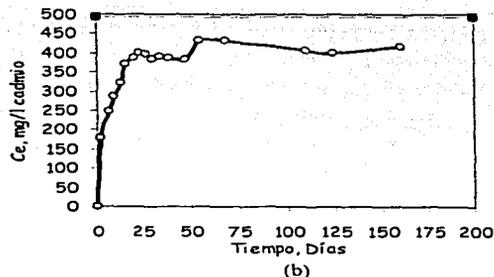
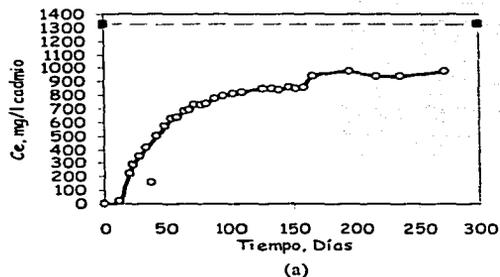


Figura 4.8 Migración de cadmio en estrato de suelo de: a) 234 a 237 cm de profundidad (prueba 3); b) 244 a 247 cm de profundidad (prueba 4)

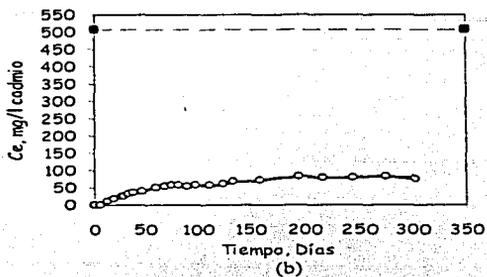
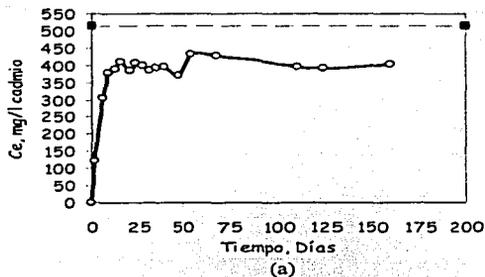


Figura 4.9 Migración de cadmio en estrato de suelo de: a) 264 a 267 cm de profundidad (prueba 5); b) 623 a 626 cm de profundidad (prueba 6)

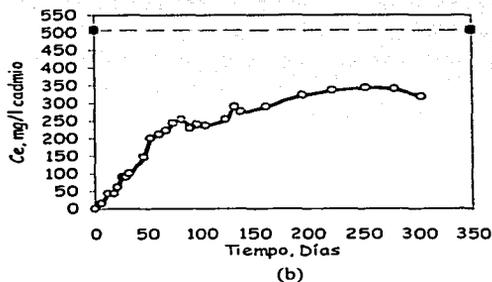
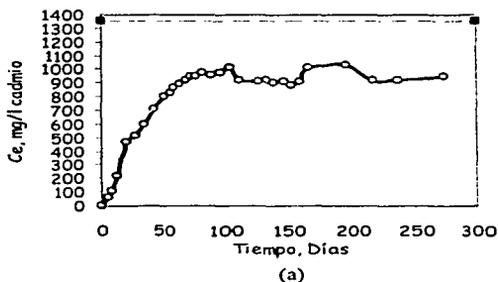


Figura 4.10 Migración de cadmio en estrato de suelo de: a) 630 a 633 cm de profundidad (prueba 7); b) 2463 a 2466 cm de profundidad (prueba 8)

En las figuras 4.7 a 4.10 se puede ver que la presencia de fisuras ocupadas por material arenoso, lentes de material granular u oquedades producidas por raicillas que cruzan el estrato de suelo aceleran la migración de cadmio a la parte inferior del estrato; tal es el caso de las figuras 4.7b, 4.8b y 4.9a. En los casos donde el estrato contiene mayor cantidad de material fino como limo y arcilla la migración es lenta, pero cuando el estrato es arcilloso la adsorción de cadmio es mayor y la migración es más lenta (ver figura 4.9b).

En la prueba que corresponde a la figura 4.10a, a pesar de ser una prueba con mayor concentración de cadmio que la de la figura 4.9b para estratos de suelo parecidos, la migración de cadmio es mucho mayor en el primer caso por efecto de concentración y por la presencia de arena en las fisuras del estrato (ver tabla del anexo B).

- ***Cianuro***

En las figuras 4.11 a 4.14 se representan los resultados de migración del cianuro en las pruebas. Como se requería mucha muestra (10 ml) para la extracción del cianuro, solamente se hicieron 4 muestreos para valorar dicho parámetro y no alterar los resultados de la migración de cadmio. Para no repetir resultados se prefirió representarlos en las figuras citadas que corresponden al análisis de los mismos. En dichas figuras se puede observar que, en general, el comportamiento de la migración de cianuro es parecido al de cadmio, tanto que en el caso del estrato constituido por arcilla (623 a 626 cm de profundidad) la migración es semejante.

4.3.2 Cantidad de cadmio adsorbido o retenido por los estratos de suelo de las pruebas en columnas

En la tabla 4.4 se resume la cantidad de cadmio adsorbido o retenido por cada estrato dispuesto en cada una de las columnas experimentales. El detalle de los cálculos se describe en el anexo E. En dicha tabla se puede observar que la mayor adsorción de cadmio, 6404 mg/Kg (ppm) de suelo seco, ocurre en uno de los estratos con mayor contenido de arcilla, es decir, el de 630 a 633 cm de profundidad. Aunque en menor cantidad, también los estratos de 234 a 237 y de 2463 a 2466 cm de profundidad adsorben 1403 y 1581 mg de cadmio/Kg de suelo en

base seca, respectivamente. La adsorción en los demás estratos fue menor que 400 mg/Kg, excepto el de 623 a 626 cm de profundidad (prueba 6) que, por los resultados de la isoterma, la adsorción podría compararse con la prueba 7.

Tabla 4.4 Cadmio retenido en los estratos de suelo de las pruebas en columnas

Prueba No.	Parte sup.	Parte Sup.	Parte Inf.	mg cadmio extraídos	mg cadmio retenidos	masa suelo seco (g)	mg Cd/Kg suelo seco
	mg cadmio inicio	mg cadmio final					
1	720	456	213	19	32	218	149
2	732	403	280	37	13	106	120
3	1889	967	672	100	150	107	1403
4	714	369	289	38	17	98	179
5	721	379	267	41	35	97	361
7	1914	936	621	120	237	37	6404
8	720	317	201	37	165	105	1581

4.3.3 Cantidad de cianuro retenido por los estratos de suelo en las columnas

En la tabla 4.5 se resumen los resultados de cianuro retenido por los estratos de suelo.

Tabla 4.5 Cianuro retenido en los estratos de suelo de las pruebas en columnas

# Prueba	Parte sup.	Parte sup.	Parte inf.	mg cianuro extraídos	mg cianuro retenidos	masa suelo seco (g)	mg CN/Kg suelo seco
	mg cianuro inicio	mg cianuro final					
1	1427	793	439	38	156	218	717
2	1449	730	533	72	114	106	1069
3	3897	1818	1280	200	601	107	5625
4	1413	697	537	76	104	98	1063
5	1428	720	497	80	132	97	1357
7	3949	1812	1196	241	700	37	18956
8	1427	593	388	73	373	105	3565

Los resultados de la tabla 4.5 indican que, de no existir una transformación o descomposición de los cianuros, la adsorción en los estratos de suelo, en general, tiene un comportamiento semejante al de cadmio. También se puede observar en dicha tabla que la cantidad de cianuro adsorbido es mayor que la de cadmio en la relación existente en el agua residual de experimentación (ver tabla 4.2). Tal comportamiento puede interpretarse como que el cianuro forma complejos con cadmio y constituyentes del estrato de suelo como hierro, o que al migrar a través de éste se transforma o descompone. Aparentemente la mayor adsorción de cianuro en el suelo, 18956 mg/Kg, se logró en el estrato con mayor contenido de arcilla.

4.4 Discusión de resultados

4.4.1 Isotermas de adsorción

La disminución del pH de la solución empleada al contacto con el correspondiente estrato de suelo parece ser debido a la cantidad de arcilla presente, así como sus características propias como son la capacidad de intercambio catiónico, materia orgánica y saturación base.

En los estratos de 227 a 267 cm de profundidad, por tener características de material arenoso, no se observaron niveles de adsorción de cadmio significativos que respondieran a una isoterma de adsorción de Langmuir o Freundlich. En cambio, en el caso del suelo superficial, de 0 a 50 cm de profundidad, el coeficiente de adsorción, K_r , es comparable por el orden de magnitud con los resultados obtenidos de los estratos arcillosos de 623 a 633 y de 2463 a 2466 cm de profundidad, aunque con algunas variaciones propias de la experimentación. El mayor coeficiente de adsorción de cadmio, $K_r = 11.3 \text{ L/Kg}$, se logra en el estrato de suelo de 623 a 626 cm de profundidad, clasificado como material arcilloso. En el caso de la isoterma de Langmuir se obtienen resultados con el mismo comportamiento que la de Freundlich (ver anexo D, tabla D.8).

4.4.2 Pruebas en columnas

- **Cadmio**

A pesar de que no se obtuvieron isotermas de adsorción de cadmio en los estratos de suelo entre 227 y 267 cm de profundidad, en las pruebas en columnas algunos de esos estratos fueron los que tuvieron menor adsorción de cadmio, exceptuando el estrato de 234 a 237 cm de profundidad, constituido principalmente por limo y arena fina negra. Tal comportamiento se atribuye a la menor permeabilidad (ausencia de fisuras u oquedades), al gradiente de concentración y a la posible formación de partículas coloidales complejas que, por su tamaño y carga, son retenidas en la superficie o los poros del estrato de suelo.

Por otro lado, se demuestra que el o los estratos de suelo que contienen mayor proporción de arcilla adsorben mayor cantidad de cadmio, sea ésta por la permeabilidad, tamaño de partículas contaminantes y por la propia capacidad de adsorción (CIC, MO, etc.) de la propia arcilla. En la tabla 4.4, prueba 7, se puede ver ese comportamiento, a pesar de que el gradiente de concentración es comparable con el de la prueba 3. Además, la presencia de material granular, fisuras y lentes de arena ocupando estas, así como oquedades producidas por raíces, limitan la capacidad de adsorción del cadmio por el suelo y facilitan su migración.

- **Cianuros**

En las figuras 4.11 a 4.14 se representan gráficamente los resultados obtenidos de cianuro calculado a partir de los resultados de cadmio, tomando como base la relación obtenida del análisis de la solución del agua residual (ver detalles de cálculo en el anexo D).

Dado el mayor nivel de concentración del cianuro con respecto a cadmio, 2:1, la migración de éste en el estrato del suelo es siempre superior a la de cadmio, lo cual implica mayor riesgo de contaminación de las fuentes de agua.

En las figuras citadas también se puede observar que en algunas pruebas la concentración de cianuro determinada es superior a la calculada de la relación $CN^- : Cd$ del agua residual, y en otras es menor. Cuando la concentración real de cianuros es mayor que la calculada, se supone que parte del cianuro que formaba complejo con el cadmio adsorbido en el suelo migra a la solución inferior y que el cianuro formando complejo con otro catión de la solución migra a través del suelo sin ser adsorbido por efecto del gradiente de concentración. En cambio, cuando la concentración real de cianuro es menor que la calculada de la relación inicial, se supone que se adsorbe el cianuro formando algún complejo con cationes del suelo como hierro, o que se descompone éste al paso por el suelo.

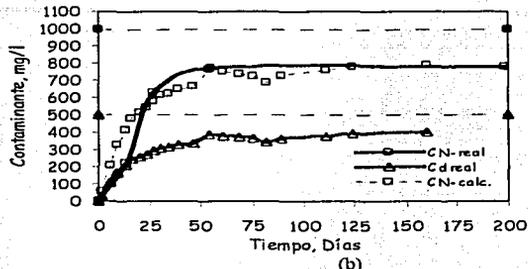
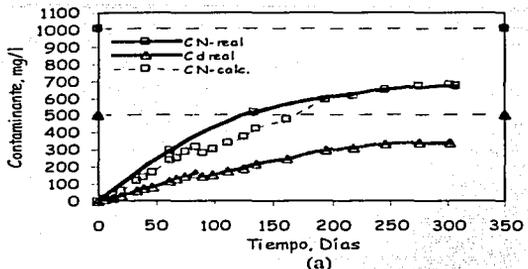


Figura 4.11 Migración de cadmio y cianuro en los estratos de suelo de: a) 0 a 50 cm de profundidad (prueba 1); b) 227 a 230 cm de profundidad (prueba 2)

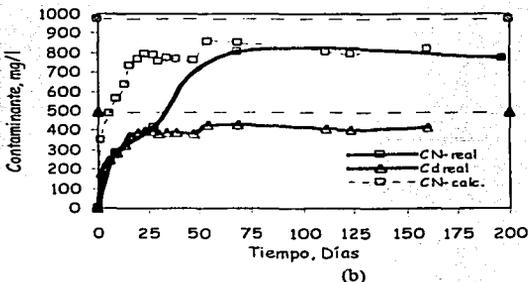
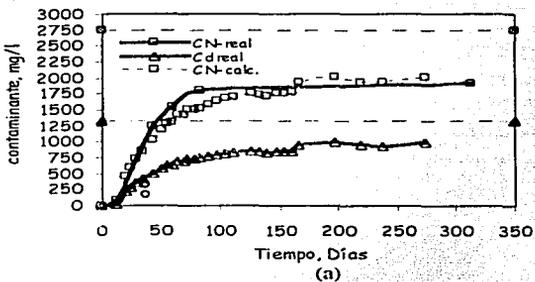


Figura 4.12 Migración de cadmio y cianuro en los estratos de suelo de: a) 234 a 237 cm de profundidad (prueba 3); b) 244 a 247 cm de profundidad (prueba 4)

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

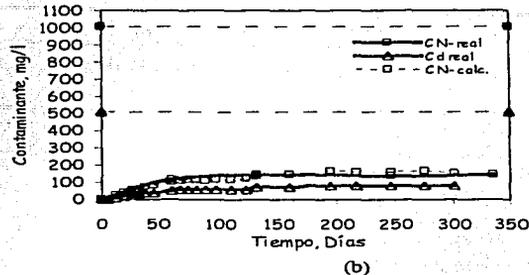
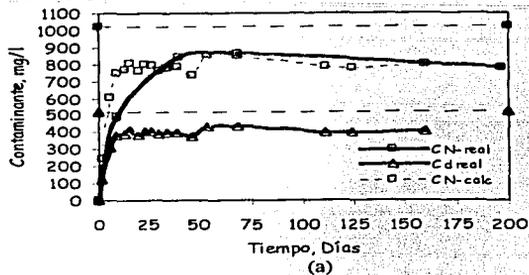


Figura 4.13 Migración de cadmio y cianuro en los estratos de suelo de: a) 264 a 267 cm de profundidad (prueba 5); b) 623 a 626 cm de profundidad (prueba 6)

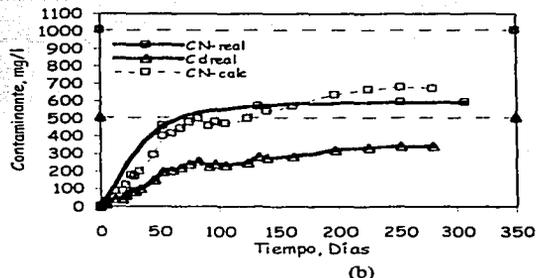
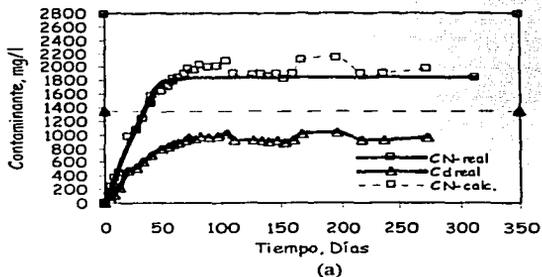


Figura 4.14 Migración de cadmio y cianuro en los estratos de suelo de: a) 630 a 633 cm de profundidad (prueba 7); b) 2463 a 2466 cm de profundidad (prueba 8)

4.4.3 Discusión general

Al comparar la adsorción de cadmio de las pruebas en columnas y los resultados para evaluar las isotermas, para una relación inicial equivalente de cadmio/suelo (ver anexo D), se observa en general que en las pruebas en columnas hay más adsorción de cadmio; atribuible ésta al mayor tiempo de contacto, al efecto filtrante y a las posibles transformaciones que ocurran al interactuar con los iones del suelo.

De acuerdo con los resultados, los estratos de arcilla en el suelo son una barrera, por su baja permeabilidad, para la migración de contaminantes como cadmio y cianuro, siempre y cuando no existan fracturas o fisuras que contengan arena o materiales granulares que faciliten la migración a mayor profundidad y que contaminen más rápidamente el acuífero. Por lo tanto, al existir un estrato de arcilla o de un material poco permeable, es fácil que los contaminantes, en este caso Cd y CN⁻, por advección migren horizontalmente a otras zonas de mayor permeabilidad. En la figura 4.15 se muestra un esquema conceptual respecto a la posible dispersión de los contaminantes.

Derrame de agua residual

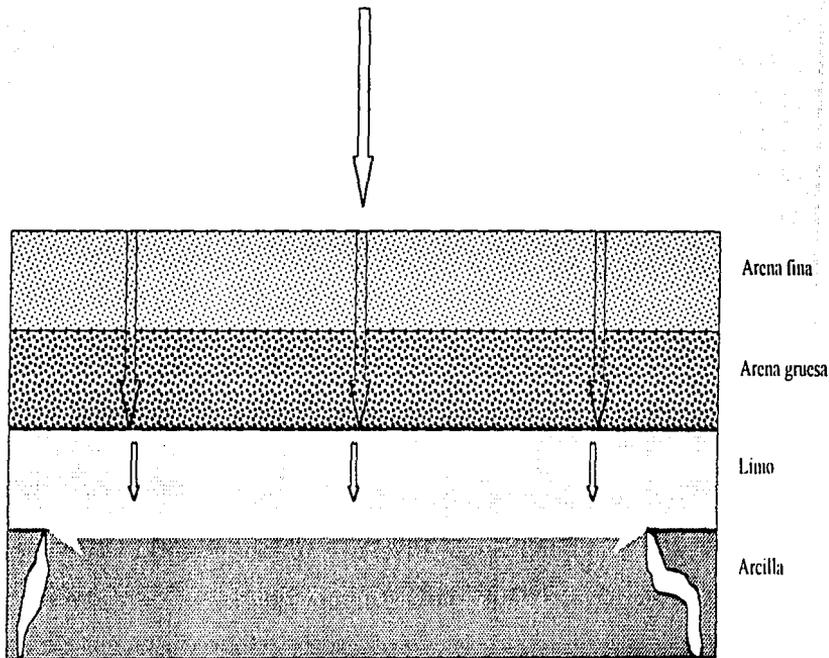


Figura 4.15 Esquema de dispersión de cadmio y cianuro en el subsuelo

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A pesar de que la concentración de cianuro es aproximadamente el doble que la de cadmio, y que el comportamiento en los estratos de suelo es parecido, el riesgo de contaminación por cadmio a los mantos acuíferos es mayor dados los límites permisibles establecidos por la normatividad (NOM-127-SSAL-1994).

La migración de cadmio en arcilla es un proceso lento, ya que para lograr el equilibrio de las soluciones en un estrato de 3 cm de espesor se requirieron que transcurrieran más de 300 días.

Las pruebas de adsorción y en columnas con los estratos demuestran que cada estrato se comporta de diferente manera. La arcilla adsorbe mayor cantidad de contaminante y limita la migración, la arena es prácticamente inerte y, por su mayor permeabilidad, permite la contaminación más rápidamente.

En estratos arenosos prácticamente no hay adsorción de cadmio y no se puede representar la información en una isoterma. En cambio, en aquellos estratos que predominan características de arcilla, la adsorción de cadmio se ajusta tanto a la isoterma de Freundlich como a la de Langmuir.

La poca cantidad de suelo utilizada en las pruebas para evaluar las isotermas y la heterogeneidad del mismo induce fuentes de error durante la experimentación produciendo muchas variaciones en los resultados.

CAPITULO CINCO

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

El pH de las soluciones en la evaluación de las isothermas de adsorción varía dependiendo del tipo de estrato de suelo, siendo menor conforme es mayor el contenido de arcilla en el estrato, esto debido al hidrógeno intercambiable, así como a la capacidad de intercambio catiónico.

La adsorción en los estratos que contienen material granular (arena) y muy poca cantidad de arcilla o limo, no se ajusta a las isothermas de Freundlich y Langmuir debido a que la adsorción de cadmio es prácticamente insignificante. En cambio, en los estratos identificados como arcillosos, como es el caso de 0 a 50, 623 a 626, 630 a 633 y 2463 a 2466 cm de profundidad, los coeficientes de adsorción, K_f , son de 4.2, 11.31, 7.1 y 2.1 L/Kg, respectivamente. El mayor valor del coeficiente corresponde al estrato de mayores características arcillosas. En el caso de las isothermas de Langmuir los coeficientes corresponden a 2, 3.5, 2.7 y 2.5 L/Kg (ver anexo D), coincidiendo el mayor valor para el estrato de características arcillosas.

El contacto de la solución de cadmio con el suelo propicia un cambio de color en ésta, quizá debido a la interacción del cadmio o del cianuro con el suelo (formación de ferricianuros) y, en general, a la disolución de hierro o de materia orgánica presente en el estrato de suelo. Comportamiento que es muy importante conocer porque al contaminar un estrato saturado, la manifestación de contaminación puede ser diferente, como es el caso de producción de color.

La migración de cadmio y cianuro en las pruebas en columna, se debe a factores tales como el gradiente de concentración, a las características del material que contiene el estrato de suelo (arena, limo, arcilla, etc), al tiempo de contacto y a los huecos o fisuras que existen en el estrato. Así, resulta que la mayor migración sucede en los estratos con más contenido de material granular y en aquellos que presentan fisuras y cavidades producto de la raíz de la vegetación, que corresponden a los menos profundos, salvo el estrato de 234 a 237 cm de profundidad que por su mayor contenido de limo adsorbe 1403 mg de cadmio por Kg de suelo.

Los estratos de 0 a 267 cm de profundidad (excepto el de 234 a 237 cm), por su contenido de arena, fisuras y huecos de raíces, adsorben en promedio, en las pruebas con columnas, del orden de 202 mg/Kg. En el estrato de 630 a 633 cm de profundidad, por sus características arcillosas, la adsorción es de 6404 mg/Kg, que corresponde al estrato con un K_r de 7.1 L/Kg. Y en el estrato de 2463 a 2466 cm de profundidad, por contener arcilla, limo y arena, la adsorción es de 1581 mg/Kg. En este tipo de pruebas el suelo adsorbe más cianuro que cadmio; en general, la adsorción es mayor que el doble de cadmio.

Las fisuras rellenas de material granular en un estrato arcilloso permiten que los contaminantes migren más fácilmente que en estratos semejantes sin fisuras, a pesar de la capacidad de adsorción del estrato.

La adsorción de cadmio en pruebas con columnas es mayor que la de las isotermas de adsorción al comparar pruebas con relaciones iniciales equivalentes de cadmio-suelo (ver anexo D). Tal diferencia de adsorción se atribuye al tiempo de contacto suelo-solución y a las propiedades físicas y químicas del tipo de material presente en el estrato.

Al haber un estrato más permeable (arenoso) en la parte inmediata superior de un estrato arcilloso, el contaminante migrará más rápidamente en el horizonte que en la vertical, contaminando áreas con uso distinto del suelo. Sin embargo, si el estrato arcilloso tiene fisuras o cavidades rellenas con el material granular, entonces la contaminación de otros estratos más profundos será más rápida, con riesgo de contaminación del acuífero.

Al hacer una evaluación del posible efecto contaminante de un litro de la solución de agua residual (950 mg/l de Cd) utilizada durante la experimentación, resulta que esta es suficiente para contaminar 185 m³ de agua de abastecimiento (NOM-127-SSAL-1994). Por tanto, si se derrama agua de proceso de galvanoplastia el volumen de agua contaminada será mucho mayor. En el caso del cianuro, como la norma es menos estricta, el volumen contaminado es menor. Esto demuestra que un derrame accidental de una agua de este tipo podría provocar un gran daño en las fuentes de abastecimiento y, por lo tanto, en los seres vivos que la ingieran.

A pesar de que existe información a nivel internacional con respecto a los límites permisibles de cadmio en suelo, no se establecen diferencias de concentraciones dependiendo del uso del suelo. Se recomienda que se aplique según el uso del suelo.

5.2 Recomendaciones

Para realizar la evaluación de las isothermas de adsorción se deberá utilizar una mayor cantidad de suelo, mientras eso sea posible, para disminuir el error debido a la heterogeneidad de éste.

Las columnas de experimentación deben de estar bien ajustadas, de tal forma que no entre aire durante los muestreos, además de montarse lo más rápido posible para alterar lo menos posible las condiciones naturales del suelo.

Para conocer aún más el comportamiento de cadmio, si es posible, emplear más estratos de suelo a diferentes profundidades. Si se desea, evaluar las isothermas de adsorción para cianuro en estratos de suelo y ver el comportamiento de este contaminante.

Evaluar el comportamiento que tiene el cadmio al utilizar agua que contenga otro metal de la industria de la galvanoplastia, tanto en la evaluación de isothermas de adsorción como en las pruebas en columna.

La mejor forma para disminuir la contaminación en los procesos electrolíticos, y en los procesos industriales en general, es por medio de la sustitución de materias primas por otros productos menos tóxicos, impermeabilización de las áreas de operación, minimización de los derrames optimizando los procesos (reuso del agua), el tratamiento y la disposición adecuada de los residuos.

REFERENCIAS
BIBLIOGRÁFICAS

44th Metal Finishing for guidebook directory; Metals and plastics publications, Inc, 1976.

Alberty A. R., Farrington D.; Físicoquímica versión SI, Compañía editorial continental, Primera Edición; 1984.

Alloway B. J.; Heavy metals in soils; Chapman and Hall, Blackie Academic & Professional; Second edition, 1995.

Angenault J.; Diccionario enciclopédico de química, Primera edición, CECSA, 1998.

APHA-AWWA-WPCF; Standards Methods for the examination of water and wastewater, 19th Edition, 1995.

Atkins P. and Loreta J.; Chemistry molecules, matter and change; W. H. Freeman and company; Third Edition, 1997.

Atkins P. W; Físicoquímica, Tercera edición, Addison-Wesley Iberoamericana, 1991.

ATSDR (Agency for toxic substances and disease registry) Toxfaqs; Cadmium; Atlanta: U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service; 1993.

Benefield D. Larry, Judkins F. Joseph Jr., Weand L. Barron; Process chemistry for water and wastewater treatment, Prentice Hall, 1982.

Bird R. B., Stewart E. W. and Lightfoot N. E.; Fenómenos de transporte, Primera edición, Editorial. Reverte, 1995.

Blum W. and Hogaboom B. G.; Galvanotecnia y galvanoplastia.- Dorado-Plateado-Níquelado-Cromado, CECSA, Novena reimpresión 1992 (Primera edición, 1964).

Brady E. J., Rusell W. J. and Holum R. J.; Chemistry matter and its changes, John Wiley & Sons, Inc, 2000.

Burden S. D. and Sims L. J.; EPA, Office of solid waste and emergency response, Ground water issue, Fundamentals of soil science as applicable to management of hazardous wastes, EPA/540/S-98/500, 1999.

Castellan W. G.; Fisicoquímica, Addison Wesley Iberoamericana, Tercera edición, 1987.

Chombo B. V.; Química analítica (en solución), Universidad Autónoma del Estado de México (UAEM) (Colección: Ciencias y técnicas/21), Primera edición, 1993.

Comisión Ambiental Metropolitana a, En colaboración con: GTZ - Sociedad Alemana de cooperación técnica TÜV Arge-Mex; Manual de minimización, tratamiento y disposición; Concepto de manejo de residuos peligrosos e industriales para el giro de la galvanoplastia; 1998.

Comisión Ambiental Metropolitana b, Agencia Alemana de Cooperación Técnica (GTZ), Gobierno del Estado de México, Gobierno del Distrito Federal, Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT); Bases conceptuales y de diagnóstico del programa para la prevención y manejo integral de residuos peligrosos en la zona metropolitana del valle de México, edición: Centro empresarial de asesoría, S.C., 2002

Cushnie C. Jr. G.; Pollution prevention and control technology for plating operations, National Center for manufacturing sciences and National Association of metal finishers, 1994.

Doménech X.; Química ambiental, El impacto ambiental de los residuos, Miraguano ediciones (Madrid), Segunda edición, 1994.

Droste L. R.; Theory and practice of water and wastewater treatment, John Wiley & Sons, Inc, 1997.

Enciclopedia Mc Graw-Hill de ciencia y tecnología; Segunda edición, Tomo 2, Mc Graw-Hill, 1992.

EPA a, A cooperative effort by: Office of radiation and Indoor air, Office of solid waste and emergency response, Office of environmental restoration; Understanding variation in partition coefficient, K_d , Values, Volume I: The K_d model, Methods of measurement, and application of chemical reaction codes, EPA 402-R-99-004A, 1999.

EPA b, A cooperative effort By: Office of radiation and Indoor air, Office of solid waste and emergency response, Office of environmental restoration; Understanding variation in partition coefficient, K_d , Values, Volume II: Review of geochemistry and available K_d values for cadmium, cesium, chromium, lead, plutonium, radon, strontium, thorium, tritium, and uranium, EPA 402-R-99-004B, 1999.

EPA c; Health effects notebook for hazardous air pollutants-draft, Cadmium and compounds, EPA-452/D-95-00, PB95-503579, 1994.

EPA d, Office of air quality planning and standards (OAQPS); Emission factor documentation for AP-42, Section 12.20, Electroplating final report, EPA 68-D2-0159, 1996.

EPA e, Office of air quality planning & standards (OAQPS); Background report, AP-42, Section 12.3: Primary copper smelting, 1995.

EPA f, Office of air quality planning & standards (OAQPS); Background report, AP-42, Section 12.7: Primary zinc smelting, 1995.

EPA g, Office of compliance sector notebook project; Profile of the aerospace industry, 1998.

EPA h, Office of compliance sector notebook project; Profile of the metal casting industry, EPA/310-R-97-004, Electronic version, 1998.

EPA i, Office of compliance sector notebook project; Profile of the electronics and computer industry, 1995.

EPA j, Office of compliance sector notebook project; Profile of the fabricated metal products industry, EPA/310-R95-007, Electronic version, 1995.

EPA k, Office of compliance sector notebook project; Profile of the nonferrous metals industry, EPA/310-R-95-010, Electronic version, 1995.

EPA l, Office of compliance sector notebook project; Profile of the fossil fuel electric Power generation industry, EPA/310-R-97-007, Electronic version, 1997.

EPA m, Office of compliance sector notebook project; Profile of the metal mining industry, EPA/310-R-95-008, Electronic version, 1995.

EPA n, Office of compliance sector notebook project; Profile of the rubber and plastics industry, EPA/310-R-95-016, Electronic version, 1995.

EPA ñ, Prevention, pesticides and toxic substances (7101); Fate, Transport and transformation test guidelines OPPTS 835.1210; Soil thin layer chromatography, EPA712-C-98-047, 1998.

EPA o, The effluent guidelines division office of water regulations and standards and permits division office of water enforcement and permits; Guidance manual for electroplating and metal finishing pretreatment standards, EPA 68-01-6514, 1984.

EPA p, United states effluent guidelines division and permits division Washington DC 20460; Guidance manual for battery manufacturing pretreatment standards, EPA 68-01-6514 and 68-01-7043, 1987.

Feliú B. A.; Manual de técnicas de tratamiento del terreno, Gráficas Arias Montano, S. A (Madrid), 1999.

Filov V. A., Bandman A. L., Ivin B. A.; Harmful chemical substances; Volume one; Elements in groups I-IV of the periodic table and their inorganic compounds; Enviromental chemistry series; PTR Prentice Hall; 1993.

Friberg Lars, Nordberg F. Gunnar, Vouk B. Velimir; Handbook on the toxicology of metals; Volume two; Elsevier; Second edition; 1986.

Gebelein G. Ch.; Chemistry and our World, WM. C. Brown Publishers (WCB), 1997.

Glynn J. and Gary W. H.; Environmental science and engineering, Second edition, Prentice Hall, 1996.

Gordon M. Barrow; Physical Chemistry, Mc Graw-Hill, Sixth edition , 1996.

Greenpeace international; PVC: Toxic waste in disguise (GP), 1992.

Hawley; Diccionario de química y de productos químicos, Nueva edición, Ediciones Omega, S. A (Barcelona), 1993.

Hill W. J. and Kolb K. D.; Chemistry for changing times, Prentice Hall, Eighth edition, 1998.

Hung C. H., Pavlostathis S. G.; Fate and transformation of thiocyanate and cyanate under methanogenic conditions, Appl. Microbiol. Biotechnol, Vol. 49, pp 112-116, 1998 (Springer-Verlag).

Hutchinson T. C. and Meema K. M.; Lead, mercury, cadmium and arsenic in the environment, Scientific Committee on problems of the environment scope, 1987.

Incropera P. F. and Dewitt P. D.; Fundamentals of heat and mass transfer, John Wiley & Sons, Third edition, 1990.

Irwin, R. J, Mouwerik V. M., Stevens L., Seese D. M., Basham W.; Environmental contaminants encyclopedia, entry cadmium and entry on cyanide(s), National Park Service, Water resources division, Fort Collins, Colorado, 1997.

Jackson R. W. A. and Jackson M. J.; Environmental science.- The natural environment and human impact, Longman, 1996.

Kaiser A., Wenger K., Keller A., Attinger W., Felix H. R., Gupta S. K., Schulin R.; Enhancement of phytoextraction of Zn, Cd, and Cu from calcareous soil: The use of nta and sulfur amendments, Environmental Science & Technology, Vol. 34, N°9, pp 1778-1783, 2000.

Kirk-Othmer; Encyclopedia of chemical technology; Volume 4, 7, 9; Fourth edition; John Wiley & Sons, 1992.

Klaassen D. Curtis, Ph. D, Watkins B. John, Ph. D; Manual de Toxicología, La ciencia básica de los tóxicos, Quinta edición, Mc Graw-Hill Interamericana, 2001.

Knight P. B., Chaudri M. A., McGrath P. S., Giller E. K.; Determination of chemical availability of cadmium and zinc in soils using inert soil moisture samplers, Environmental pollution, Vol. 99, N° 3, pp 293-298, Elsevier science ltd., 1998.

Knox C. R., Sabatini A. D. and Canter W. L.; Subsurface transport and fate processes, Lewis Publishers, 1993.

Krogmann Uta and Boyles S. Lisa; Land application of sewage sludge (Biosolids) # 2 Regulations and guidelines, FS 952, Rutgers Cooperative Extension, 2000.

La Grega D. M., Buckingham L. P. and Evans C. J.; Tratamiento de residuos tóxicos, Volumen 1 y 2, Mc Graw-Hill, 1996.

Labunska, I., Santillo, D., Jonson, P. Stringer, R. & Stepheson, A.; Heavy metals and organic contaminants in the vicinity of the Teshima Island illegal dumpsite, Kagawa Prefecture, Japan; Greenpeace Research Laboratories, Technical Note 02/00, 2000.

Lacatusu R., Appraising levels of soil contamination and pollution with heavy metals; In H. J. Heineke, W. Eckelmann, A. J. Thomasson, R. J. A. Jones, L. Montanarella and B. Buckley (eds.) Land Information Systems: Developments for planning the sustainable use of land resources; Soil Bureau Research Report No. 4, EUR 17729 EN, 1998, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.

Laidler J. K. and Meiser H. J.; Fisicoquímica, Compañía editorial continental, S. A de C. V, Primera Edición, 1997.

Li Z. and Shuman M. L.; Mobility of Zn, Cd and Pb in soils as affected by poultry litter extract.-leaching in soil columns, Environmental pollution, Vol. 95, pp 219-226, Elsevier science ltd, 1997.

Lodge P. James Jr.; Methods of air sampling and analysis; Intersociety committee, AWWA, ACS, AICHE, APWA, ASME, AOAC, HPS, ISA; Lewis Publishers, Inc.; Third edition; 1989.

López H. F., Sanz A. M.; Introducción a la química de materiales, Colegio de ingenieros de caminos, canales y puertos, Rugarte, S. L (Colección Escuelas, España), 1997.

Mahn J. William; Academic Laboratory Chemical Hazards Guidebook, Van Nostrand Reinhold; 1991.

Manahan E. S.; Environmental chemistry, Lewis publishers, Fifth edition, 1991.

Maron H. S. y B. L. J.; Fisicoquímica fundamental, Editorial Limusa, 1987.

Martínez Ricardo; Comunicación verbal fundamentada en su experiencia, 2000.

Mclean E. Joan and Bledsoe E. Bert; Behavior of metals in soils; EPA Ground Water Issue, EPA/540/S-92/018; 1992.

Montgomery W. C.; Fundamentals of geology, Third edition, WCB Mc Graw Hill, 1997.

Murck W. B., Skinner J. B. and Porter C. S.; Environmental geology, John Wiley & Sons, Inc, 1996.

National Academy of sciences, The national Academy of engineering and the institute of Medicine; Mexico City's water supply, Improving the outlook for sustainability; National Academy press, Washington, D.C. 1995.

Noack G. A., Grant D. C. and Chittleborough D.; Colloid movement through stable soils of low cation-exchange capacity, Environmental science & technology, Vol. 34, N°12, pp 2490-2497, 2000.

Nriagu , J. O.; "A Global Assessment of Natural Sources of Atmospheric Trace Metals", Nature, Vol. 338, pp 47-49, 1989.

Oullette J. R.; Introduction to general, organic, and biological chemistry; Prentice Hall, Fourth edition; 1997.

Oweis S. I. and Khera P. R.; Geotechnology of waste management, Second edition, PWS Publishing company. 1998.

Pablo F., Buckney R. T., Lim R. P.; Toxicity of cyanide, iron-cyanide complexes, and a blast-furnace effluent to the banana prawn, *Penaeus monodon*; Bull. Environm. Contam. and Toxicol, Vol. 58, pp 822-829; Springer-Verlag New York, 1997.

Perkin Elmer; Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry; 1982.

Petrucci R. H. and S. H. W.; Química general, Prentice Hall, Séptima edición, 1999.

Pinzón U. L. F.; Interacción de los metales pesados (Cr^{6+} , Cd, Pb, Ni) entre el sedimento y la columna de agua, en el caso del río Bogotá (Colombia), Universidad Militar Nueva Granada, Colombia, 1999.

Press F. and Siever R.; Understanding earth, Second edition, W. H. Freeman and Company (New York), 1998.

Radel R. Stanley, Navidi H. Marjorie; Chemistry; Second Edition; West Publishing Company; 1994.

Rayner G.-Canham; Química inorgánica descriptiva, Prentice Hall, Segunda edición 2000.

Reigart R. J. and Roberts R. J.; Manejo de los envenenamientos por pesticidas, Quinta edición, EPA 735-R-98-004, 1999.

Reynolds D. T. and Richards A. P.; Unit operations and processes en environmental engineering, Second edition, PWS Publishing Company, 1996.

Seiler G. Hans, Sigel Astrid, Sigel Helmut; Handbook on metals in clinical and analytical chemistry; Marcel Decker, Inc.; 1994.

Salvadó J. E.; Recubrimientos electrolíticos brillantes, ediciones CEDE (España), Primera edición, 1963.

Selim M. H and Amacher C. M.; Reactivity and transport of heavy metals in soils, Lewis Publishers, 1997.

Skoog A. Douglas, Leary J. James; Análisis instrumental; Mc Graw-Hill; Cuarta edición; 1994.

Slejko L. F.; Adsorption technology: A step-by-step approach to process evaluation and application, V.19, Marcel Dekker, Inc, 1985.

Tan H. K.; Soil sampling preparation and analysis, Marcel Dekker, Inc., 1996.

Tebbutt T. H. Y; Fundamentos de control de la calidad del agua, Limusa, 1995.

The World Bank Group in collaboration with the United Nations Environment Programme and the United Nations industrial development organization; Pollution prevention and abatement handbook 1998 toward cleaner production, The World Bank Group, Washington, D. C., 1998.

Tototzin G. M. A.; Desarrollo y comparación de 2 métodos fisicoquímicos para la determinación de cianuros en el agua, Tesis de Licenciatura, Universidad de Ciencias Químicas e Ingeniería; Cuernavaca, Morelos, 1996.

Umland B. J. and Bellana M. J.; General chemistry, Third edition, Brooks/cole publishing company, 1999.

Urquiza Moreno Ernestina María Guadalupe; Efecto de las variables experimentales en la evaluación de las isotermas de adsorción de cadmio en suelo, Tesis de Maestría, División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, 2000.

Vallespin M. L., Sánchez L., Calvo M.; Cadmio en leche y otros alimentos, Tecnología y bioquímica de los alimentos, Universidad de Zaragoza, España (Revista Medspain, Copyright 1998-2000), 1996.

Vemulapalli G. K; Physical chemistry; Part A and B; Prentice Hall, inc; 1993.

Vargas Páramo Javier; Transporte difusivo de los metales pesados cadmio y plomo en arcillas del Valle de México, Tesis de Maestría, División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, 1996.

Welty R. J., Wicks E. Ch. and Wilson E. R.; Fundamentos de transferencia de momento, calor y masa, Limusa-Wiley, Segunda edición, 2000.

Willard H. Hobart, Merritt L. Lynne Jr., Dean A. John, Settle A. Frank Jr.; Métodos instrumentales de análisis; CECSA; Cuarta reimpresión primera edición; 1986.

ANEXO A

A.1 Proceso de galvanoplastia

El depósito del metal se realiza mediante la aplicación de corriente eléctrica (directa) o sin esta, por la aplicación de productos químicos. Un ejemplo de recubrimiento sin aplicación de corriente eléctrica es el de níquel, en el cuál, el metal se deposita mediante reacciones de óxido-reducción, por la acción de un agente reductor; o como el cobre, que es empleado en las placas de circuitos impresos (EPA i, 1995; Comisión Ambiental Metropolitana a *et al.*, 1998). Aunque también existe el recubrimiento de níquel con aplicación de corriente eléctrica.

Cuando se aplica corriente eléctrica, el metal de interés en solución se deposita en la superficie por recubrir; este puede ser níquel, plata, cadmio, oro, cobre, cromo, etc., cuyos iones se obtienen tanto por la disolución de una placa que hace la función de ánodo, como de una sal disuelta del mismo metal utilizado para este fin. La superficie o material por recubrir, al igual que el ánodo, se sumerge en la solución y actúa como cátodo (Comisión Ambiental Metropolitana a *et al.*, 1998; Petrucci, 1999).

Al aplicar corriente eléctrica (directa), el metal en disolución se deposita sobre la superficie del cátodo, y una cantidad equivalente del ión utilizado se produce por el desgaste del ánodo, recuperándose así los iones depositados.

A la solución conteniendo el metal disuelto se le llama baño electrolítico, cuyo nombre se debe al tipo de metal utilizado en el recubrimiento, por ejemplo, en los baños de plata y cadmio, se utiliza como ánodo la plata y cadmio, respectivamente.

En la figura A.1 se muestra el baño de cadmio.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

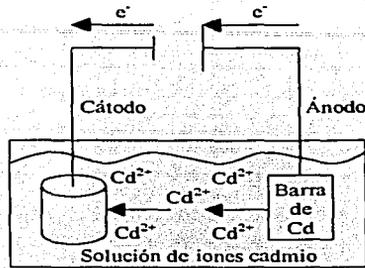


Figura A.1 Baño de Cadmio

Existe otra técnica de recubrimiento metálico en la que se emplea corriente eléctrica, denominada anodizado. En ésta, la superficie de un metal es recubierta por la formación de una capa de óxido insoluble, por la presencia de soluciones de ácido sulfúrico, crómico o oxálico en el baño utilizado para este fin. Por lo común, se utiliza en el aluminio (Comisión Ambiental Metropolitana a *et al.*, 1998).

A.2 Tratamiento de las piezas que se utilizan en el proceso de galvanoplastia

Las piezas antes de recubrirse se inspeccionan para eliminar las imperfecciones, tales como rebabas, manchas y rugosidad, que pueden afectar al terminado. Los tratamientos que se dan para eliminar esas imperfecciones son:

a) Métodos mecánicos de preparación

Las piezas se pulen y esmerilan para eliminar las deformaciones superficiales y suciedades del material a recubrir.

b) Desengrase

Se procede a eliminar la grasa utilizada, ya sea en la fabricación de las piezas o como medio de protegerlas de la corrosión, empleando solventes orgánicos (López, 1997) o soluciones ácidas y alcalinas con poder de emulsificación.

c) Decapado

Se emplea para eliminar herrumbre, óxido o sarro de la superficie de las piezas metálicas, colocándolas en una solución ácida o alcalina. Los ácidos comúnmente empleados son el ácido nítrico, sulfúrico, clorhídrico, fluorhídrico y fosfórico, cuyas concentraciones varían dependiendo del material y grado de limpieza requerida. En el tratamiento alcalino, generalmente la solución es de sosa caústica con aditivos como detergentes y agentes quelantes (Blum, 1992).

d) Activado

Se le conoce también como neutralizado o decapado suave. Es utilizado para remover la pequeña capa de óxido formado en las piezas por tratamientos previos o por lavados, ya que puede interferir en el proceso de recubrimiento por deficiencias en la conducción de la corriente. Se utilizan en general ácidos muy diluidos que permiten, además, eliminar manchas producidas por compuestos orgánicos e inorgánicos.

Después de este tratamiento las piezas están listas para el proceso de recubrimiento metálico.

A.3 Tipo de baño

El baño puede ser de dos tipos (Comisión Ambiental Metropolitana a *et al.*, 1998):

a) *Alcalinos*

Se basan en complejos de hidróxidos o cianuros del metal a utilizar para el recubrimiento.

b) *Ácidos*

Se basan en los sulfatos, cloruros, fluoroboratos o sulfamatos del metal a utilizar para el recubrimiento.

Además se pueden emplear aditivos en los baños, que son compuestos de tipo orgánico que mejoran la calidad del acabado; por ejemplo dan mayor brillo a las piezas recubiertas (Blum, 1992)

En la tabla A.1 puede observarse el uso que se les da a los recubrimientos dependiendo del metal o metales utilizados.

Tabla A.1 Metales empleados en el recubrimiento metálico

Propiedad	Metales y Aleaciones	Ejemplo de Aplicación
Protección anticorrosiva	Cr, Ni, Sn, Au, Zn, Rh, Cd	Protección anticorrosiva en piezas automotrices
Síntesis de material en una superficie	Cr, Fe, Ni	Restauración de piezas gastadas
Mejoramiento estético de superficies	Cr, Au, Ag, Pt, Ni, Cu-Zn 70:30	Alhajas, vajillas, decoración en general
Protección contra el desgaste	Cr, Ni, Fe, Sn, Ru, Pd	Rodillos, pistones, cojinetes, contactos, apagadores
Dureza	Cr, Ru, Os	Moldeado, prensado
Reflexión (óptica o térmica)	Cr, Rh, Au	Lámparas, proyectores, escudos y visores acroespaciales
Conductividad eléctrica	Cu, Ag, Au	Circuitos impresos, antenas, cables
Retención de aceite	Cu, Sn-Ni 65:35	Sistemas hidráulicos, lubricación
Capacidad para soldarse	Ni, Sn, Cd, Sn-Pb 60:40	Circuitos impresos, contactos eléctricos

Fuente: Comisión Ambiental Metropolitana *et al.*, 1998.

A.4 Recubrimiento metálico

Las piezas como varillas o tubos se sumergen en el baño, utilizando para esto recipientes de tamaño adecuado.

Las piezas pequeñas, como tornillos, se introducen en un barril de plástico que se sumerge en el baño. Esta técnica se conoce como de granel o barril. El barril gira para así lograr un recubrimiento homogéneo, posteriormente se saca del baño y se sumerge en una cuba para enjuagar las piezas (Kirk-Othmer, 1992).

Después del recubrimiento, a las piezas se les puede dar una coloración mediante el uso de soluciones de ácido crómico, sulfúrico o nítrico, o también soluciones con otras sales metálicas. Esta técnica involucra una conversión química de la superficie del metal para formar un óxido o compuesto metálico similar para lograr un terminado decorativo (Comisión Ambiental Metropolitana a *et al.*, 1998).

ANEXO B

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

B.1 Características físicas del suelo

En la tabla B.1 se muestran las distintas profundidades de los estratos utilizados en la experimentación y la numeración asignada a cada anillo de cada prueba o columna; además se describe cada uno de los estratos (Martínez, 2000).

Tabla B.1 Características físicas del suelo montado en cada anillo

# Prueba	Prof. (Cm)	Características físicas del Suelo
1	0-50	Arcilla café claro, con arena cuarzosa y andesítica, poco pomítica (fina).
2	227-230	MH Limo café olivo, material en grumos (posible arena).
3	234-237	MH Limo café olivo, material en grumos, contaminado de arena muy fina negra en la parte inferior.
4	244-247	Parte superior: Arena fina negra volcánica, con poca gruesa pomítica y grumos de limo café olivo. Parte inferior: MH Limo café olivo con huccos de raicillas, arena gruesa pomítica y fina negra volcánica, material en grumos.
5	264-267	MH limo café olivo claro con gran cantidad de huccos de raicillas y algunos lentes de arena muy fina negra.
6	623-626	CH Arcilla café olivo.
7	630-633	Parte superior: CH Arcilla café olivo. Parte inferior: Arcilla café olivo, ligeramente amarillenta con algunas fisuras, rellenas de arena fina negra.
8	2463-2466	Fisura antigua que abarca el 90 % de la muestra (aproximadamente), rellena de limo con arena fina negra volcánica, roca pómez gruesa y la parte sana es arcilla café olivo.

NOTAS:

MH: Mud High (alto contenido de limo)

CH: Clay High (alto contenido de arcilla)

ANEXO C

C.1 Métodos Analíticos

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

C.1.1 Análisis de cadmio

Las muestras de agua obtenidas del muestreo en las columnas se digirieron por el método EPA SW 846-3015 y el análisis de cadmio se hizo por el método de Espectrofotometría de Absorción Atómica (NOM-NMX-AA-051-1981 y los métodos estandarizados (Apha *et al.*, 1995)).

La muestra de agua se digirió antes de analizar el metal para eliminar interferencias. La digestión ácida se llevó a cabo en un horno de microondas (ver capítulo 3) para después analizar cadmio en el Espectrofotómetro de Absorción Atómica, que se basa como su nombre lo indica, en la absorción de luz a una cierta longitud de onda característica del elemento de interés.

El Espectrofotómetro empleado es de un solo haz de luz. Para el análisis de cadmio se utilizó una lámpara de cátodo hueco, flama de aire-acetileno, y una longitud de onda de 228.8 nm como lo especifica el manual del equipo. En la figura C.1 se muestra la curva de calibración de cadmio.

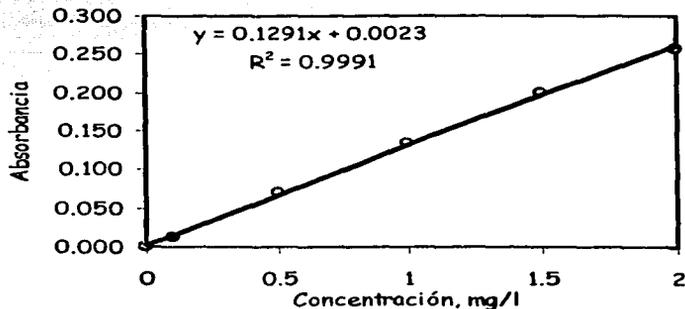


Figura C.1 Curva de calibración de cadmio

C.1.2 Análisis de cianuro

Se siguió el método de determinación de cianuro total según la NOM-NMX-AA-058-1982 y los métodos estandarizados de análisis (Appha *et al.*, 1995).

Básicamente consiste en la destilación de una muestra de agua, adicionándole ácido sulfúrico que provoca la liberación de ácido cianhídrico, reaccionando éste con hidróxido de sodio y formando cianuro de sodio que, en este caso, se titula con nitrato de plata, utilizando como indicador p-dimetilaminobenzalrodanina. El esquema del equipo utilizado se muestra en la figura C.2. Este método aplica para concentraciones mayores que 1 mg/l (técnica volumétrica).

C.1.3 Suelo

Para el análisis de los parámetros del suelo se utilizaron los siguientes métodos:

La capacidad de intercambio catiónico se evaluó por el método del acetato de amonio y el de trietanolamina-cloruro de bario (Tan, 1996), la materia orgánica se cuantificó por el método de oxidación con dicromato de potasio en medio ácido (NOM-NMX-AA-021-1985). La humedad se determinó de acuerdo con el procedimiento descrito en los métodos estándar (Appha *et al.*, 1995), en la digestión de muestras, tanto de suelo como de agua, se aplicó el método recomendado por la EPA (métodos EPA SW 846-3015 y SW 846-3052) y, en el caso de los metales, estos se analizaron por medio de Espectrofotometría de Absorción Atómica (NOM-NMX-AA-051-1981, EPA SW 846-7000A y los métodos estandarizados (Appha *et al.*, 1995)).

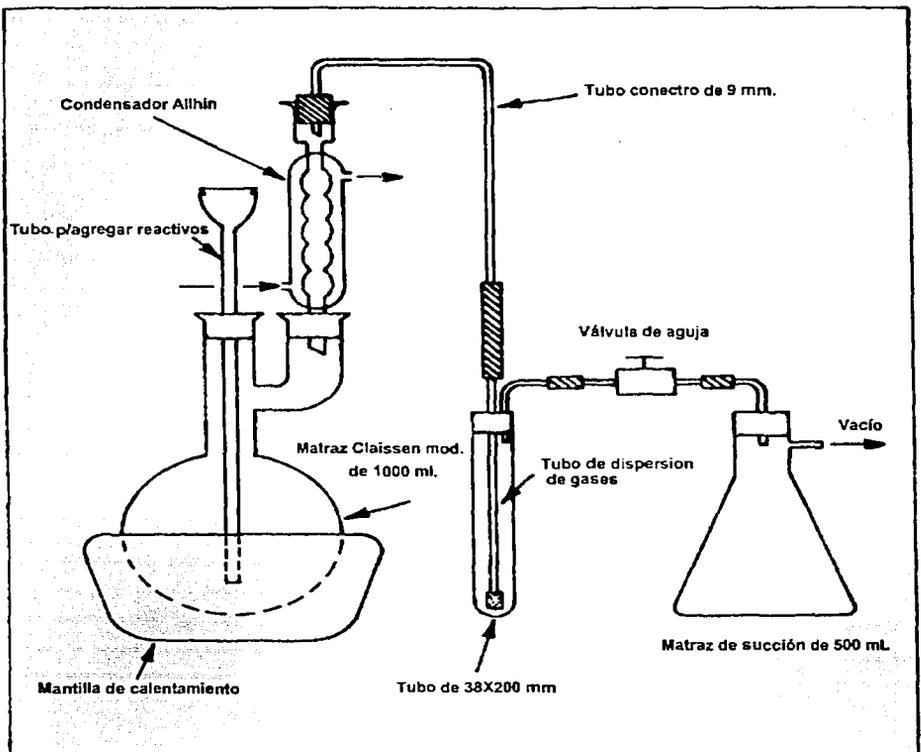


Figura C.2 Sistema de extracción de cianuro

Fuente NOM-NMX-AA-058-1982.

C.2 Técnica de Espectrofotometría de Absorción Atómica

La Espectrofotometría de Absorción Atómica es una técnica analítica para la detección de elementos a través de la absorción de luz por átomos libres en fase gas. Se basa en la premisa de que cualquier material que puede emitir radiación a una longitud de onda dada, también absorberá radiación a esa longitud de onda. La Absorción Atómica obedece la ley de Lambert-Beer que establece que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de la sustancia que absorbe (Séiler *et al.*, 1994).

Al absorber luz los átomos (originalmente en estado basal o estado de menor energía) cambian a un estado de excitación (es decir los electrones pasan a un nivel superior de energía), pero debido a que este nuevo estado es inestable, vuelven a su estado original emitiendo un espectro específico para el elemento presente.

Un diagrama típico de las partes que constituyen un Espectrofotómetro de Absorción Atómica (EAA) se muestra en la figura C.2 (Lodge, 1989; Alloway, 1995).



Fig C.2 Diagrama de partes que constituyen un EAA de Absorción Atómica

La fuente de luz más comunmente usada es la lámpara de cátodo hueco la cual aloja en su interior un ánodo de tungsteno y un cátodo cilíndrico que esta construido o recubierto del metal cuyo espectro se quiere obtener, además de un gas monoatómico ultrapuro (para evitar espectros moleculares continuos, y generalmente es neón, o algunas veces argón) a una presión de 1 a 5 mm de Hg (o torr). Esta fuente emite la línea espectral de resonancia del elemento a determinar, y el perfil de líneas de emisión es inferior al de absorción de la especie analítica en la flama.

El atomizador de flama consiste en un nebulizador neumático, el cual se encarga de convertir la disolución de la muestra en una niebla o aerosol que se transporta hacia un quemador (en el que se emplea dos gases, es decir combustible y oxidante). La muestra líquida se aspira a través de un tubo capilar mediante un flujo de gas a alta presión (en la mayoría de los casos, es el gas oxidante), debido a esto el líquido se dispersa en finas gotitas de varios tamaños, las cuales se introducen en la flama. Las flamas más empleadas son las de aire-acetileno (2100 a 2400 °C) (para 35 elementos) y de acetileno-óxido nitroso (2600 a 2800 °C) (para elementos que forman óxidos refractarios). Por lo general, el combustible y el oxidante se combinan en una proporción estequiométrica.

El monocromador se emplea para la luz que no es absorbida. Al pasar la luz por éste, aísla la línea espectral de excitación del elemento.

El fotomultiplicador se encarga de amplificar la señal recibida para que puede ser detectada (éste transforma la energía luminosa en una señal eléctrica) y finalmente se obtiene un valor numérico en el dispositivo de salida. La absorción se mide como la diferencia de las señales transmitidas en presencia y en ausencia del elemento por determinar (Perkin Elmer, 1982; Willard *et al.*, 1986; Seiler *et al.*, 1994; Skoog *et al.*, 1994).

- **Curva de calibración**

Esta se construye para evitar desviaciones de la linealidad de la ley de Lambert-Beer. La curva se debe actualizar periódicamente cubriendo un intervalo de concentraciones que contenga la concentración del analito (Skoog *et al.*, 1994). Se emplea una solución patrón, a partir de la cual se preparan una serie de soluciones para contruir la curva de calibración, y la concentración del elemento se obtiene de la correlación que se logra al representar en ejes coordenados absorbancia Vs concentración, aunque el espectrofotómetro utilizado cuenta con un software que resuelve la ecuación de la curva de calibración proporcionando la concentración del elemento de interés.

ANEXO D

D.1 Resultados de pruebas experimentales en columnas

D.1.1 Cadmio

Tabla D.1 Resultados de pruebas con menor duración (mg/l)

Tiempo (días)	Prueba		
	2	4	5
0	0	0	0
2	29	177	123
6	105	247	306
9	164	286	378
13	209	323	389
16	241	371	408
20	258	388	384
23	274	399	405
27	293	397	400
30	309	382	386
34	313	389	392
39	327	387	394
41	---	---	---
47	335	383	372
50	---	---	---
54	385	431	431
55	---	---	---
61	379	---	---
62	---	---	---
68	372	430	429
69	---	---	---
75	363	---	---
82	346	---	---
83	---	---	---
89	368	---	---
108	---	---	---
111	381	407	397
124	394	399	392
160	397	414	402

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla D.2 Resultados de pruebas con mayor duración (mg/l)

Tiempo (días)	Prueba				
	1	3	6	7	8
0	0	0	0	0	0
2	---	---	1	---	---
6	7	---	1	64	16
9	---	---	---	108	---
13	18	19	10	217	42
20	30	224	17	473	44
23	---	---	---	---	62
24	---	286	---	---	---
27	---	---	24	514	89
29	---	351	---	---	---
30	---	---	24	---	88
34	58	416	30	600	100
38	---	156	---	---	---
39	70	---	35	---	---
41	---	---	---	707	---
43	---	499	---	---	---
47	82	---	39	---	147
50	---	573	---	799	---
54	---	---	---	---	201
55	---	622	---	828	---
59	---	631	---	863	---
61	118	---	52	---	211
64	---	684	---	891	---
68	127	---	54	---	223
69	---	689	---	918	---
73	---	725	---	953	---
75	146	---	57	---	243
78	---	724	---	947	---
82	---	---	59	---	---
83	161	741	---	978	254
89	---	---	54	---	---

Tabla D.2 (Continuación)

90	142	770	---	962	---
91	---	---	---	---	229
97	---	794	56	977	240
98	153	---	---	---	---
104	---	812	---	1011	---
105	---	---	---	---	237
111	---	823	58	923	---
112	172	---	---	---	---
124	---	---	60	---	---
125	188	---	---	---	253
126	---	847	---	914	---
133	---	846	69	917	288
134	216	---	---	---	---
139	---	835	---	901	---
140	---	---	---	---	275
147	---	852	---	916	---
153	---	848	---	880	---
160	---	857	72	916	---
161	241	---	---	---	---
162	---	---	---	---	289
167	---	940	---	1013	---
195	297	---	81	---	---
196	---	978	---	1032	321
218	309	938	80	922	---
224	---	---	---	---	334
237	---	937	---	918	---
246	328	---	80	---	---
252	---	---	---	---	343
273	---	979	---	953	---
275	338	---	82	---	---
279	---	---	---	---	340
302	341	---	76	---	---
303	---	---	---	---	319

D.1.2 Cianuros

Tabla D.3 Resultados de pruebas con menor duración (mg/l)

Tiempo (días)	Prueba		
	2	4	5
0	0	0	0
2	---	---	---
6	----	---	---
9	---	287	490
13	224	---	---
27	630	418	---
34	---	---	---
40	---	---	839
55	773	---	---
68	---	804	864
69	---	---	---
108	---	---	---
197	---	772	776
198	777	---	---

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla D.4 Resultados de pruebas con mayor duración (mg/l)

Tiempo (días)	Prueba				
	1	3	6	7	8
0	0	0	0	0	0
6	---	---	---	239	---
9	---	---	---	373	---
13	---	80	---	---	---
41	---	---	---	1570	---
43	---	1239	---	---	---
50	---	---	---	---	---
54	---	---	---	---	454
59	---	1548	---	1817	---
61	294	---	114	---	---
83	---	1796	---	---	---
133	520	---	141	---	572
154	---	---	---	---	---
246	649	---	138	---	---
252	---	---	---	---	595
307	---	---	---	---	590
308	671	---	---	---	---
313	---	1920	---	1834	---
336	---	---	142	---	---

TESIS
FALLA DE ORIGEN

D.2 Isotermas de adsorción

Tabla D.5 pH de equilibrio en las pruebas de adsorción

Cd mg/l	Solución	Prueba #							
		1	2	3	4	5	6	7	8
51	10.95	10.10	9.90	---	10.35	10.05	10.00	---	10.00
105	11.20	10.30	10.15	10.15	10.55	10.25	10.15	10.25	10.35
206	11.40	10.60	10.45	---	10.90	10.60	10.55	---	10.75
300	11.50	---	---	10.75	---	---	---	10.85	---
390	11.60	11.05	10.85	---	11.40	11.00	10.90	---	11.20
520	11.70	---	---	11.20	---	---	---	11.20	---
680	11.80	11.50	11.40	---	11.70	11.45	11.25	---	11.60
807	11.85	---	---	11.50	---	---	---	11.45	---
948	11.90	11.80	11.60	---	11.85	11.60	11.45	---	11.75
1199	11.95	---	---	11.75	---	---	---	11.55	---
1775	12.10	---	---	11.95	---	---	---	11.70	---
2502	12.20	---	---	12.10	---	---	---	11.80	---

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla D.6 Datos de la isoterma (Freundlich) de cadmio en los diferentes estratos de suelo

Co real mg/l	Prueba # 1				Prueba # 6				Prueba # 8			
	mg inicio	Ce mg/l	mg final	mg/Kg suelo	mg inicio	Ce mg/l	mg final	mg/Kg suelo	mg inicio	Ce mg/l	mg final	mg/Kg suelo
51.0	2.0	46.6	1.9	86	2.0	43.9	1.8	140	2.0	45.3	1.8	114
104.6	4.2	95.9	3.8	174	4.2	94.3	3.8	207	4.2	92.9	3.7	234
206.0	8.2	193.8	7.8	245	8.2	188.3	7.5	355	8.2	184.8	7.4	425
390.4	15.6	370.0	14.8	408	15.6	358.5	14.3	637	15.6	352.5	14.1	757
680.0	27.2	655.0	26.2	500	27.2	635.5	25.4	889	27.2	618.0	24.7	1240
948.0	37.9	885.0	35.4	1259	37.9	905.0	36.2	859	37.9	800.0	32.0	2959

Tabla D.6 (Continuación)

Co real mg/l	Prueba # 7			
	mg inicio	Ce mg/l	mg final	mg/Kg suelo
104.6	4.2	92.8	3.7	237
299.8	12.0	268.5	10.7	626
520.0	20.8	462.0	18.5	1159
807.0	32.3	745.0	29.8	1239
1199.0	48.0	1107.5	44.3	1828
1774.5	71.0	1652.5	66.1	2438

66

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla D.7 Datos de la isoterma de adsorción (Langmuir) de cadmio en los diferentes estratos de suelo

Prueba # 1				Prueba # 6				Prueba # 8			
Ce	qe	1/ce	1/qe	Ce	qe	1/ce	1/qe	Ce	qe	1/ce	1/qe
mg/l	mg/Kg	l/mg	Kg/mg	mg/l	mg/Kg	l/mg	Kg/mg	mg/l	mg/Kg	l/mg	Kg/mg
46.6	86	2.1E-02	1.2E-02	43.9	140	2.3E-02	7.1E-03	45.3	114	2.2E-02	8.8E-03
95.9	174	1.0E-02	5.7E-03	94.3	207	1.1E-02	4.8E-03	92.9	234	1.1E-02	4.3E-03
193.8	245	5.2E-03	4.1E-03	188.3	355	5.3E-03	2.8E-03	184.8	425	5.4E-03	2.4E-03
370.0	408	2.7E-03	2.5E-03	358.5	637	2.8E-03	1.6E-03	352.5	757	2.8E-03	1.3E-03
655.0	500	1.5E-03	2.0E-03	635.5	889	1.6E-03	1.1E-03	618.0	1240	1.6E-03	8.1E-04
885.0	1259	1.1E-03	7.9E-04	905.0	859	1.1E-03	1.2E-03	800.0	2959	1.3E-03	3.4E-04

Tabla D.7 (Continuación)

Prueba # 7			
Ce	qe	1/ce	1/qe
mg/l	mg/Kg	l/mg	Kg/mg
92.8	237	1.1E-02	4.2E-03
268.5	626	3.7E-03	1.6E-03
462.0	1159	2.2E-03	8.6E-04
745.0	1239	1.3E-03	8.1E-04
1107.5	1828	9.0E-04	5.5E-04
1652.5	2438	6.1E-04	4.1E-04

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

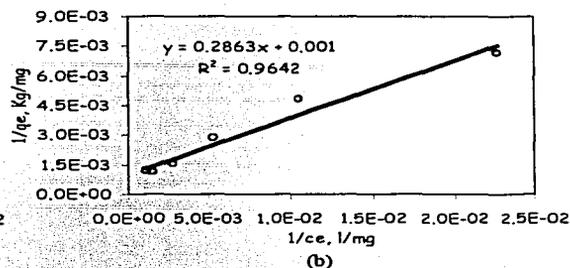
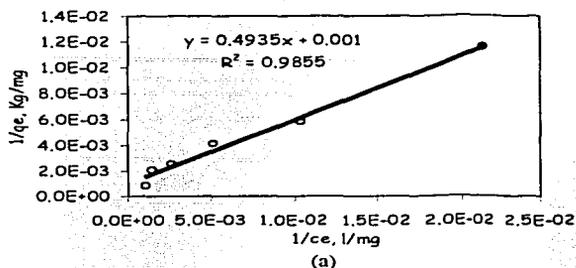


Figura D.1 Isotherma de adsorción (Langmuir) de cadmio del estrato de suelo de: a) 0 a 50 cm de profundidad (prueba 1); b) 623 a 626 cm de profundidad (prueba 6)

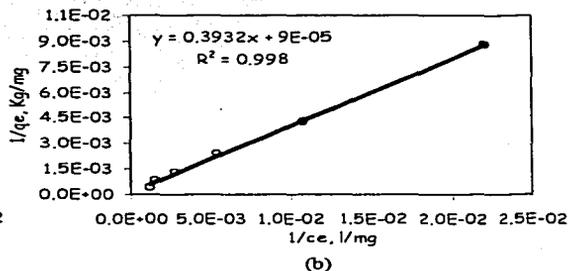
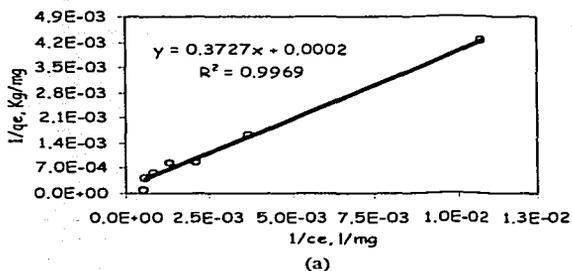


Figura D.2 Isotherma de adsorción (Langmuir) de cadmio del estrato de suelo de: a) 630 a 633 cm de profundidad (prueba 7); b) 2463 a 2466 cm de profundidad (prueba 8)

Tabla D.8 Valores de los parámetros de la isoterma de Langmuir (bQ_0 es K_f)

Parámetros	Prueba 1	Prueba 6	Prueba 7	Prueba 8
b (l/mg)	1.9303E-03	3.4950E-03	5.2389E-04	2.4125E-04
Q_0 (mg/Kg)	1050	999	5122	10542
bQ_0 (l/Kg)	2.0263	3.4929	2.6833	2.5431

Para el cálculo de los resultados resumidos en las tablas D.9 y D.10, se tomó en cuenta la relación que existe entre la cantidad de cadmio y cianuro en las soluciones de experimentación; para lo cual se dividió el valor de concentración de cianuro entre el de cadmio y se multiplicaron los valores experimentales de cadmio por ese factor. En las tablas D.11 y D.12 se muestran las relaciones iniciales equivalentes de cadmio-suelo para las pruebas en columnas e isothermas de adsorción.

Tabla D.9 Migración de cianuro con base en los cálculos de cadmio en columnas de menor duración (mg/l)

Tiempo (días)	Prueba		
	2	4	5
0	0	0	0
2	58	350	243
6	208	489	606
9	325	567	748
13	413	639	770
16	476	734	808
20	511	767	760
23	542	790	801
27	580	786	793
30	611	756	763
34	620	770	777
39	648	766	781
41	---	---	---
47	663	759	736
50	---	---	---
54	762	854	854
55	---	---	---
61	750	---	---
62	---	---	---
68	737	852	849
69	---	---	---
75	718	---	---
82	685	---	---

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla D.9 (Continuación)

83	---	---	---
89	728	---	---
108	---	---	---
111	754	806	786
124	780	791	777
160	786	820	796

Tabla D.10 Migración de cianuro con base en los cálculos de cadmio en columnas de mayor duración (mg/l)

Tiempo (días)	Prueba				
	1	3	6	7	8
0	0	0	0	0	0
2	---	---	1	---	---
6	14	---	3	133	31
9	---	---	---	223	---
13	36	39	20	447	83
20	60	462	33	977	87
23	---	---	---	---	123
24	---	589	---	---	---
27	---	---	48	1060	176
29	---	723	---	---	---
30	---	---	47	---	175
34	115	858	60	1237	199
38	---	323	---	---	---
39	138	---	69	---	---
41	---	---	---	1459	---
43	---	1030	---	---	---
47	162	---	78	---	292
50	---	1182	---	1648	---
54	---	---	---	---	397
55	---	1284	---	1709	---
59	---	1303	---	1780	---

Tabla D.10 (Continuación)

61	234	---	102	---	417
64	---	1412	---	1839	---
68	252	---	107	---	442
69	---	1423	---	1895	---
73	---	1496	---	1967	---
75	288	---	112	---	481
78	---	1494	---	1953	---
82	---	---	116	---	---
83	319	1529	---	2019	503
89	---	---	107	---	---
90	281	1588	---	1984	---
91	---	---	---	---	454
97	---	1638	111	2015	475
98	303	---	---	---	---
104	---	1674	---	2086	---
105	---	---	---	---	469
111	---	1698	115	1904	---
112	341	---	---	---	---
124	---	---	118	---	---
125	372	---	---	---	502
126	---	1747	---	1886	---
133	---	1745	137	1892	571
134	427	---	---	---	---
139	---	1722	---	1858	---
140	---	---	---	---	545
147	---	1758	---	1890	---
153	---	1749	---	1816	---
160	---	1768	142	1891	---
161	478	---	---	---	---
162	---	---	---	---	572

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla D.10 (Continuación)

167	---	1940	---	2091	---
195	588	---	161	---	---
196	---	2017	---	2129	636
218	612	1935	158	1902	---
224	---	---	---	---	662
237	---	1933	---	1895	---
246	650	---	159	---	---
252	---	---	---	---	680
273	---	2021	---	1966	---
275	669	---	162	---	---
279	---	---	---	---	673
302	675	---	150	---	---

Tabla D.11 Relaciones iniciales equivalentes cadmio-suelo en pruebas en columnas

Prueba #	Cd (mg)	Suelo (g)	Cd/suelo (mg/g)	mg/Kg
1	720	218	3.3	149
2	732	106	6.9	120
3	1889	107	17.7	1403
4	714	98	7.3	179
5	721	97	7.4	361
7	1914	37	51.8	6404
8	720	105	6.9	1581

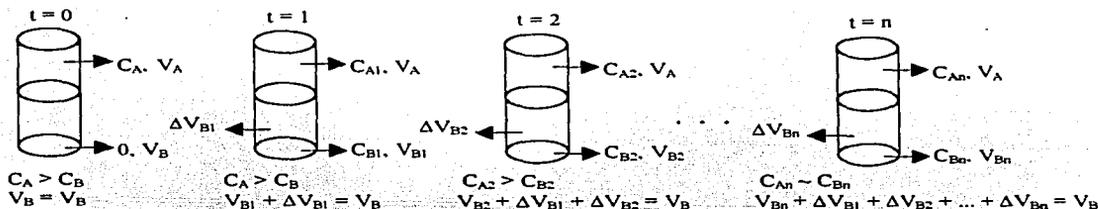
Tabla D.12 Relaciones iniciales equivalentes cadmio-suelo en isotermas de adsorción

Prueba # :		1	6	8	7		
Cd (mg)	Cd/suelo (mg/g)	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	Cd (mg)	Cd/suelo (mg/g)	mg/Kg
2.0	1.0	86	140	114	4.2	2.1	237
4.2	2.1	174	207	234	12.0	6.0	626
8.2	4.1	245	355	425	20.8	10.4	1159
15.6	7.8	408	637	757	32.3	16.1	1239
27.2	13.6	500	889	1240	48.0	24.0	1828
37.9	19.0	1259	859	1959	71.0	35.5	2438

ANEXO E

A continuación se muestra la secuencia de cálculo que se llevó a cabo para referir (corregir) la concentración de cadmio y cianuro en las muestras obtenidas de la experimentación al volumen inicial en la sección inferior de la columna (B) con el objeto de que las concentraciones de las muestras no sean superiores a las esperadas por la dilución con el agua destilada. También se muestra la secuencia de cálculo de cadmio y cianuro retenido en el estrato de suelo de cada prueba.

E.1 Corrección de la concentración de cadmio en la parte inferior de la columna por la extracción de muestras



En el transcurso de la experimentación, el volumen superior es fijo y la concentración varía con el tiempo en ambas partes de la columna.

Al final, a la suma de V_{Bn} y ΔV_{Bn} le corresponde la C_{Bn}

De lo anterior, se llega a la siguiente expresión para corregir por volumen las muestras obtenidas del experimento:

$$C_{Bi} \text{ (corregida)} = C_{Bi} \text{ (Detectada)} \left(\frac{V_B - [\Delta V_{B1} + \Delta V_{B2} + \dots + \Delta V_{Bn-1}]}{V_B} \right)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

E.2 Procedimiento para calcular la cantidad de cadmio retenido en el estrato de suelo utilizado en cada columna

- **Balance global**

$$\boxed{\text{Cadmio inicial}} = \boxed{\text{Cadmio en la solución (A)}} + \boxed{\text{Cadmio en la solución (B)}} + \boxed{\text{Cadmio extraído por el muestreo}} + \boxed{\text{Cadmio retenido en el suelo}}$$

a) Cadmio inicial

Este se debe únicamente a la contribución de la parte superior de la columna, esto es:

$$C_{\text{inicial superior}} V_{\text{superior}} = \text{mg de cadmio en solución al inicio en la parte superior}$$

Ya que al inicio en la parte inferior, sección B, se tiene solo agua destilada.

b) Cadmio final en la solución (A)

$$C_{\text{An}} V_{\text{An}} = \text{mg de cadmio en la solución (A) que corresponde a la parte superior}$$

c) Cadmio en la solución (B)

$$C_{\text{Bn}} V_{\text{Bn}} = \text{mg de cadmio en la solución (B) que corresponde a la parte inferior}$$

El cálculo de V_{Bn} se lleva a cabo de la manera siguiente:

$$V_{\text{Bn}} = V_{\text{B}} - \Sigma(\Delta \text{Volúmenes extraídos})$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El segundo término de la ecuación anterior corresponde a los mililitros de solución extraídos en cada muestreo.

d) Cadmio extraído durante el muestreo

Para esto se suman las masas que se extraen debido al muestreo:

$$C_{B1}\Delta V_{B1} + C_{B2}\Delta V_{B2} + \dots + C_{Bn}\Delta V_{Bn} = \text{mg cadmio extraído durante el muestreo}$$

e) Cadmio retenido en el estrato de suelo

• **Cantidad de suelo húmedo**

$$\text{MSH} = (\text{MA} + \text{MSH}) - \text{MA}$$

Donde:

MSH = masa de suelo húmedo y MA = masa del anillo de acero inoxidable

• **Cantidad de suelo seco**

$$\text{MSS} = \text{MSH} - \text{M}_{\text{agua}}$$

Donde:

MSS = Masa de suelo seco y M_{agua} = masa de agua

Para la masa de agua se utiliza la siguiente expresión:

$$\text{M}_{\text{agua}} = \text{MSH} (\% \text{ H} / 100)$$

Donde:

% H = Por ciento de humedad (masa H₂O/masa suelo húmedo)

- **Cadmio retenido en el suelo**

Cadmio retenido en el suelo = [cadmio inicial - (cadmio en la solución (A) + cadmio en la solución (B) + cadmio extraído por los muestreos)]/masa de suelo seco o húmedo

Matemáticamente:

Para el caso de suelo seco se tiene:

$$\frac{mg_{Cd}}{g_{SS}} = \left(\frac{(C_A V_A) - [C_{A_n} V_A + C_{B_n} (V_B - \Sigma \Delta V_{B_n}) + (C_{B1} \Delta V_{B1} + C_{B2} \Delta V_{B2} + \dots + C_{B_n} \Delta V_{B_n})]}{((m_{SH} + m_{amilo}) - m_{amilo}) - \left(m_{SH} \left(\frac{\%H}{100}\right)\right)} \right)$$

El cálculo para cianuro se lleva a cabo de la misma manera.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ANEXO F

F.1 Descripción del procedimiento para la observación de muestras de suelo por microscopia electrónica de barrido

Para la observación de las muestras en el microscopio electrónico de barrido es indispensable que las muestras no contengan humedad. Las muestras de suelo se secan en la estufa a 105 °C durante aproximadamente 24 horas, se montan en un porta muestras de latón previamente desengrasado con alcohol y acetona, de 2 cm de diámetro por un cm de espesor. Para fijar la muestra, se utiliza un pegamento que contiene plata coloidal para que tenga una base conductora. Para fines de control, el porta muestra está numerado y se hace un croquis de identificación de las muestras para evitar confusiones durante la observación.

Una vez montadas las muestras, se seca el porta muestras a 100-105°C para eliminar vestigios de humedad y vapores del material pegante.

Finalmente, para hacer conductora y observable la superficie de la muestra, el porta muestras se sombrea en una cámara de alto vacío sublimando un metal conductor, en este caso aluminio, hasta lograr una película de recubrimiento del orden de micras.

Con ayuda del microscopio se puede saber el tamaño de partícula dominante de cada estrato de suelo, tipos de cristales; además de la diferencia que existe en cuanto al aspecto de cada uno. Seleccionando algún área de interés del suelo, se toma fotografía a las muestras observadas con el aumento deseado.

TESIS COM
FALLA DE ORIGEN