

## **Reconocimientos**

*A la Comisión Nacional del Agua y Al Banco de México  
Por el apoyo técnico y económico para la realización de la maestría*

*A la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería*

*Por el apoyo y conocimiento que me brindaron como parte de mi formación profesional.*

*A la Universidad Metropolitana Unidad Azcapotzalco del laboratorio de Electroquímica y Especiación de Metales Pesados a través de la Dra. Icela Barceló Quintal.*

*Al Instituto de Ingeniería a través de la M. en I. Guadalupe Urquiza Moreno*

*Al Centro Experimental Tecamachalco del Consejo de Recursos Minerales, Departamento de caracterización de materiales a través de la Q.I. Gloria Ayala.*

*Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), a través del M.I. Pedro Avila Pérez.*



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.

## **Dedicatorias**

### **A Jesús**

*Por permitirme culminar este trabajo que parecía no tener fin, por la paciencia, perseverancia, inteligencia y amor que me dio en todo momento, principalmente, en los de más desesperación.*

### **A mis papás**

*Carlos y María por su ejemplo, cariño y perseverancia para conmigo, porque siempre han confiado en mi y cuento con su amistad hoy y siempre. Gracias.*

### **A mis hermanos**

*Carmen, Carlos, Rocío, Miguel Angel y Juan Ramón e Ignacio, porque realmente los quiero y los admiro a cada uno, gracias por su amistad que es la que me ha fortalecido hasta ahora.*

### **Al Ingeniero Raúl Ocaña**

*Por su apoyo invaluable y valiosa ayuda en el desarrollo de la tesis. Gracias porque aún en momentos difíciles estuvieron cerca de mí.*

## INDICE

---

<b>Resumen .....</b>	<b><i>i</i></b>
<b>Contenido .....</b>	<b><i>ii</i></b>
<b>Lista de tablas .....</b>	<b><i>vi</i></b>
<b>Lista de figuras .....</b>	<b><i>viii</i></b>
<b>Lista de gráficas .....</b>	<b><i>ix</i></b>
<b>Siglas .....</b>	<b><i>xi</i></b>
<b>Abreviaciones .....</b>	<b><i>xii</i></b>

## RESUMEN

---

Se determinaron los isotermas de adsorción de un suelo de la zona centro de la Ciudad de México; tomando en cuenta los estudios de la caracterización del mismo a través de la microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X y la especiación química (para obtener la distribución geoquímica), se observó que los óxidos hidratados de hierro y el material carbonatado (fósiles: ostrácodos *Cypris sp.* y diatomeas *Cossinudiscus sp.*) parecen influir en la capacidad de adsorción, sin omitir a otros componentes de naturaleza silico-aluminica que también contribuyen a la adsorción. Se empleo cadmio como adsorbato para el estudio. Se emplearon acondicionantes como la hematita y el cascarón de huevo (por su alto contenido de  $\text{CaCO}_3$ ). Se notó una gran influencia del pH en la adsorción de cadmio, para ello se realizaron ensayos de amortiguamiento con el propósito de determinar el comportamiento del cadmio en solución con respecto a la variación del pH, por el efecto de la precipitación en la adsorción y evaluar la capacidad de la amortiguación de los materiales al variar este parámetro.

Se realizaron experimentos de adsorción también en suelo lavado con el objeto de eliminar materiales con superficies adsorbentes que competían con los óxidos de hierro y carbonatos; también se determinaron previamente los isotermas de adsorción de la hematita, el cascarón de huevo y el carbonato de calcio (grado reactivo). La isoterma de cadmio para el suelo, presentó una tendencia al tipo IV, los isotermas de Langmuir y Freundlich indicaron una adsorción compleja.

Mediante un diseño de experimentos de dos factores y un nivel de confianza del 95 %, se determinó que los parámetros de influencia fueron el pH y el tipo de material. Como resultado del diseño mencionado, las mejores adsorciones fueron después del suelo, las combinaciones suelo + hematita (1:1) y suelo + cascarón (1:1), con base al hierro y al calcio, respectivamente.

**CONTENIDO**

<b>Capítulo</b>	<b>Página</b>	
<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Antecedentes</b>	<b>4</b>
2.1	Características de los metales pesados e importancia ambiental	4
2.1.1	Principales características de los metales pesados	4
2.1.2	Importancia ambiental	5
2.1.3	Contaminación por cadmio	6
2.2	Efectos del cadmio en la salud	8
2.3	Legislación ambiental en México y en EE. UU.	8
2.4	Propiedades y características del suelo que influyen en la adsorción de metales	9
2.4.1	Propiedades	9
2.4.1.1	pH	9
2.4.1.2	Intercambio de iones	10
2.4.1.3	Capacidad amortiguadora de los suelos	10
2.4.1.4	Naturaleza de la acidez del suelo	10
2.4.1.5	Textura del suelo	11
2.4.2	Características	11
2.4.2.1	ph	11
2.4.2.2	Tiempo de residencia y temperatura	12
2.4.2.3	Materia orgánica	13
2.4.2.4	Características de los oxihidróxidos	13

2.4.2.5	Carbonato de calcio	15
2.4.2.6	Arcillas	15
2.4.2.7	Parámetros del suelo correlacionados con la adsorción y con la concentración de cadmio	15
2.5	El subsuelo de la Ciudad de México	17
<b>3</b>	<b>Metodología para la caracterización del suelo y materiales</b>	<b>21</b>
3.1	Muestreo	21
3.2	Caracterización	21
3.2.1	Parámetros característicos	22
3.2.2	Textura	22
3.2.3	Técnicas instrumentales de análisis	23
3.2.3.1	Análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB)	23
3.2.3.2	Espectrometría de fluorescencia de rayos X	23
3.2.3.3	Difracción de rayos X	24
3.3	Distribución geoquímica de metales pesados en el suelo (especiación)	24
<b>4</b>	<b>Metodología experimental</b>	<b>27</b>
4.1	Materiales	27
4.2	Pruebas de precipitación y amortiguamiento	28
4.2.1	Pruebas de precipitación	28
4.2.2	Pruebas de amortiguamiento	28
4.3	Isotermas de adsorción de los materiales	28
<b>5</b>	<b>Resultados experimentales y su interpretación de la caracterización del suelo y materiales</b>	<b>30</b>
5.1	Parámetros característicos	30
5.1.1	Resultados fisicoquímicos del suelo	30
5.1.2	Determinación del pH en el suelo y en los diferentes materiales	31

5.1.3	Textura del suelo	31
5.2	Técnicas instrumentales de análisis	32
5.2.1	Microscopía electrónica de barrido (MEB)	32
5.2.2	Fluorescencia de Rayos X	35
5.2.3	Difracción de rayos X	36
5.3	Distribución geoquímica de metales en el suelo	37
5.3.1	Especiación de cadmio	37
5.3.2	Especiación de cobre	37
5.3.3	Especiación de plomo	38
5.3.4	Especiación de Cinc	39
5.3.5	Especiación de hierro	40
5.3.6	Especiación de manganeso	40
<b>6</b>	<b>Resultados experimentales y su interpretación</b>	<b>42</b>
6.1	Pruebas preliminares	42
6.1.1	Pruebas de precipitación	42
6.1.2	Pruebas de amortiguamiento	44
6.1.3	Adsorción de cadmio a diferentes pH	47
6.2	Isotermas de adsorción	48
6.2.1	Suelo	48
6.2.2	Suelo lavado	52
6.2.3	Cascarón de huevo	54
6.2.4	Carbonato de Calcio	55
6.2.5	Hematita	55
<b>7</b>	<b>Diseño experimental</b>	<b>57</b>
7.1	Metodología experimental	57

7.1.1	Experimentación previa	57
7.1.2	Condiciones experimentales	58
7.1.2.1	Procedimiento para la preparación de muestras del diseño experimental	58
7.1.3	Análisis de varianza	58
7.2	Desarrollo del diseño experimental	60
7.2.1	Condiciones experimentales	60
7.2.2	Proporción de muestras de suelo con la adición de acondicionantes	60
7.2.2.1	Adición de cascarón de huevo a la muestra de suelo	60
7.2.2.2	Adición de hematita a la muestra de suelo	61
7.2.2.3	Adición de cascarón y hematita a la muestra de suelo	61
7.2.3	Resultados de adsorción de cadmio para las diferentes condiciones de pH y materiales	63
7.2.4	Resultados del análisis de varianza	64
7.2.4.1	Análisis de varianza	64
7.2.4.2	Construcción de la gráfica de las respuestas promedio de cada combinación de tratamiento	64
7.3	Isotermas de adsorción seleccionadas del diseño experimental	65
<b>8</b>	<b>Conclusiones y recomendaciones</b>	<b>69</b>
8.1	Conclusiones	69
8.2	Recomendaciones	70
	<b>Bibliografía</b>	<b>71</b>
	<b>Anexos</b>	

## LISTA DE TABLAS

---

<b>Capítulo 2</b>		<b>Página</b>
Tabla 2.1	Actividades antropogénicas que han probado la presencia de metales pesados en la naturaleza	7
Tabla 2.2	Clasificación del suelo	11
Tabla 2.3	Parámetros del suelo que se correlacionan con la adsorción	16
Tabla 2.4	Composición química de muestras de arcilla tomadas a diferente profundidad	20
<b>Capítulo 5</b>		
Tabla 5.1	Resultados del análisis físico y químico del suelo seleccionado	30
Tabla 5.2	Determinación del pH de los diferentes materiales	31
Tabla 5.3	Porcentaje de arena, arcilla y limo, resultado de la prueba de Bouyoucos	31
Tabla 5.4	Caracterización del suelo por Fluorescencia de rayos X	35
Tabla 5.5	Caracterización de hematita por Fluorescencia de rayos X	36
Tabla 5.6	Caracterización de cascarón de huevo por Fluorescencia de rayos X	36
Tabla 5.7	Identificación de las especies resultado del difractograma de rayos X	36
<b>Capítulo 7</b>		
Tabla 7.1	Factores (tipo de material y pH) y nomenclatura estadística de los datos de adsorción de cadmio que se obtendrán para el diseño experimental fraccional	59
Tabla 7.2	Cantidad de calcio contenido en el cascarón de huevo	60

Tabla 7.3	Volumen de $\text{CdCl}_2$ adicionado a las muestras de suelo con cascarón de huevo	60
Tabla 7.4	Cantidad de hierro contenido en hematita	61
Tabla 7.5	Volumen de $\text{CdCl}_2$ adicionado a las muestras de suelo con hematita	61
Tabla 7.6	Cantidad de hematita o en su caso cascarón de huevo y volumen de $\text{CdCl}_2$ , para la preparación de muestras compuestas con el suelo	62
Tabla 7.7	Diseño experimental de las condiciones favorables de adsorción de cadmio	63
Tabla 7.8	Análisis de varianza para los datos de adsorción de cadmio	64

## LISTA DE FIGURAS

---

<b>Capítulo 2</b>		<b>Página</b>
Figura 2.1	Ciclo del cadmio por contaminación antropogénica	6
Figura 2.2	Zonificación estratigráfica de la Ciudad de México	17
Figura 2.3	Estratigrafía del suelo de la catedral metropolitana de la Ciudad de México	19
<b>Capítulo 3</b>		
Figura 3.1	Diagrama de texturas que muestra los límites de arena, limo y Arcilla	22
Figura 3.2	Diagrama de extracciones secuenciales	26
<b>Capítulo 5</b>		
Figura 5.1	Estructura del suelo	32
Figura 5.2	Estructura del suelo lavado	32
Figura 5.3	Estructura de la goethita	33
Figura 5.4	Estructura de la hematita	33
Figura 5.5	Estructura del cascarón de huevo	33

## LISTA DE GRÁFICAS

---

<b>Capítulo 5</b>		<b>Página</b>
Gráfica 5.1	Microscopía Electrónica de Barrido (suelo)	34
Gráfica 5.2	Microscopía Electrónica de Barrido (hematita)	34
Gráfica 5.3	Microscopía Electrónica de Barrido (cascarón de huevo)	35
Gráfica 5.4	Especiación de cadmio	37
Gráfica 5.5	Especiación de cobre	38
Gráfica 5.6	Especiación de plomo	39
Gráfica 5.7	Especiación de Cinc	39
Gráfica 5.8	Especiación de hierro	40
Gráfica 5.9	Especiación de manganeso	41
<b>Capítulo 6</b>		
Gráfica 6.1	Solubilidad de cadmio en función de pH	43
Gráfica 6.2	Capacidad de amortiguamiento del suelo	44
Gráfica 6.3	Capacidad de amortiguamiento del suelo lavado	45
Gráfica 6.4	Capacidad de amortiguamiento de la hematita	45
Gráfica 6.5	Capacidad de amortiguamiento del cascarón de huevo	46
Gráfica 6.6	Capacidad de amortiguamiento del carbonato de calcio	47
Gráfica 6.7	Adsorción de cadmio en los materiales al variar el pH final	48
Gráfica 6.8	Isoterma de adsorción de cadmio, en goethita	49
Gráfica 6.9	Isoterma de Langmuir para cadmio, en goethita	49
Gráfica 6.10	Isoterma de Freundlich para cadmio, en goethita	50

Gráfica 6.11	Isoterma de adsorción de cadmio, en suelo	51
Gráfica 6.12	Isoterma de Langmuir para cadmio, en suelo	51
Gráfica 6.13	Isoterma de Freundlich para cadmio, en suelo	52
Gráfica 6.14	Isoterma de adsorción de cadmio, en suelo lavado	53
Gráfica 6.15	Isoterma de Langmuir para cadmio, en suelo lavado	53
Gráfica 6.16	Isoterma de Freundlich para cadmio, en suelo lavado	54
Gráfica 6.17	Isoterma de adsorción de cadmio, en cascarón de huevo	54
Gráfica 6.18	Isoterma de adsorción de cadmio, en carbonato de calcio	55
Gráfica 6.19	Isoterma de adsorción de cadmio, en hematita	56

## Capítulo 7

Gráfica 7.1	Adsorción promedio de cada combinación de los tratamientos	65
Gráfica 7.2	Isoterma de adsorción de cadmio en suelo + cascarón (1:1)	66
Gráfica 7.3	Isoterma de Langmuir para cadmio en suelo + cascarón (1:1)	66
Gráfica 7.4	Isoterma de Freundlich para cadmio en suelo + cascarón (1:1)	67
Gráfica 7.5	Isoterma de adsorción de cadmio en suelo + hematita (1:1)	67
Gráfica 7.6	Isoterma de Langmuir para cadmio en suelo + hematita (1:1)	68
Gráfica 7.7	Isoterma de Freundlich para cadmio en suelo + hematita (1:1)	68

## SIGLAS

---

EPA	Environmental Protection Agency
INEGI	Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática
ININ	Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares
LGEEPA	Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente
SEMARNAP	Secretaría del Medio Ambiente Recursos Naturales y Pesca
UAM	Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco
UNAM	Universidad Nacional Autónoma de México

## ABREVIACIONES

---

CIC	Capacidad de Intercambio Catiónico
DOF	Diario Oficial de la Federación
LMP	Límite Máximo Permisible
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
MO	Materia Orgánica
NOM	Norma Oficial Mexicana

# **CAPÍTULO 1**

## **Introducción**

## Capítulo 1

# INTRODUCCIÓN

---

La evaluación de la contaminación de suelos es un tema que ha tomado relevancia en los últimos años, inherente al acelerado desarrollo industrial del siglo pasado y al crecimiento demográfico de la población humana. El deterioro del medio ambiente por las descargas de aguas residuales, de residuos sólidos y de las emisiones a la atmósfera ha sido determinante en la degradación de la calidad del agua y del aire por la relativa rapidez con que se manifiesta en estos medios; sin embargo, en el caso del suelo como el proceso de daño es lento no significa que sea menos importante su estudio. La contaminación del suelo por metales pesados representa un problema actual, que se origina por: el arrastre de contaminantes atmosféricos, la infiltración de aguas contaminadas y el manejo inadecuado de los residuos industriales.

La contaminación del suelo por metales pesados es atribuible a fuentes naturales (geogénicas) y antropogénicas. Como resultado de la actividad humana e industrial, las fuentes antropogénicas representan un serio peligro al medio ambiente por la dispersión local de contaminantes y los niveles de concentración de éstos. Es difícil cuantificar la acumulación de metales pesados en la naturaleza como consecuencia de la actividad humana, pero se sabe que se dispersan en el suelo como partículas o polvos provenientes de plantas incineradoras, industrias extractivas de metales de transformación y otras [Hutton, 1987]. También se han incrementado los niveles de contaminantes en el suelo como consecuencia del riego agrícola con aguas residuales, por el uso indiscriminado de fertilizantes y plaguicidas en la agricultura y por la disposición sin control de los residuos sólidos domésticos e industriales [Bohn, 1993].

Dentro del marco normativo en materia de calidad del agua residual, existen en nuestro país las Normas Oficiales Mexicanas NOM-001-ECOL-1996, NOM-002-ECOL-1996 y NOM-052-ECOL-1993 que legislan los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores, a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal y los que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente, respectivamente. Sin embargo, falta la regulación correspondiente que limite los niveles de concentración permitidos por contaminación del suelo.

En la zona metropolitana de la Ciudad de México, debido a una falta de regularización del uso del suelo, la pequeña industria se encuentra dispersa en la zona urbana y es difícil controlar sus emisiones al medio ambiente. De esa manera es posible encontrar que la mayoría de la micro y pequeña industria opera en la clandestinidad en cuanto a la descarga de residuos al drenaje, al sistema de recolección municipal, o, por las condiciones y características del proceso, directamente al suelo.

De acuerdo con el último Censo Económico Industrial, Comercial y de Servicios realizado por el INEGI para el Distrito Federal, existen todavía pequeñas industrias que prestan apoyo o auxilio a las unidades productoras de las que dependen; tal es el caso de la Industria metal

mecánica, dentro de la cual se encuentra la galvanoplastia o de acabados metálicos electrolíticos [Censo, 1994].

En general, en ese tipo de industria los tanques de los baños electrolíticos contienen niveles de concentración de metales tales como aluminio, cobre, níquel, cromo, cinc, cadmio, etc, del orden de decenas de gramos por litro, que durante el proceso de depósito y enjuague derraman cantidades significativas al suelo y, en el mejor de los casos, al drenaje. El cadmio, por restricciones debidas a su toxicidad, se utiliza ya en pocas industrias, sin embargo, en la mayoría que lo usaron por muchos años, la contaminación en el suelo por este elemento sigue vigente [Marín, 1995]. Además, el cadmio sigue teniendo una amplia aplicación en la industria en general, particularmente en lo que a pilas recargables se refiere y no existe actualmente en nuestro país un control de esos residuos en cuanto a su manejo y disposición.

La importancia del cadmio radica en que es un elemento altamente tóxico aún en bajas concentraciones. Se encuentra en la naturaleza asociado con muchos minerales. La Agencia de Protección al Medio Ambiente de los Estados Unidos recomienda, que los desechos que contengan 2 mg de cadmio por kilogramo se depositen en suelos cuyo pH sea superior a 6.5 [EPA, 1974].

En este trabajo, el objetivo es investigar a nivel experimental, la adsorción de cadmio en suelo, con acondicionantes como óxido de hierro (hematita) y carbonato de calcio (cascarón de huevo) como posibles mejoradores de la adsorción del metal; ya que se considera que los óxidos e hidróxidos de hierro y la calcita, entre otros materiales, son los constituyentes que dan capacidad de adsorción de metales a un suelo [Stumm, 1992]. De esa forma, si algún material en particular le da mayor capacidad de adsorción al suelo, es posible adicionárselo para mejorar la capacidad de retención y reducir la migración.

Para lograr el mencionado objetivo global, el estudio se divide en ocho capítulos descritos de manera breve a continuación:

1. *Introducción.*
2. *Antecedentes.* Se hace una revisión bibliográfica sobre el tema de interés.
3. *Metodología para la caracterización del suelo y materiales.* Se describe la metodología para la caracterización física y química del suelo y los materiales de estudio, incluyendo además el método propuesto por Tessier (1979), Salomons-Förstner (1980) y Barceló (2000), para determinar la distribución geoquímica de algunos metales en el suelo sujeto a estudio.
4. *Metodología experimental.* Involucra la metodología experimental propuesta, describiendo la preparación de los materiales para la experimentación y la conveniencia de evaluar el efecto del pH, en pruebas de precipitación de cadmio y la capacidad de amortiguamiento de los materiales de interés en el estudio. Además de la metodología para la determinación de las isotermas de adsorción del cadmio para cada uno de los materiales involucrados por separado, incluyendo el suelo lavado.
5. *Resultados experimentales y su interpretación de la caracterización de suelo y materiales.* Se presentan los resultados de la caracterización del suelo y los materiales involucrados, incluyendo la distribución geoquímica de los metales considerados.

6. **Resultados experimentales y su interpretación.** Se describen los resultados experimentales de las pruebas de precipitación de cadmio, de la capacidad de amortiguamiento de los materiales usados en el estudio y de las isotermas de adsorción del cadmio para cada uno de los materiales involucrados.
7. **Diseño experimental.** Se planteó un diseño de experimentos para determinar los factores que contribuyen significativamente en la adsorción de cadmio, además de las mejores condiciones de adsorción de cadmio en suelo con diferentes proporciones de los acondicionantes (hematita y/o cascarón de huevo). Así mismo, se determinaron las isotermas de adsorción de cadmio con base en los mejores resultados de adsorción obtenidos de suelo con los acondicionantes.
8. **Conclusiones y Recomendaciones.** Finalmente, se describen las conclusiones y recomendaciones para el presente trabajo.

# **CAPÍTULO 2**

## **Antecedentes**

## Capítulo 2

### ANTECEDENTES

---

Se realizó una revisión bibliográfica que consistió en recopilar, integrar y revisar información sobre el tema de estudio; a través de artículos de índole nacional e internacional, con el propósito de analizar las últimas investigaciones relacionadas al tema de referencia. La información obtenida se clasificó de acuerdo a los fenómenos físicos y químicos; así como, a las características que se juzgó de interés para la mejor realización y comprensión del presente trabajo.

Debido a la acumulación de sustancias tóxicas en la biósfera, se están presentando cambios complejos en la estructura y funcionamiento de los ecosistemas naturales, originando que se produzcan impactos ecológicos negativos por la presencia de concentraciones altas de contaminantes. En este contexto es necesario conocer de manera general las distintas interacciones que se producen entre los diferentes elementos del ecosistema y la forma en que el contaminante puede afectarlas [Galvão, 1988].

La actividad humana, al modificar las características naturales de un ecosistema, produce degradación en la calidad del mismo, tornándolo hostil al propio ser humano; el caso más obvio es cuando un contaminante afecta de manera directa la salud [ILO, 1971]. Un suelo es susceptible de ser contaminado con iones metálicos provenientes de diferentes fuentes tales como: fábricas fundidoras, desechos urbanos e industriales, emisiones del tránsito vehicular, etc., y pueden aumentar la concentración de dichos iones hasta niveles tóxicos [Albert, 1988, Galvão, 1988].

El tiempo, es un factor que contribuye a reducir la movilidad de los diferentes iones agregados al suelo, debido a que por efectos difusivos pueden alcanzar niveles de adsorción más fuertes e incluso, los componentes del suelo al ir cristalizándose con el tiempo pueden incorporar en su seno a los iones. El envejecimiento de los sólidos provenientes de compuestos reactivos conduce a la formación de compuestos más complejos y menos reactivos. Por lo tanto, para que los suelos tengan una mejor capacidad de asimilación, es necesario que contengan aire y/o agua para oxidar, retener y/o remover contaminantes metálicos.

Los metales pesados depositados en el suelo se pueden lixiviar pasando al agua subterránea en cierta proporción, pero fundamentalmente permanecen en el suelo, donde influyen en la composición de éste, ya que lo constituyen compuestos que pueden presentar afinidad a éstos metales (que generalmente se consideran potencialmente tóxicos) [Ortiz, 1980].

#### 2.1 Características de los metales pesados e importancia ambiental

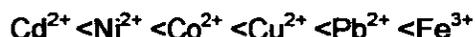
##### 2.1.1 Principales características de los metales pesados

Existen dos formas importantes de definir a los metales pesados: en la primera se describen como aquellos que tienen una densidad de aproximadamente  $5 \text{ g/cm}^3$  o más, abarcando los del bloque de los metales de transición y algunos del grupo de metales representativos principalmente (alcalinos y alcalinotérreos) de la tabla periódica; la segunda, en general, se

asocia con la toxicidad y abarca incluso elementos más ligeros como el aluminio y el berilio; así mismo los semimetales como arsénico, selenio y antimonio. Este grupo de elementos no tiene un conjunto de propiedades definidas que los caracterice, pero presentan tendencias de comportamiento importantes e incluyen subgrupos químicamente parecidos [Bohn, 1993, Snoeyink, 1987]:

Los metales pesados presentan generalmente las siguientes características:

- A pH ácido ( $\leq 4.5$ ) se hallan normalmente en forma soluble, y a pH  $> 4.5$  precipitan.
- Se favorece el enlace covalente a partir de su forma  $M^{2+}$ , con diferentes ligandos, originando gran variedad de compuestos, entre los que se cuentan especies acomplejadas neutras o cargadas eléctricamente.
- La mayoría experimenta una gran afinidad por el azufre, enlazándose con este elemento en los sitios activos de las enzimas e inhibiendo su función.
- Suelen unirse químicamente con los grupos funcionales, carboxílico ( $-\text{COOH}$ ) y amino ( $-\text{NH}_2$ ) de las proteínas.
- Su distribución en el suelo es afectada por el pH, el potencial redox, la textura y composición del mineral (contenido de arcillas, óxidos de Fe, Mn, etc.), capacidad de intercambio catiónico del suelo, cantidad y tipo de compuestos orgánicos presentes en el medio, humedad, temperatura y actividad microbiana existente.
- Son suficientemente electropositivos para disolverse en ácidos minerales. Tienen, con pocas excepciones, valencias y estados de oxidación variables que les permiten formar una gran cantidad de compuestos.
- La estabilidad de algunos de los principales metales pesados contaminantes en los suelos se puede agrupar en la siguiente serie [Kotryl, 1985]:



### 2.1.2 Importancia ambiental

Debido a que existe una gran preocupación social en materia ambiental, con respecto a la calidad del aire, agua y suelo, se ha puesto atención a los procesos y métodos de disposición de residuos buscando minimizar y controlar el efecto de los contaminantes, particularmente aquellos que afectan a los seres vivos, incluyendo al hombre, al contaminar el suelo con metales pesados [Kabata, 1995].

La persistencia de los metales pesados en suelos, es mucho mayor que en cualquiera de los otros componentes de la biosfera. La contaminación del suelo por estos elementos tiende a presentarse de manera permanente, ya que la mayoría al interaccionar con compuestos del suelo se adsorben fuertemente o presentan compuestos insolubles que precipitan; aunque su concentración disminuye ligeramente por lixiviación, erosión, absorción por plantas, etc. Los metales pesados provienen principalmente de los diferentes procesos industriales y de las actividades agrícolas. Los más importantes por su efecto contaminante hacia los acuíferos y riesgo de ser asimilados por las plantas son: cadmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), mercurio (Hg), níquel (Ni), plomo (Pb) y cinc (Zn), [Kabata, 1992].

### 2.1.3 Contaminación por cadmio

El cadmio es un metal potencialmente tóxico para los organismos cuando está presente en concentraciones biodisponibles excesivas tanto en agua y/o suelo, teniendo una gran persistencia en este último. El cadmio, existe normalmente asociado a otros minerales, como los de plomo, cobre y cinc. De éstos, el más importante es el cinc que puede contener hasta 0.3 partes de cadmio por dos partes del mismo. Los trabajos de correlación entre la contaminación del ambiente por cadmio y la salud han logrado evidenciar que las concentraciones encontradas en aire, agua y alimentos han sido mucho más altas en los lugares en donde se conocen episodios de intoxicación de la población por el cadmio (ver párrafo 2.2). No obstante lo anterior, su uso aunque limitado para algunos países, está presente en las actividades industriales, ya sea como componente de la materia prima, como es el caso de las industrias de baterías y colorantes, o como parte de los subproductos del proceso, como es el caso de la obtención del cinc [Galvão, 1988]. En la figura 2.1, se presenta el ciclo del cadmio.

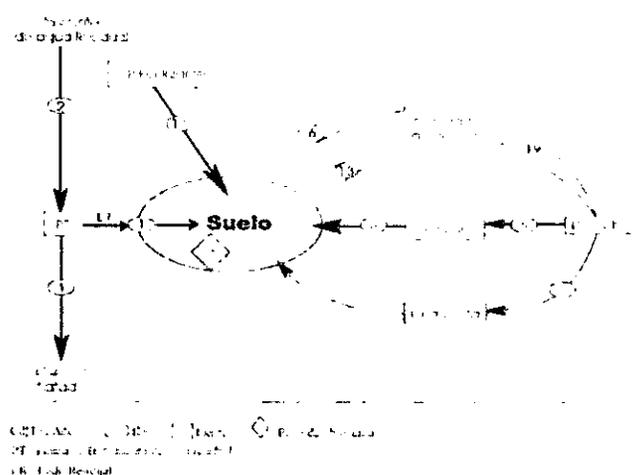


Figura 2.1 Ciclo del cadmio por contaminación antropogénica

A continuación se hace mención de las fuentes de contaminación por cadmio:

#### Fuentes naturales

Todos los metales se encuentran en forma natural en los suelos, aún antes de la existencia del hombre, y son liberados del material de donde se originan por intemperismo. Algunos factores naturales, en ocasiones provocan que se incrementen los contenidos de estos metales en suelos, estos efectos son limitados en tiempo y espacio, por lo cual dichos límites pueden ser fácilmente detectados y en la mayoría de los casos evitar daños. La abundancia del cadmio en rocas magmáticas y sedimentarias no excede de 0.3 mg/l. Este metal se concentra comúnmente en depósitos arcillosos. El cadmio se asocia al cinc, pero tiene afinidad fuerte por el azufre, siendo más móvil que el cinc en medios ácidos [OECD, 1998].

El cadmio se presenta con un estado de oxidación (II) como  $Cd^{2+}$  en el ambiente. Los factores importantes que controlan la movilidad del ion cadmio son: el pH y el potencial de oxidación. Bajo condiciones fuertemente oxidantes, el cadmio forma minerales ( $CdO$ ,  $CdCO_3$ ) y se acumula en depósitos fosfatados. El principal factor determinante del contenido de cadmio en el suelo, es la composición química de la roca madre y del suministro de metales que proviene de fuentes antropogénicas [Kabata, 1992]. Las especies químicas de cadmio más comunes que se encuentran en el suelo son las siguientes:  $Cd^{2+}$ ,  $CdCl^+$  y  $CdSO_4$  para suelos ácidos y para suelos calcáreos:  $Cd^{2+}$ ,  $CdCl^+$ ,  $CdSO_4$  y  $CdHCO_3^+$  [Albert, 1988].

En áreas no contaminadas, el contenido promedio de cadmio en los suelos varía de 0.07 a 1.1 mg/kg. A valores superiores de pH de 7.5, el cadmio se adsorbe en los suelos y no se transporta fácilmente; sin embargo, la solubilidad de dicho metal es altamente dependiente del pH, ya que en suelos ácidos el cadmio es móvil [Albert, 1988].

### *Fuentes Antropogénicas*

Las principales fuentes de contaminación al ambiente por cadmio son las actividades industriales y las mineras, no dejando de ser menos importantes otras actividades como: la incineración de residuos, la combustión de desechos de la industria petrolera y el uso de fertilizantes fosfatados [Galvão, 1988].

Las diferentes actividades del hombre han provocado que los metales se encuentren en cantidades y formas que la naturaleza no ha originado, provocando efectos peligrosos en nuestros ecosistemas, destacando por su importancia las siguientes, (ver tabla 2.1):

**Tabla 2.1** Actividades antropogénicas que han provocado la presencia de metales pesados en la naturaleza [Albert, 1988].

Fuentes estacionarias	Fuentes Móviles	Prácticas Agrícolas
Galvanoplastia		
Mineras	Automotores	Uso de agroquímicos
Refinerías		Uso de aguas residuales
Fundiciones		

Dentro de los subproductos generados por algunas de las ramas industriales mencionadas se tienen: las baterías y acumuladores, cables eléctricos, celdas fotoeléctricas, cloruro de polivinilo, colorantes de cadmio, equipos para ruedas, equipos nucleares, fusibles, joyas, laminados a vapor, soldaduras, tapones para extinguidores y cinc [Galvão, 1988].

Una de las mayores preocupaciones son las descargas de aguas residuales provenientes de la Industria de la Galvanoplastia, la cual constituye una rama importante de la Electroquímica, cuyas operaciones están relacionadas con el recubrimiento metálico por electrodeposición. El principal propósito del galvanizado de cadmio es el evitar la corrosión, proporcionando una capa protectora sobre metales bases, especialmente hierro y acero para su uso en protecciones de puertas interiores y exteriores de una casa habitación; sin embargo, tiene un uso común en el recubrimiento de las partes exteriores de aeroplanos, barcos y tanques militares [Marin, 1995].

Como consecuencia del empleo de soluciones electrolíticas y materias primas que intervienen en su formulación, las industrias de Galvanoplastia, como producto de las operaciones de enjuague que se realizan posteriormente a la electrodeposición, generan aguas residuales que contienen metales tóxicos (entre ellos el cadmio) en concentraciones significativas. Cuando se aplica el ion sulfuro como agente precipitante de los iones metálicos presentes en el agua residual a pHs alcalinos, existe una reducción considerable de los metales contaminantes, mejorando las características físico-químicas del agua residual, permitiendo incluso que pueda ser reusada dentro de la industria [González, 1997].

## 2.2 Efectos del cadmio en la salud

La toxicidad de un metal o un compuesto metálico se define como su capacidad para causar daños a la salud, incluyendo su potencial cancerígeno, mutagénico y posibles efectos teratogénicos [Bonnell, 1975].

La principal ruta de entrada del cadmio al organismo es gastrointestinal y su asimilación en el cuerpo una vez ingerido es baja, entre un 4.7 y un 7%; una vez integrado al organismo tiende a acumularse principalmente en el hígado y los riñones, donde su concentración en la corteza renal aumenta con la edad hasta los 50 años; su vida media en el riñón se ha estimado entre 10 y 40 años y en el hígado, entre 5 y 10 años. La presencia en cantidades excesivas de este metal en el riñón causa un deterioro en el funcionamiento del mismo; esta disfunción reduce la producción de la vitamina D, que interviene en la adsorción de calcio, provocando la descalcificación de los huesos (osteomalacia) caracterizada por el fracturamiento de los huesos. Es importante mencionar que estos síntomas correspondieron a los de la enfermedad llamada "ita-ita" que originó las víctimas de envenenamiento por cadmio y mercurio en Japón [Rahola, 1972].

La inhalación de polvos o vapores de este metal puede provocar en casos agudos, neumonía por cadmio, caracterizada por edema y necrosis del epitelio pulmonar. También puede ocasionar enfisema severo [Friberg, 1974]. Su excreción o eliminación del cuerpo se lleva a cabo principalmente por la orina, con una pequeña contribución de las heces fecales, saliva y pelo [ver anexo d.1.5]. [Stokinger, 1981].

## 2.3 Legislación ambiental en México y en EE.UU.

La Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LGEEPA), editada por la Secretaría de Medio Ambiente Recursos Naturales y Pesca (SEMARNAP), en dos de sus títulos, el tercero y el cuarto y en los Artículos, 98, 134, 135, 136, 139 y 142 se refieren a la protección del suelo, mencionando que el Estado y la Sociedad deben prevenir la contaminación del suelo, que se deben controlar los residuos generados ya que constituyen la fuente principal de contaminación de los suelos, así como en caso de deterioro severo se deberán realizar acciones de regeneración y recuperación. Se especifica que toda descarga, depósito o infiltración de sustancias o materiales contaminantes en los suelos se sujetarán a lo que dispongan las leyes vigentes en la materia y, finalmente, se alude de los riesgos y problemas de salud (ver anexo E), [SEMARNAP, 1997].

Por otra parte, la norma que establece los límites máximos permisibles (LMP) de contaminantes en las descargas de aguas residuales en agua y bienes nacionales es la Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996, publicada en el Diario Oficial de la Federación del 6 de enero de 1997, en la cual, incluye los LMP de cadmio en las descargas al suelo por el uso de riego agrícola, esta restricción es de un promedio mensual de 0.05 y de 0.1 mg/l promedio diario [DOF, 1997].

La norma oficial mexicana NOM-002-ECOL-1996, establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal, en donde para cadmio total se legislan los LMP de 0.5 mg/l como promedio mensual, 0.75 mg/l como promedio diario y 1 mg/l instantáneo [DOF, 1998].

Por último, la norma oficial mexicana NOM-052-ECOL-1993, que establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente diario [DOF, 1993].

La Agencia de Protección del Ambiente de los Estados Unidos (EPA), recomienda como límites máximos permisibles, 2 mg de Cd por kg, proveniente de un depósito de basura, siempre y cuando el pH sea superior a 6.5, el cual puede variar dependiendo de la capacidad de intercambio catiónico total que presenta el suelo [EPA, 1974]. Sin embargo, es conveniente mencionar que los diferentes países han establecido normas propias que han sido adoptadas por otros sin llegar a consolidarse como normas internacionales [Chaner, 1988]. En América Latina, solo México y Argentina han establecido límites para concentraciones de cadmio en agua, en consecuencia, en nuestro país todavía no existe norma que limite los niveles de concentración para suelo [Galvão, 1987]

## **2.4 Propiedades y características del suelo que influyen en la adsorción de metales**

### **2.4.1 Propiedades**

El suelo se forma como una entidad definida y no solamente de la acumulación de residuos de un proceso destructivo, ya que es un cuerpo naturalmente desarrollado en donde han intervenido procesos destructivos y constructivos. Para visualizar la formación del suelo es necesario en primer término hacer referencia a las fuentes del material del mismo.

El suelo, en su espectro más amplio, se ha considerado como una mezcla de material mineral, material orgánico, agua y aire. El volumen ocupado por cada uno de estos componentes, en un suelo superficial de textura franca y en condiciones ideales para el desarrollo de las plantas, presenta aproximadamente la siguiente composición: material mineral 45%, material orgánico 5%, agua 25% y aire 25%; es importante mencionar que aproximadamente el 50% del volumen es espacio poroso (agua y aire) [Ortiz, 1980].

Las propiedades principales del suelo son: pH, intercambio de iones, capacidad amortiguadora, propiedades ácidas, textura, etc. A continuación se mencionan algunas de las más importantes:

#### **2.4.1.1 pH**

El pH es el criterio más empleado para determinar si un suelo es ácido o alcalino y se mide en una suspensión. El intervalo de pH para suelos ácidos es de 4 a 7 unidades, los valores inferiores a 4 se presentan cuando existe la presencia de ácidos libres. Los valores superiores a 7 indican alcalinidad, aunque es posible que cantidades significativas de "acidez del suelo", en términos de capacidad amortiguadora o carga dependiente del pH, se presenten en suelos alcalinos.

Los factores experimentales que afectan la medición del pH de un suelo generalmente son la relación suelo/agua y el contenido de sales en una suspensión suelo-agua [Bohn, 1993].

En el caso del ion cadmio, existe una relación con el pH del suelo, así tenemos que la concentración disminuye cuando el pH aumenta, afectando la solubilidad de los compuestos antes mencionados, los cuales en su mayoría se encuentran relacionados con los fosfatos presentes en un suelo [Santillán, 1975]

### 2.4.1.2 Intercambio de iones

#### **Aniones**

Los suelos poseen también propiedades de intercambio de aniones; las investigaciones más recientes demuestran que los aniones tales como cloruros y nitratos, se pueden adsorber en menor cantidad que los fosfatos y sulfatos. A diferencia del intercambio de cationes, la capacidad de adsorción de aniones aumenta al disminuir el pH, además, el intercambio de aniones es mayor en los suelos con alto contenido de arcillas y óxidos hidratados de Fe y Al. Este intercambio, se presenta cuando existe un descenso en el pH del suelo, ya que aumenta la presencia de grupos aceptores de protones (grupos básicos Brønsted-Lewis).

#### **Cationes**

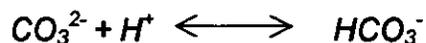
El poder de intercambio entre cationes depende principalmente de la naturaleza del ión concentración, naturaleza del anión y naturaleza del mineral (ver anexo c.1); sin embargo la capacidad de intercambio de cationes puede ser alterada por diversos factores, destacando el radio iónico del catión sujeto a intercambio, tamaño y morfología del adsorbente, la temperatura, el medio externo y la alteración de las posiciones de intercambio iónico [Tamhane, 1983, Bohn, 1993].

### 2.4.1.3 Capacidad amortiguadora de los suelos

La capacidad amortiguadora del suelo se refiere a la habilidad para resistir cambios en el pH.

Las soluciones amortiguadoras contienen sustancias que reaccionan tanto con ácidos como con bases, manteniendo relativamente constante la concentración de los iones  $H^+$ .

La fracción húmica de los suelos, los coloides inorgánicos y las arcillas contenidas en los suelos presentan efecto amortiguante. Es importante considerar también la presencia de carbonatos en los suelos, que también pueden actuar como amortiguante según la reacción siguiente:



Se observa en la reacción anterior, el importante papel que juega la presencia del ión  $H^+$ . La cantidad de arcilla y de materia orgánica en los suelos, también influyen en la capacidad amortiguadora en el suelo. Los suelos que contienen mayor cantidad de arcilla, presentan mayor capacidad amortiguadora; por ejemplo, las arcillas con una red que se expande, como la montmorillonita, tienen capacidad amortiguadora más elevada que aquellas con redes poco expandibles como la caolinita.

Los suelos que tienen mayor cantidad de arcilla, cuentan con mayor capacidad amortiguadora; las arcillas con una red que se expande, como la montmorillonita, tienen una capacidad amortiguadora más elevada que una red que no se expande como la caolinita. [Tamhane, 1983, Fassbender, 1987].

### 2.4.1.4 Naturaleza de la acidez del suelo

La acidez tiene varias fuentes y se encuentra principalmente en la materia orgánica, arcillas, aluminosilicatadas, óxidos hidratados de Fe y Al, sales solubles y  $CO_2$ .

Los óxidos hidratados son principalmente de Fe y Al que pueden presentarse en forma amorfa o cristalina, recubriendo otras partículas minerales o entre capas del retículo cristalino. Cuando el pH baja, estos óxidos pueden solubilizarse y por una hidrólisis se liberarán iones  $H^+$  [Aguilera, 1989].

La presencia de sales ácidas, neutras o básicas en la solución del suelo, se debe a la intemperización mineral, descomposición de la materia orgánica (M.O.) o a la adición de compuestos fertilizantes. La presencia de sales solubles juegan un papel importante, principalmente cuando estas presentan o tienen iones positivos que puedan intercambiar iones  $H^+$  u otros cationes como por ejemplo el calcio. El intercambio iónico es importante ya que al existir liberación protónica ( $H^+$ ) durante el intercambio produce un aumento en la acidez del suelo (disminución del pH). Los cationes ( $M^{2+}$ ) usualmente tienden al intercambio con el  $H^+$ , por lo tanto generalmente tienen un mayor efecto en bajar el pH que los cationes monovalentes ( $Na^+$  y  $K^+$ ) [Ortiz, 1980].

Las propiedades químicas de los metales pesados indican que su movilidad en los suelos se rigen por el equilibrio entre el agua, los carbonatos, los silicatos y los fosfatos, así como también la interacción de los cationes de los metales pesados con los aniones orgánicos naturales del suelo, como el caso de los humeatos con los que forman iones complejos y quelatos [Rivero, 1983].

#### 2.4.1.5 Textura del suelo

Se refiere a la proporción relativa de arena, limo y arcilla en el suelo. Los límites de las fracciones según su tamaño (arena, limo y arcilla) de acuerdo con los sistemas americano e internacional, se muestran en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Clasificación del suelo [Ortiz, 1980].

Fracciones	Tamaño en mm	
	Clasificación Americana	Clasificación Internacional
Arena muy gruesa	2.0-1.0	
Arena gruesa	1.0-0.5	2.0-0.2
Arena media	0.5-0.25	
Arena fina	0.25-0.10	0.2-0.02
Arena muy fina	0.10-0.5	
Limo	0.05-0.002	0.2-0.002
Arcilla	Menos de 0.002	Menos de 0.002

#### 2.4.2 Características

A continuación se menciona el efecto del pH, de la concentración del metal a adsorber, del tiempo de residencia, de la temperatura, materia orgánica, oxihidróxidos, carbonato de calcio, arcillas que influyen en la adsorción de metales pesados en suelos.

##### 2.4.2.1 pH

El pH juega un papel muy importante en los procesos de adsorción de metales en los suelos. Kabata, (1992) observó que las variables que definen el estatus del cadmio en el suelo son: el pH, la materia orgánica, los óxidos de hierro, las arcillas, los carbonatos y el contenido de sales,

mientras que en suelos alcalinos se precipitan los compuestos de cadmio llegando a un equilibrio. De acuerdo a los resultados obtenidos por Christensen, (1984) se definió al pH como un factor extremadamente importante para controlar la distribución de cadmio en el suelo, dado que la capacidad de adsorción de suelo se incrementó en 3 unidades por una de pH en el intervalo de pH de 4 a 7.7. En pruebas similares pero con oxihidróxidos de hierro y aluminio adicionando solución de cadmio de concentración  $10^{-3}$  M a pHs cercanos a 7 se adsorbió del 80 al 100% del elemento. En el caso de pruebas con plomo y cobalto a las mismas concentraciones, la adsorción fué del 100% cuando el pH se vario de 3 a 10 [Zachara,1992, Calvin, 1994, García-Miragaya, 1978].

De la misma manera, se obtuvieron resultados satisfactorios de la adsorción de cadmio en suelos a pH entre 6.2 y 6.7. García-Miragaya, (1978), propone que la mayor adsorción para los diferentes suelos se presenta:

- A un pH de 8.4, para un suelo denominado imperial, es decir rico en montmorillonita. Los órdenes de adsorción fueron:

Imperial > Orgánico > Broomer (kaolinita y goethita) > Olivenhaim (micaceous-vermiculita)

- A un pH de 6.0, el orden fue el siguiente:

Suelo Orgánico > Broomer > Olivenhaim > Imperial

- A un pH 7.0, se observó que el tipo Broomer adsorbió más que el suelo orgánico.

Por otro lado, en el caso de la experimentación de Ghanem, (1988) la adsorción de Zn por óxidos P/Fe a pH=6.4 fue muy importante en suelos ácidos

Experimentos realizados con molibdeno demostraron que la adsorción máxima se le atribuye a los oxihidróxidos de hierro y aluminio a un pH entre 4 y 5, que disminuye a un pH mayor de 5 [Goldberg, 1996].

La adsorción máxima de boro en óxidos de aluminio se logró a un pH de 8.5, y en otras literaturas reconocidas se ha dado en un intervalo de 7.3 a 9.6 [Bussetti, 1995]. En los óxidos de aluminio se lleva a cabo la adsorción del boro a pH mayores de 7 [Singh, 1971]. La adsorción para el anión-hidróxido (ácido bórico en oxihidróxidos) disminuye cuando el pH es de 4; esto se explica porque la superficie adsorbente adquiere progresivamente grandes cargas negativas y en este caso, reduce la adsorción de aniones a través de repulsiones electrostáticas para ácido bórico [Peinemann, 1977].

#### 2.4.2.2 Tiempo de residencia y temperatura

En 1984 Christensen experimentó con un suelo Danés (arenoso) con  $\text{CaCl}_2$ , adicionando de 0.1 a 20  $\mu\text{g}$  de cadmio por gramo de suelo, obteniendo como resultado que más del 95% del elemento se adsorbió en 10 minutos, alcanzando el equilibrio en una hora, y después de 67 semanas no hubo cambios que fueran significativos en la adsorción del cadmio, el pH de trabajo fue de 6, y se observó que la presencia de  $\text{CaCl}_2$  reducía la capacidad de adsorción del suelo, por otra parte Calvin, (1994), menciona que la adsorción de Co, Cd y Pb en oxihidroxidos de hierro, fue del 80 al 100%, a un pH aproximado de 7 y temperatura de 22°C, observando que la desorción es una función del tiempo de residencia de los óxidos metálicos.

### 2.4.2.3 Materia orgánica

La materia orgánica (M.O) del suelo proviene de las raíces, residuos de plantas y organismos vivos o muertos del suelo. Los suelos minerales contienen menos del 20% de M.O, mientras que los suelos orgánicos contienen más del 20%, la M.O tiene un gran impacto sobre las propiedades químicas, físicas y biológicas del suelo. Varios macronutrientes sirven de sustento a las plantas como el nitrógeno, fósforo y azufre son constituyentes de la M.O. Más del 99% del N total, del 33 al 67% de fósforo total y alrededor del 75% de azufre total se encuentran en la materia orgánica. La M.O coloidal posee propiedades de intercambio de cationes similares a las de las partículas de arcilla [Ortiz, 1980]

### 2.4.2.4 Características de los oxihidróxidos

El hierro se encuentra en óxidos y en los óxidos hidratados (oxihidróxidos) en los suelos, en un intervalo de 0.5 a 5%, es el elemento más abundante en la corteza terrestre con 5.6%. Las rocas magmáticas contienen niveles altos de hierro, su geoquímica está determinada por sus estados de oxidación que cambian fácilmente y que están unidos a ciclos de oxígeno, azufre y carbón [Aller, 1989].

Los óxidos de hierro son minerales secundarios que se forman a través del intemperismo químico de los minerales primarios y son menos resistentes. Estos óxidos son compuestos con sitios de adsorción disponibles para aniones y cationes. La forma más común de óxidos de hierro es la goethita y la segunda es la hematita, la cual es muy frecuente en suelos bien desarrollados y en condiciones relativamente secas, a diferencia de la magnetita que es un producto residual que a veces se encuentra en los suelos como resultado de la meteorización y dada su estabilidad puede acumularse en cantidades apreciables.

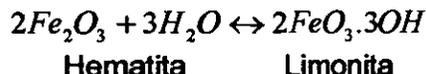
En general los óxidos de hierro tienen bajas capacidades de intercambio y sus cargas son dependientes del pH del medio, no obstante, son poderosos adsorbentes de aniones y de cationes [Fassbender, 1987].

Los compuestos de hierro son utilizados para caracterizar a suelos y horizontes del mismo, por ejemplo:

<i>Hematita</i> ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).....	Suelos áridos, semiáridos y regiones tropicales
<i>Magemita</i> ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).....	Zonas tropicales y altamente intemperizadas
<i>Magnetita</i> ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).....	Se asocia a la magemita en suelos
<i>Ferrihidrita</i> ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$ )....	Se transforma a hematita en regiones cálidas y en goethita en zonas templadas húmedas.
<i>Goethita</i> ( $\text{FeOOH}$ ).....	Se presenta en diferentes tipos de climas
<i>Lepidocrocita</i> ( $\text{FeOOH}$ ).....	Común en suelos pobremente drenados y en suelos de regiones templadas húmedas. Su formación se favorece por pH bajos, temperaturas bajas y ausencia de $\text{Fe}^{3+}$ .

Las transformaciones de los compuestos de hierro se alteran principalmente por materia orgánica y microorganismos. Las reacciones más importantes involucradas en la solubilidad del Fe en suelos son la hidrólisis y la capacidad de formar complejos con diversas especies químicas. La movilidad de este elemento en suelo es controlada por la solubilidad de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$ , por la presencia de los oxihidróxidos amorfos y por compuestos como carbonatos, fosfatos y sulfuros [Krauskopf, 1972].

El proceso de hidratación, implica la combinación de moléculas de agua con un mineral. Principalmente feldespatos, anfíboles, micas y piroxenos llegan a hidratarse. Los nuevos compuestos generalmente son blandos y más fácilmente intemperizados [Foth, 1992]



Los óxidos hidratados son principalmente los de hierro (Fe), aluminio (Al) y manganeso (Mn) pueden existir en formas amorfas o cristalinas, recubriendo otras partículas minerales o entre capas del retículo cristalino. Cuando el pH disminuye, estos óxidos pueden solubilizarse y por una hidrólisis se liberarán iones  $\text{H}^+$ . Los hidróxidos metálicos de hierro, aluminio y manganeso son también superficies reactivas importantes en suelos, acuíferos (material en suspensión) y sedimentos con respecto a la interacción con especies positivas tales como hidrógeno, aluminio, cadmio, cinc, plomo y cobre, y con especies de carga negativa tales como fosfatos, arsenatos, sulfatos, selenita, borato, bicarbonato. Las especies orgánicas podrían también adsorberse en óxidos metálicos. La adsorción de las diferentes especies en óxidos es fuertemente dependiente del pH, de la carga superficial y del potencial de los oxihidróxidos metálicos [Kummerl, 1980]. La adsorción de iones en sistemas naturales es muy compleja, debido a que son una mezcla de varias superficies reactivas. Esta heterogeneidad química afecta la adsorción iónica, [Riemsdijk, 1993].

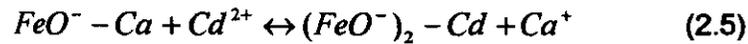
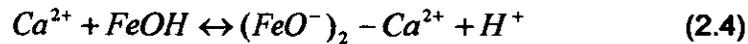
El silicato, los óxidos de hierro, manganeso y aluminio, y la materia orgánica poseen grandes superficies adsorbentes y presentan afinidad hacia los iones metálicos entre ellos los llamados metales pesados [Zachara, 1992]. La ferrihidrita (oxihidróxido de Fe) se ha usado frecuentemente como adsorbente de metales pesados en cantidades traza, ya que es un material con muy buenas propiedades superficiales y es fácil de producir, además de ser un componente común y natural y podría ser precursor de otras formas de óxidos de hierro como la goethita y hematita [Cowan, 1991].

En la adsorción de metales traza en oxihidróxidos de hierro, existe una rápida adsorción seguida de una muy lenta que podría llevar varios días, esto puede deberse a una superficie de ligandos y al estado de difusión del sólido [Kou, 1986; Leckie, 1980]. En el caso específico de la adsorción de cinc, los oxihidróxidos de hierro poseen aparentemente variaciones de carga superficial como resultado de los procesos de protonación y desprotonación [Bowden, 1977]. La adsorción de molibdeno en arcilla mineral fue menor que en los óxidos de Al y Fe; así como la remoción de óxidos de Fe amorfos reducen la adsorción de molibdeno drásticamente en suelos [Jones, 1957].

La adsorción de metales en suelos arcillosos disminuye al remover los óxidos de hierro y aluminio amorfos [Theng, 1971].

Reacciones de adsorción y de intercambio con constantes para modelar la adsorción de Cd en hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) en acuíferos [Zachara, 1993].

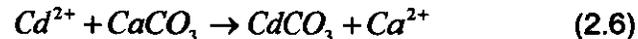




#### 2.4.2.5 Carbonato de Calcio

La adsorción de cationes metálicos  $M^{2+}$  en calcita es proporcional al pH, al aumentar el pH la adsorción es mayor. Los metales catiónicos cadmio y cinc entre otros y los aniónicos se adsorben en calcita. Su adsorción depende del pH y del  $CO_2$  con relación al proceso de intercambio-superficie, donde se intercambian los cationes con calcio superficial y los aniones intercambiables con la superficie carbonatada [Zachara, 1993]. El cadmio, cuando se encuentra en concentraciones bajas, presenta una alta afinidad por la superficie de calcita en un preequilibrio del sistema  $CaCO_3-H_2O$ , existiendo una solución sólido-superficie casi ideal de la formación de  $CdCO_3$  y  $CaCO_3$ . La adsorción de Cd por la superficie de calcita, se debe a cierta afinidad de cadmio por esta superficie. Esto se explica en función de la similitud entre los radios iónicos del  $Ca^{2+}$  y del  $Cd^{2+}$  y porque el  $CaCO_3$  y  $CdCO_3$  son isotipos; por la similitud de la configuración electrónica de los iones Cd y Ca [Papadopoulos, 1993]. Por otra parte, Christensen, (1984) considera que el calcio adicionado en la solución de suelo actúa como un efectivo competidor del cadmio para ocupar sitios de adsorción del suelo.

Por su parte Zachara, (1993), para modelar la adsorción de  $Cd^{2+}$  en  $CaCO_3$  en acuíferos define la siguiente reacción de adsorción y de intercambio:



#### 2.4.2.6 Arcillas

La partícula de arcilla se representa como un cristal relativamente grande e insoluble, denominado micela alrededor del cual se encuentran conjuntos de cationes que pueden ser intercambiables. En regiones húmedas el orden de adsorción catiónica es:  $H > Ca > Mg > K > Na$  y en regiones áridas:  $Ca > Mg > Na > K > H$ . Más del 99 % de los cationes se absorben en la superficie de los coloides y menos del 1% se encuentran en solución [Ortiz, 1980].

García-Miragaya, 1978, en una arcilla con un 16.3% de materia orgánica adicionó una concentración de 15 a 150  $\mu g/l$  de  $CdCl_2$ , obteniendo como resultado que más del 90% de cadmio se adsorbio; sin embargo, Farrah, *et al*, (1977) realizó experimentos semejantes, deduciendo que era difícil probar los efectos de la adsorción de plomo y cadmio en arcillas minerales, ya que, también se presentaban reacciones de precipitación de estos iones en la superficie de arcilla.

#### 2.4.2.7 Parámetros del suelo correlacionados con la adsorción y con la concentración de cadmio

Zachara, estudió en 1992, la adsorción de cadmio en suelos ultisoles que contenían kaolinita y óxidos de Fe y Al, el intervalo de pH al que se trabajó fue de 4 a 9 y la concentración de cadmio fue de  $2 \times 10^{-8}$  a  $3 \times 10^{-5}$  mol/l. En cambio Christensen, (1984) experimentó con concentraciones de cadmio del orden de 0.1 a 20  $\mu g$  Cd/g suelo. Una concentración de 500 mg Cd por kg de suelo corresponde a un intervalo de 5 a 20% de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) del suelo. Una contaminación moderada corresponde a sólo 0.01% de la CIC del suelo [Christensen, 1989].

En la tabla 2.3 se resumen los principales parámetros del suelo que se correlacionan con la adsorción de cadmio según los diferentes autores.

**Tabla 2.3** Parámetros del suelo que se correlacionan con la adsorción

Referencia	No. de muestras de suelo	Cd usado (ppm)	Principales conclusiones / parámetros correlacionables
[King, 1988]	21	100	El pH fue el parámetro predominante. La materia orgánica (M.O.) y los óxidos de hierro contribuyeron ligeramente.
[Gerritse, 1984]	33	0-25	Fuerte correlación de suelo orgánico con pH
[McBride 1981]	18	100	El Ca intercambiable da la mejor correlación, indicando una relación de arcilla y materia orgánica.
[Sadiq, 1981]	27	500	Sólo el pH presenta alta correlación. Cabe suponer que hubo precipitación.
[Abb-Elfattah, 1981]	11	500	Los óxidos de hierro fueron los intercambiadores predominantes/ sitios de adsorción.
[Kuo, 1980]	13	100	pH, CIC y la materia orgánica influenciaron las propiedades de adsorción.
[Jarvis, 1980]	10	0.01 100	La cantidad de óxidos de hierro libres para una variación superior al 70% en los valores de Cd en bajas concentraciones de Cd/la M.O., el pH, arcilla y CaCO <sub>3</sub> contribuye con una variación mínima.
[Singh, 1979]	10	500	La CIC fue el parámetro más importante, seguido del pH y la M.O.
[Navrot, 1978]	5	500	Alta correlación con CIC / superficie específica
[Garcia-Miragaya, 1978]	4	10	La estructura y la compleja naturaleza química de adsorción del suelo son más importantes que el CIC.
[Levi-Minzi, 1976]	10	1000	Se correlacionan bien la CIC y la M.O con los parámetros de adsorción.
[John, 1972]	30	2000	El Al total y el Al y Zn extractable se correlacionan bien con los parámetros de adsorción. No se encontró correlación con la CIC.

M.O.- Materia orgánica

CIC.- Capacidad de Intercambio Catiónico

*Nota 1 : En muchos casos las concentraciones que se presentan no son exactamente las concentraciones que se presenta en el artículo, pero son cantidades muy cercanas a las utilizadas.*

*Nota 2: las concentraciones de 0.01 ppm de cadmio se consideran muy bajas, hasta 25 ppm son altas, de 100 ppm son consideradas muy altas, de 500 hasta 2000 ppm son extremadamente altas.*

## 2.5 El Subsuelo de la Ciudad de México

La catedral de México se encuentra ubicada en el centro del Distrito Federal, rodeada de las delegaciones Miguel Hidalgo, Azcapotzalco, Gustavo A. Madero, Venustiano Carranza, Iztacalco y Benito Juárez; gran parte de la Ciudad, está desplantada sobre el fondo del Lago de Texcoco, particularmente al oriente y al norte. Por otro lado, la zona poniente se desarrolla sobre las estribaciones de la Sierra de las Cruces y al sur varias colonias están asentadas sobre las lavas emitidas hace aproximadamente 2500 años por el Xitle.

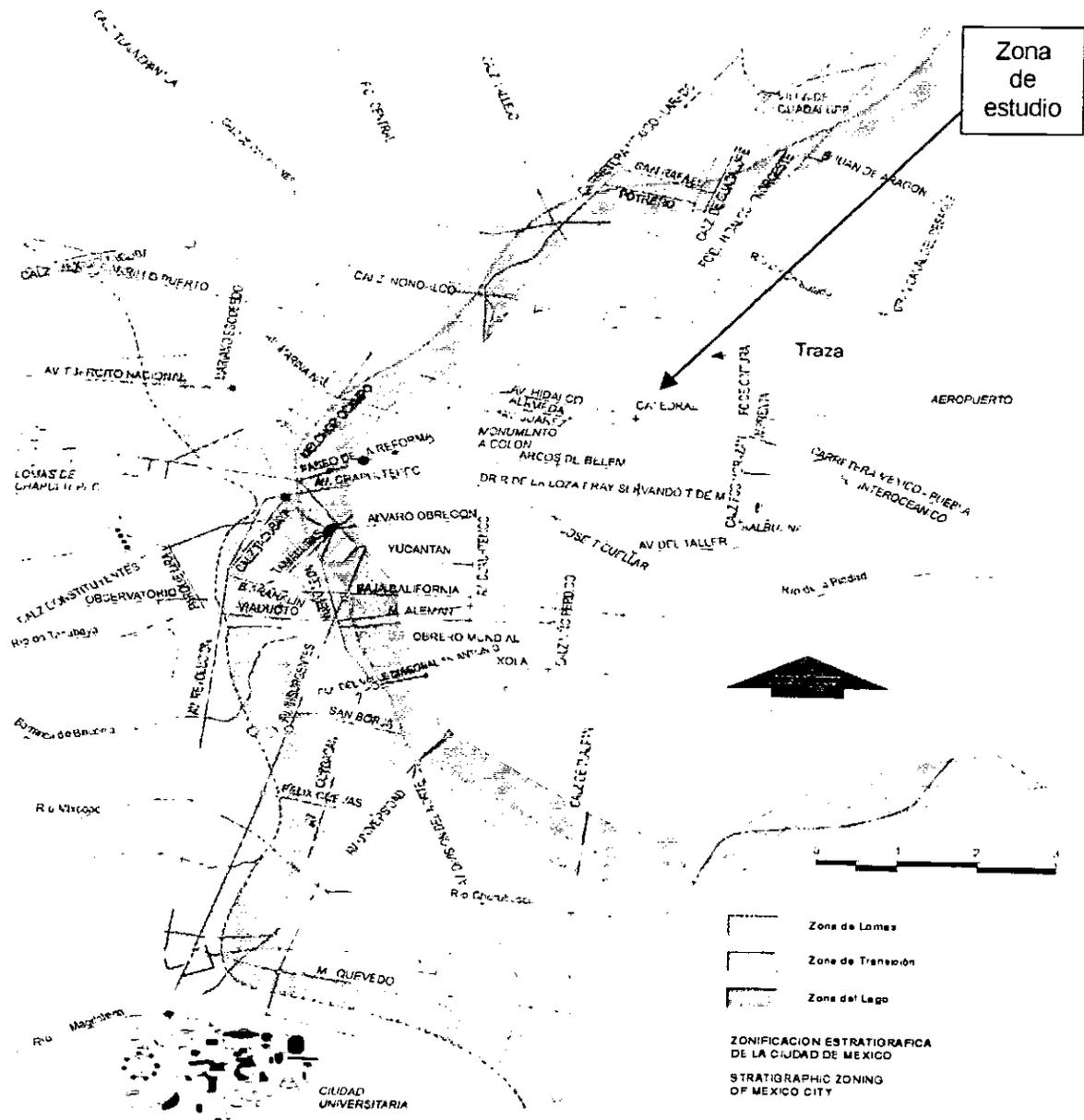


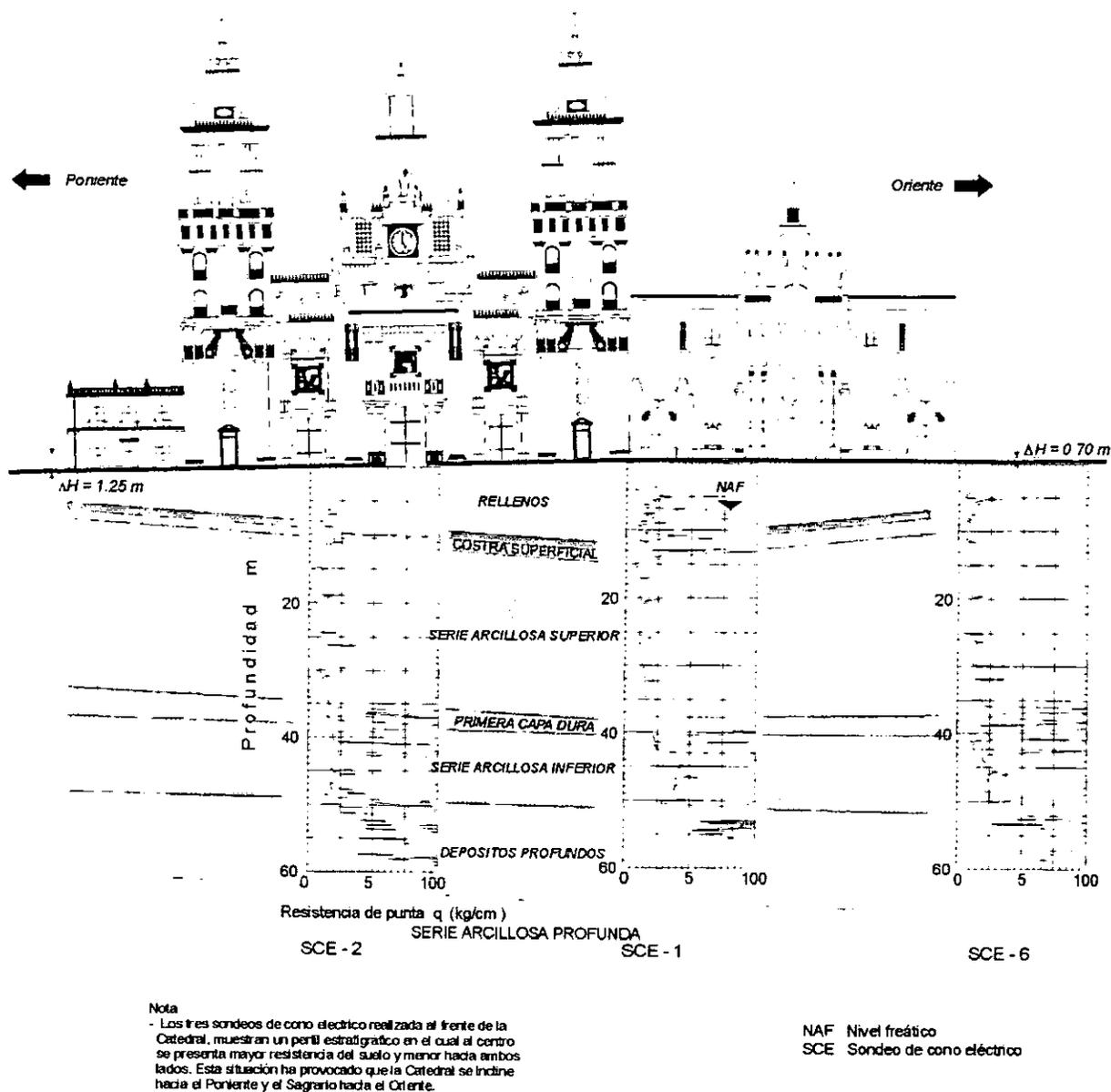
Figura 2.2 Zonificación estratigráfica de la ciudad de México

El área urbana se ha subdividido en tres grandes zonas denominadas *lago*, *transición* y *lomas*, establecidas con base en la información de más de 300 sondeos y observaciones geológicas como se puede observar en la figura 2.2.

Las zonas del lago y de lomas están bien definidas, aun cuando en la última pueden encontrarse formaciones tan diversas como lavas y abanicos aluviales; sin embargo, la zona de transición ha sido limitada en forma un tanto arbitraria, teniendo en cuenta la composición estratigráfica. **Su característica esencial es que, intercalada con estratos arenosos o limosos de origen aluvial tiene capas de espesor muy variable, de arcilla lacustre [Marsal, 1978].**

Por otra parte, las arcillas del subsuelo son cenizas volcánicas depositadas en agua fresca o salada, durante el Pleistoceno. Las investigaciones realizadas en 1966, indican que posiblemente el agua retenida por dichos materiales es de origen magmático, con contenidos muy variables de **carbonato de sodio** y cloruro de sodio; estas son las sales más importantes que se encuentran en solución [Carrillo, 1969].

Específicamente el sitio de muestreo localizado en la Catedral Metropolitana (figura 2.3), la cual se construyó sobre basamentos de templos y construcciones aztecas durante el periodo de 1573 y hasta 1667, año en que se concluyeron las obras [Tamez, 1992].



**Figura 2.3** Estratigrafía del suelo de la catedral metropolitana de la ciudad de México [Marsal, 1978].

En el subsuelo se observa que de 2 a 50 m se tiene porcentajes de humedad que varían de 200 a 500%.

En la tabla 2.4 se muestra la composición química del suelo, de acuerdo al trabajo realizado por [Marsal, 1978]; además de mencionarse que se encontraron fósiles y arenas a las profundidades de: 12.1 a 19.1 metros en un 10.8% de contenido en peso y de 41- 45 metros con un 32.9%.

**Tabla 2.4** Composición química de muestras de arcilla tomadas a diferente profundidad

COMPUESTO	PROFUNDIDAD		
	12.90 m	15.00 m	21.10 m
SiO <sub>2</sub>	52.8	60.4	69.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.1	9.0	13.8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.0	4.2	4.2
CaO	7.8	4.3	4.4
MgO	7.6	8.6	2.4
Pérdida por calcinación	15.9	10.8	3.0
<b>TOTALES</b>	<b>98.2%</b>	<b>97.3%</b>	<b>97.2%</b>

De la prueba de microscopía óptica de la fracción gruesa de arcillas (arenas y fósiles) se encontraron los siguientes fósiles: ostrácodos del género *Cypris sp.* y diatomeas del género *Coscinudiscus sp.*

El manto superficial se compone de rellenos artificiales heterogéneos y sucesión de capas arenosas, limos arenosos, arcillas limosas, algunas cementadas con caliche de consistencia muy variable.

La formación arcillosa superior se compone de depósitos lacustres de ceniza volcánica, de consistencia blanda a media, muy compresibles, con un espesor de entre 10 a 25 m, [Mazari, 1992].

## **CAPÍTULO 3**

### **Metodología para la caracterización del suelo y materiales**

## Capítulo 3

# METODOLOGÍA PARA LA CARACTERIZACIÓN DEL SUELO Y MATERIALES

---

---

En este capítulo se identifican y describen los métodos y procedimientos empleados para la caracterización del suelo y determinación de algunas características de los materiales (hematita, cascarón de huevo y carbonato de calcio) utilizados para evaluar las isotermas de adsorción en el desarrollo experimental.

### 3.1 Muestreo

Debido al costo que implica la perforación del subsuelo para obtener muestras de suelo inalterado, se aprovechó la oportunidad de que la empresa TGC Geotecnia estaba haciendo las nivelaciones de la Catedral Metropolitana para solicitar muestras de suelo de alguno de los sondeos que tuvieran disponibles. Así fue como se obtuvo la muestra de una profundidad de 17.5 metros, la cual se conservó cubierta con cera y en cuarto húmedo para evitar, en lo posible, el cambio de sus propiedades por pérdida de humedad mientras se utilizaba. En la figura 2.2 se muestra un plano general de la ciudad de México, donde se señala el sitio de donde fueron extraídas las muestras de suelo.

En lo que respecta a los acondicionantes, se decidió seleccionar al  $\text{CaCO}_3$  y a la hematita como materiales que pueden mejorar la capacidad de adsorción del suelo, ya que en las referencias citadas se describe la importancia que tienen en la adsorción la presencia de los diferentes constituyentes del suelo, dentro de los cuales se identifican a los carbonatos, la materia orgánica, los silicatos, los óxidos de hierro y manganeso, etc.. Para fines prácticos, la hematita que se seleccionó fue grado industrial, y en lugar de usar carbonato grado reactivo se seleccionó como sustituto cascarón de huevo; sin embargo, el carbonato de calcio se utilizó como referencia para comparar algunos resultados de adsorción.

Antes de hacer cualquier tipo de pruebas, el suelo y los acondicionantes fueron secados a la temperatura del ambiente y pasados por tamiz de 2mm de abertura (malla 10) para garantizar cierta homogeneidad y respetar las recomendaciones de las técnicas de análisis y pruebas de adsorción [Golberg, 1996, Christensen, 1987]. El suelo y los materiales, una vez secos, fueron homogeneizados mediante la técnica de cuarteo (ver anexo a.1.1) y almacenados en recipientes cerrados y etiquetados para su identificación posterior. El cascarón, en cambio, fue necesario triturarlo antes de continuar con el procedimiento descrito.

### 3.2 Caracterización

A continuación se identifican los métodos analíticos utilizados para determinar los parámetros que caracterizan al suelo.

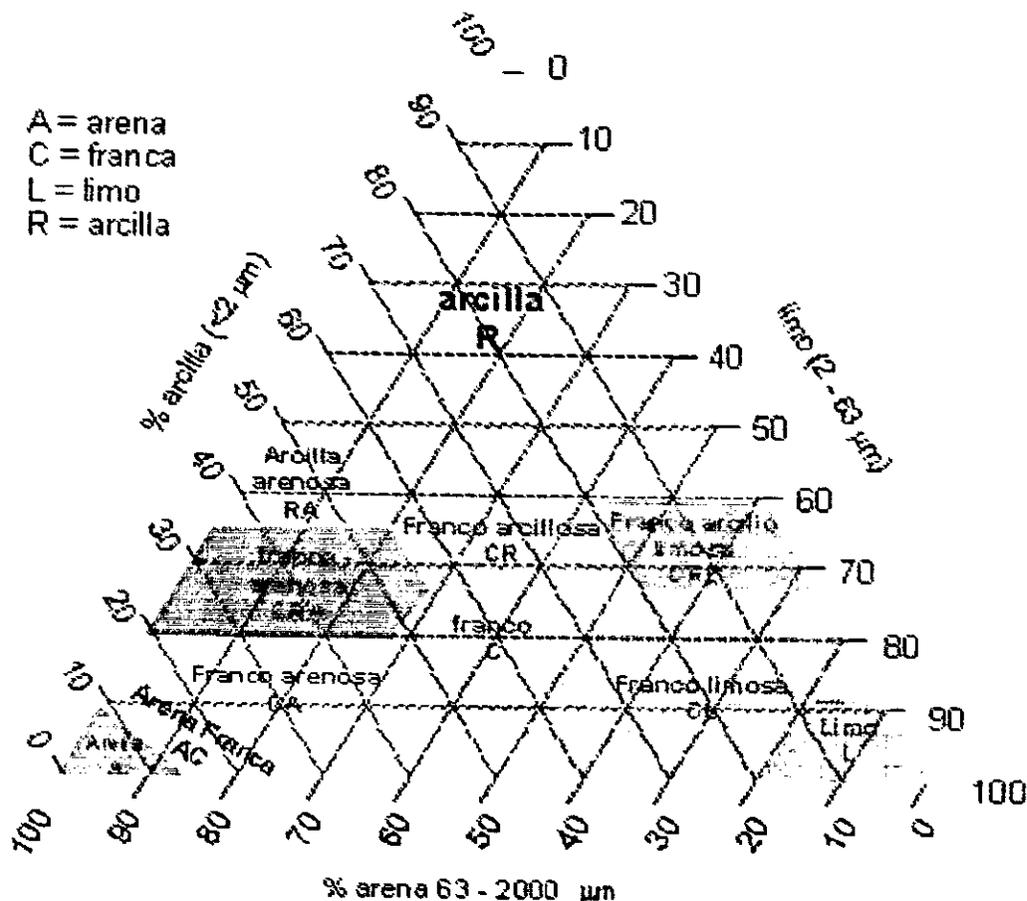
### 3.2.1 Parámetros característicos.

La conductividad del suelo se determinó con un conductímetro marca BRIDGE modelo 31 [Aguilar, 1988]. La densidad se determinó por el método de vía húmeda. El límite de plasticidad, líquidos y contenido de agua se realizaron según técnicas efectuadas en el área de mecánica de suelos de la UNAM [Arpad Kézdi, 1980]. La materia orgánica contenida en el suelo se determinó por el método Walkley y Black. La oxidación de la materia orgánica se efectuó con dicromato de potasio en medio ácido [Almanza, 1992]. Los cloruros por el método de ion selectivo. Los sulfatos y fosfatos por espectrofotometría de ultravioleta-visible; La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se determinó por el método de saturación de cationes [Kim, 1996]. Finalmente, los carbonatos y bicarbonatos se determinaron por el método volumétrico [Almanza, 1992]. Para la determinación del pH de cada material se utilizó el método potenciométrico (ver anexo a.1.10)

### 3.2.2 Textura

Para evaluar la textura del suelo, la cual se expresa en términos del contenido de arena, limo, arcilla, se aplicó la *técnica de Bouyoucos* por ser un procedimiento sencillo y rápido [Bouyoucos, 1951](ver anexo a.1.2). Los resultados que se obtienen de aplicar dicha técnica se interpretan en el diagrama de textura de la figura 3.1.

Figura 3.1 Diagrama de texturas que muestra los límites de arena, limo y arcilla



Con objeto de corroborar el contenido de arcilla en el suelo según su textura, se decidió aplicar una metodología de separación de la fracción de arcilla [Dewis, 1984], la cual consiste en mezclar el suelo mediante agitación en una solución diluida de hidróxido de amonio y dejar reposar durante 24 horas hasta que las partículas mayores de una micra sedimenten según la ley de Stokes. El proceso de separación se repite varias veces hasta separar la mayor parte del material disperso, al cual se le da un tratamiento con cloruro de magnesio y alcohol etílico antes de centrifugar, secar y valorar (ver anexo a.1.3).

### **3.2.3 Técnicas instrumentales de análisis**

#### **3.2.3.1 Análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB)**

El equipo empleado para la toma de fotografías del suelo, de suelo lavado y los diferentes materiales, como hematita, cascarón de huevo y suelo lavado, fue un microscopio electrónico de barrido marca JEOL® del Instituto de Ingeniería de la UNAM.

También se requirió de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con la finalidad de obtener resultados cualitativos o semicuantitativos del suelo, de la hematita y del cascarón de huevo. Para ello se utilizó el Microscopio electrónico de barrido marca Scanning Electron Microscope®, modelo Cem Phillips-xt30 con acoplamiento al equipo de microanálisis EDAX-DX4® del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. La técnica fue utilizada para el análisis de superficie y representa únicamente el primer paso para un análisis de composición, donde una corriente de electrones de alta energía recorren o barren linealmente la superficie de la muestra de suelo, hematita o cascarón en las direcciones *x* e *y*, provocando la excitación de los átomos, de tal manera que se forman rayos X que se canalizan hacia un analizador de rayos X del tipo dispersor de energía. La posición del MEB determina el bombardeo electrónico en el spot de interés, puede proporcionar simultáneamente a una imagen, un análisis semicuantitativo para todos los elementos contenidos en el spot integrando al instrumento un microanálisis con sondeo de electrones, relacionando la altura de los picos con la energía. En ocasiones se utilizan estándares conocidos para hacer de la MEB una técnica más cuantitativa.

#### **3.2.3.2 Espectrometría de fluorescencia de rayos X**

El equipo utilizado para esta técnica fue un Espectrómetro de Fluorescencia de rayos X con multicanal CAD-ININ- Modelo 1 con fuente de excitación plutonio 238 Cd 106 o 108 y Fe 55, con actividad aproximada de: 30 y 50 milicurios (mCi). Esta técnica presenta múltiples ventajas, es multielemental logrando gran precisión en el análisis, tanto de elementos no metálicos pesados como el fósforo (P), azufre (S), cloro (Cl), bromo (Br) y yodo (I), como de elementos traza. La muestra requiere de una mínima preparación, estas ventajas le confieren a la técnica cierta rapidez en el análisis de muestras, principalmente sólidas y de algunos líquidos no volátiles. En general la fluorescencia de rayos X, es una herramienta de análisis cualitativo, sin embargo, mediante el tratamiento matemático y estadístico adecuado del espectro de emisión de rayos X de los elementos de la muestra, es posible obtener datos semicuantitativos e incluso cuantitativos, utilizando calibraciones internas o externas con patrones estándares.

En un experimento de fluorescencia de rayos X se utiliza la radiación, proveniente de una fuente radiactiva, para excitar los átomos de un espécimen y provocar la fluorescencia secundaria, es decir, los elementos de una muestra se excitan por absorción del haz primario y emiten sus propios rayos X de fluorescencia característicos, los cuales son captados y analizados por un espectrómetro de rayos.

Esta técnica fue ampliamente utilizada para este trabajo en la determinación de metales totales presentes en el suelo, hematita y cascarón de huevo previamente tamizados (ver anexo a.1.7), por lo que es necesario mencionar algunos puntos importantes de la metodología (ver anexo a.1.8.1).

- Como era necesario determinar cuantitativamente la concentración de los elementos presentes en las muestras, se utilizaron patrones externos certificados, de los cuales se conocen sus espectros, sus intensidades corregidas y la correspondiente concentración de sus elementos.
- Se accesan las intensidades y concentraciones de los patrones a un software llamado SAX.
- Se accesan las intensidades corregidas de cada muestra y cada posición.
- El software reporta la concentración de cada elemento presente en la muestra por posición.
- Los resultados se analizan estadísticamente, también en el software SAX, con un nivel de confianza del 95%.

### 3.2.3.3 Difracción de rayos X

El equipo utilizado fue un Siemens® D-500, con las siguientes condiciones de operación: 30 kvolt, 20 mA y una sensibilidad de  $1 \times 10^3$ . Se utiliza una cantidad de muestra muy pequeña para el análisis, la cual previamente debe estar seca. El análisis por difracción de R-X se realiza mediante el método de polvos (ver anexo a.1.8.2).

La difracción de rayos X proporcionó un medio práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos del suelo. Un cristal consiste de uno o más tipos de átomos dispuestos en un arreglo regular en su forma estructural básica, la cual es repetida en tres dimensiones; puede mostrarse como una familia de planos orientados en ángulos únicos entre un plano y otro, de forma tal que el espacio interplanar dependa de ellos.

## 3.3 Distribución geoquímica de metales pesados en el suelo (especiación)

Se realizó una evaluación de la distribución geoquímica de los metales Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, y Zn del suelo en estudio. Se midieron tanto los metales totales como su distribución geoquímica.

La especiación química de los metales es un instrumento de gran apoyo para el análisis de la movilidad química y del estado de salud de los suelos.

Se midieron tanto los metales totales en el suelo como su distribución geoquímica, determinados según la metodología propuesta por Tessier, (1979)] y Salomons-Förstner, (1980). Se emplearon diferentes extractores con un total de seis fracciones, ya utilizadas en otras ocasiones en pruebas de sedimentos y suelos [Barceló, 2000].

- La primera fracción F1, denominada **Intercambiable**, según Tessier, comprende a iones metálicos débilmente adsorbidos y que pueden ser liberados de la superficie del sedimento con cambios en la composición iónica del agua.
- La fracción F2, denominada **Ácido-Soluble** [Salomons y Förstner, 1980], relaciona a los metales presentes en el sedimento, principalmente como carbonatos y pueden ser redisueltos si se presentara una disminución del pH en el medio.
- Las fracciones F3 y F4, denominadas **Fácilmente Reducible** y **Difícilmente Reducible**, respectivamente, contienen a los metales secuestrados entre los nódulos o partículas cementadas, en el primer caso, relacionados a los oxihidróxidos de Mn y en el segundo caso a los de Fe. Son termodinámicamente inestables en condiciones anóxicas y a bajos potenciales de reducción.
- La fracción **Oxidable**, F5, es aquella en la que los metales están enlazados a las diferentes formas de materia orgánica. Bajo condiciones oxidantes la materia orgánica se transforma y libera a los metales solubles.
- La fracción **Residual**, F6 o fija, es la que puede retener a los metales en su red cristalina.

### **Procedimiento experimental**

El suelo de muestra fue secado al aire libre, se molió finamente y mediante la técnica de cuarteo se seleccionaron las alícuotas para el análisis de metales totales, empleándose para la especiación 2 gramos por muestra.

Las muestras para la medición de metales totales fueron digeridas en un horno de microondas (CEM MDS-81D) mediante mezclas de HF y HNO<sub>3</sub> concentradas. En cuanto a la especiación, se siguió una metodología combinada de los esquemas de [Tessier, 1979], [Salomons-Förstner, 1980], [Calmano-Förstner, 1983] (ver anexo a.1.4), que se indica en la figura 3.2.

Fracción F1	<p><b>Medio extractivo:</b> cloruro de magnesio o acetato de amonio 1M a pH=7, durante 2 horas.</p> <p><b>Interpretación:</b> Ácidos húmicos, óxidos hidratados, adsorbidos débilmente.</p>
Fracción F2	<p><b>Medio extractivo:</b> acetato de sodio 1M a pH=5 con ácido acético, durante 5 horas.</p> <p><b>Interpretación:</b> Especies asociadas a carbonatos sedimentados.</p>
Fracción F3	<p><b>Medio extractivo:</b> cloruro de hidroxilamina 0.1M ajustado a pH=2 con ácido nítrico 0.01M, durante 30 minutos.</p> <p><b>Interpretación:</b> Especies asociadas a óxidos de Mn hidratados en forma de conexiones nodulares entre partículas o recubrimientos.</p>
Fracción F4	<p><b>Medio extractivo:</b> oxalato de amonio 0.2M a pH=3 con ácido oxálico 0.2M, durante 24 horas.</p> <p><b>Interpretación:</b> Especies asociadas a óxidos de Fe hidratados en estado amorfo y pobremente cristalinos en conexiones nodulares entre partículas o recubrimientos</p>
Fracción F5	<p><b>Medio extractivo:</b> agua oxigenada al 30%, ajustada a pH=2 con ácido nítrico a 85°C, durante 5 horas, seguido por un tratamiento con acetato de amonio ajustado a pH=2 con ácido nítrico, durante 12 horas.</p> <p><b>Interpretación:</b> Especies acomplejadas o peptizadas con materia orgánica natural, asociadas a sulfuros</p>
Fracción F6	<p><b>Medio extractivo:</b> ácidos fluorhídrico y nítrico mezclados (1:2), digestión posterior por microondas durante 20 minutos.</p> <p><b>Interpretación:</b> Especies entre la estructura cristalina de estructuras primarias y secundarias de mineral, silicoaluminatos, óxido de Fe cristalino, etc.</p>

**Figura 3.2** Diagrama de extracciones secuenciales [Barceló, 2000]

Los análisis totales de cadmio, cobre, plomo, cinc, hierro, manganeso y por extracciones secuenciales se efectuaron por absorción atómica de flama en un equipo Spectra-A 20 Plus de Varian<sup>®</sup>. Para la fracción F1 de la especiación se empleó la absorción por horno de grafito.

Para la última fracción que es la residual, se aplicó la técnica de digestión por microondas marca CEM, MDS81D (ver anexo a.1.5).

# **CAPÍTULO 4**

## **Metodología experimental**

## Capítulo 4

# METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

---

---

En este capítulo se describen los materiales utilizados y las condiciones establecidas para el desarrollo experimental de este trabajo.

Antes de plantear un sinnúmero de pruebas para evaluar las isothermas de adsorción del cadmio por los materiales (suelo, hematita y carbonato de calcio), la combinación de estos y el efecto del pH en la adsorción del suelo, se consideró necesario determinar primero el comportamiento del cadmio en solución con respecto a la variación del pH, por el efecto de la precipitación en la adsorción, y evaluar la capacidad amortiguadora de los materiales al variar dicho parámetro.

Una vez definido tal comportamiento, y tomando como base las características físicas y químicas de los materiales, se evaluó la adsorción de cadmio en función del pH y se determinaron las isothermas de cada uno de los materiales.

### 4.1 Materiales

Debido a que la especie de experimentación es el suelo, se decidió trabajar también con suelo lavado (ver anexo a.1.9), al cual se le eliminó la mayor cantidad de arcillas y, en menor cantidad el limo, para tener un patrón de comparación y dictaminar si las arcillas son las que contribuyen en mayor proporción a la adsorción.

De las sustancias más importantes que se caracterizan por contener la propiedad natural de adsorción de metales pesados, es de considerarse al óxido de hierro, hematita grado industrial. La adsorción de especies metálicas en óxidos metálicos de hierro, se debe a que son especies reactivas en suelos, dicha adsorción es fuertemente dependiente del pH, de la carga superficial y del potencial de los óxidos metálicos [Zachara, 1992]. De acuerdo a lo anteriormente expuesto, el hecho preferencial del uso de la hematita como acondicionante para fines del diseño experimental y para algunas pruebas de caracterización, fue por las características que se mencionan en el inciso 2.4.2, además de ser un compuesto de bajo costo, fácil de conseguir y de gran uso por los diferentes autores que realizan investigaciones de adsorción [Fassbender, 1987].

También se utilizaron fuentes de carbonatos: carbonato de calcio (grado reactivo) y cascarón de huevo, los cuales contienen calcio como principal componente en su constitución y poseen características de adsorción muy importantes. La adsorción de cationes metálicos  $M^{2+}$ , en especial los metales cadmio y cinc se adsorben en calcita y la adsorción aumenta proporcionalmente con el pH, (ver inciso 2.4.2). Su adsorción depende del pH y del proceso de intercambio-superficie, en donde se intercambian los cationes con el calcio superficial y los aniones intercambiables con la superficie carbonatada.

El uso de carbonato de calcio grado reactivo en algunas de las pruebas, fue con el propósito de eliminar interferencias por impurezas, lo cual dio pautas importantes dentro del trabajo para observar el comportamiento de los carbonatos en la adsorción. De la misma manera, la decisión de utilizar como acondicionante al cascarón de huevo fue por la gran cantidad de calcio existente en su composición (ver resultados de fluorescencia de rayos X en el capítulo 5), además por ser un material de desecho, no produce costo alguno.

Las soluciones de cadmio, por razones de solubilidad (900 g/l a 0° C) [Perry, 1973], se prepararon a partir de la sal de cloruro de cadmio grado reactivo,  $\text{CdCl}_2$ , [Zachara, 1992], disolviéndose con agua desionizada y se almacenaron en recipientes de polietileno a 5 °C. Esa solución sirvió de base para preparar las soluciones de diferentes concentraciones requeridas para todas las pruebas.

## 4.2. Pruebas de precipitación y amortiguamiento

### 4.2.1 Pruebas de precipitación

Las pruebas se realizaron con el propósito de valorar el efecto del pH en el comportamiento de cadmio; consistiendo en determinar el momento en que este precipita con la adición de una base o de un ácido.

Para evaluar el comportamiento de cadmio en solución al estar en contacto con el suelo [Martínez, 1996], se varió el pH de 5 a 12 unidades (ver anexo a.1.10) mediante la adición de NaOH 1N o HCl 1N, a la solución de cadmio, según el valor de pH deseado, para ver si el cadmio precipita. Las muestras se dejaron reposar 24 horas y transcurrido ese tiempo, se filtraron y se determinó la concentración de cadmio en solución, graficándose el pH contra concentración de HCl o NaOH utilizado.

### 4.2.2 Pruebas de amortiguamiento

Se realizaron *pruebas de amortiguamiento* para cada uno de los materiales: suelo, suelo lavado, hematita, cascarón de huevo y carbonato de calcio, empleando un pHmetro Corning® modelo 10, todas en presencia de  $\text{CdCl}_2$ . agregando también NaOH 1N o HCl 1N, con objeto de determinar la capacidad que tiene el suelo y los materiales al variar el pH ante la adición de ácidos o bases (ver anexo a.1.10).

Las pruebas se realizaron modificando el pH en un intervalo de 5 a 12 unidades en la solución de cadmio de aproximadamente 436 mg/l con la adición del hidróxido de sodio o de ácido clorhídrico 1N, según el caso, y dejando reposar cada solución a diferente pH durante 24 horas; posteriormente se filtraron, el sobrenadante se preservó con  $\text{HNO}_3$  concentrado para su análisis posterior por adsorción atómica.

## 4.3 Isotermas de adsorción de los materiales

Existen distintos métodos para medir la influencia de la adsorción, uno de los más usados en el laboratorio es el de las isotermas de adsorción, que se aplican en experimentos realizados a temperatura constante donde se relaciona la concentración del compuesto en solución con su concentración en equilibrio con la fase sólida [Suzán, 1998].

El método, consistió en colocar muestras de suelo y de los diferentes materiales en botellas pequeñas de 50 ml cada una, adicionando cloruro de cadmio en concentraciones diferentes (ver método en el anexo a.1.11). Las botellas se agitaron durante 24 horas en el equipo reciprocante marca Eberbach Corporation<sup>2</sup> a temperatura constante. Las muestras se filtraron y se extrajo el sobrenadante para analizar el cadmio que permanece en la solución, graficándose los resultados para obtener una isoterma lineal o no lineal según correspondió el caso.

Una vez realizadas las isotermas de adsorción para los diferentes materiales, se hicieron otras pruebas con la finalidad de observar el fenómeno de adsorción a diferentes pH, cubriendo el área ácida y básica. El procedimiento se realizó de acuerdo a la prueba de porcentaje de adsorción (ver anexo a.1.12), en la cual se agregaron 20 ml de  $\text{CdCl}_2$  por gramo de muestra de los diferentes materiales: suelo, suelo lavado, hematita, cascarón de huevo o carbonato de calcio. Basado en las pruebas de amortiguamiento (ver 4.2.2), se agregó una cantidad específica de ácido o base, posteriormente se agitó por 24 horas y se analizó la concentración de cadmio por absorción atómica.

## **CAPÍTULO 5**

**Resultados experimentales y su  
interpretación de la caracterización  
del suelo y materiales**

## Capítulo 5

## RESULTADOS EXPERIMENTALES Y SU INTERPRETACIÓN DE LA CARACTERIZACIÓN DEL SUELO Y MATERIALES

En este capítulo se presentan los resultados de la experimentación realizada en todo el trabajo. Incluye el muestreo, la caracterización del suelo y de los diferentes materiales, así como las pruebas de adsorción para el suelo y los materiales: carbonatos (cascarón de huevo y carbonato de calcio) y óxido de hierro (hematita).

### 5.1 Parámetros característicos

#### 5.1.1 Resultados fisicoquímicos del suelo

Se analizaron en el laboratorio diferentes parámetros fisicoquímicos al suelo, los cuales se presentan sus resultados en la tabla siguiente:

**Tabla 5.1** Resultados del análisis físico y químico del suelo seleccionado

Parámetro	Resultado	Parámetro	Resultado
Densidad real, g/l	2.7	Capacidad de Intercambio Cationico (CIC), me/100g	69.5
pH (1:2.5)	9.2	Conductividad, $\mu$ mhos	3200
Cloruros (Cl <sup>-</sup> ), mg/kg	4,380	Materia orgánica, %	9.7
Nitritos (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ), mg/kg	0.5	Humedad, %	209
Sulfatos (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ), mg/kg	2,860	Límite líquido, %	284
Saturación, %	90.3	Límite plástico, %	102.5
Fosfatos (mg/kg)	20.1	Porosidad (%)	77

### 5.1.2 Determinación del pH en el suelo y en los diferentes materiales

Se midió el pH del suelo sin lavar y lavado, así como de cada uno de los materiales: hematita, carbonato de calcio y cascarón de huevo. Cada uno de éstos, se mezclaron con agua destilada de acuerdo a la técnica mencionada en el anexo a.1.10. En la tabla 5.2 se presentan los valores de pH obtenidos:

**Tabla 5.2** Determinación del pH de los diferentes materiales

Material	pH
Agua	6.8
Suelo	9.0
Suelo lavado	7.0
Hematita	6.9
Carbonato de calcio (grado reactivo)	7.4
Cascarón de huevo	8.0

### 5.1.3 Textura del suelo

Para determinar la textura del suelo se utilizó la técnica de Bouyoucos, también definida como del hidrómetro, para determinar los porcentajes de arena, arcilla y limo contenidas en el suelo, ver tabla 5.3

**Tabla 5.3** Porcentaje de arena, arcilla y limo, resultado de la prueba de Bouyoucos

Muestra	Peso de suelo (gr)	Arena (gr)	Arcilla (gr)	Limo (gr)	% Arena	% Arcilla	% Limo
Promedio	50	22.8	4.3	22.9	45.5	8.5	46.0

Los resultados se llevaron al diagrama de textura (ver figura 3.1), obteniéndose una textura del suelo definida como *franco* o *migajón*.

Aguilera, (1989), define a la estructura *migajón*, como semejante a la granular, relativamente porosa, con terrones pequeños y esferoidales que no se unen a otros agregados. Ortiz, (1980), define que el tipo de suelo "franco" se encuentra dentro de las texturas gruesas.

Por otra parte, empleando la técnica de separación de la fracción de arcilla (ver anexo a.1.2) se obtuvo que el 8.3% del suelo corresponde a esa fracción.

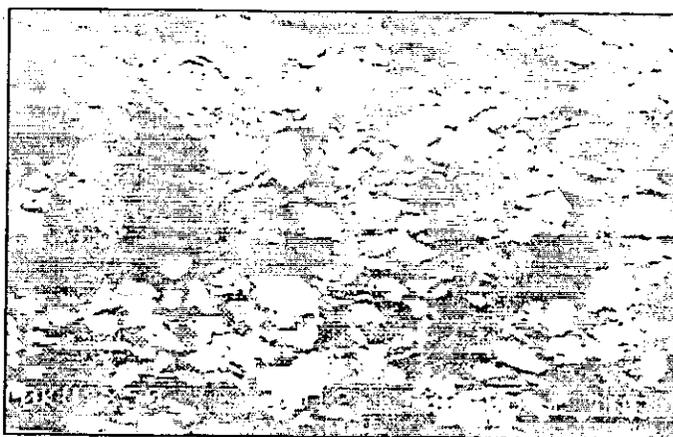
## 5.2 Técnicas instrumentales de análisis

### 5.2.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

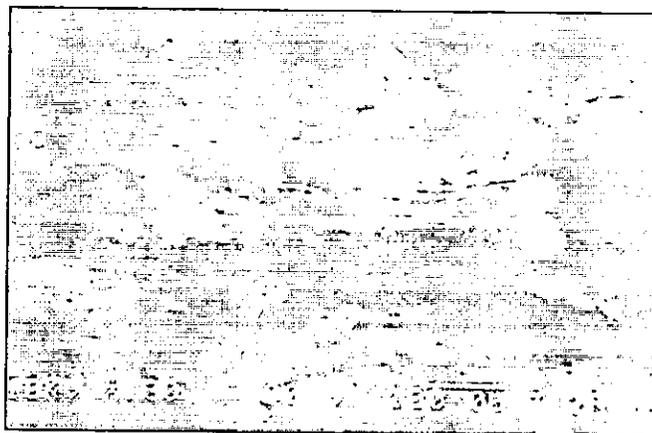
Mediante esta técnica se pudo observar la morfología micro de algunos componentes que constituyen el suelo (figura 5.1) y al suelo lavado (fig. 5.2).

A todos los materiales se les tomó la impresión fotográfica. A continuación, se muestran las micrografías a diferentes resoluciones. En cada caso se observan las estructuras de los distintos materiales:

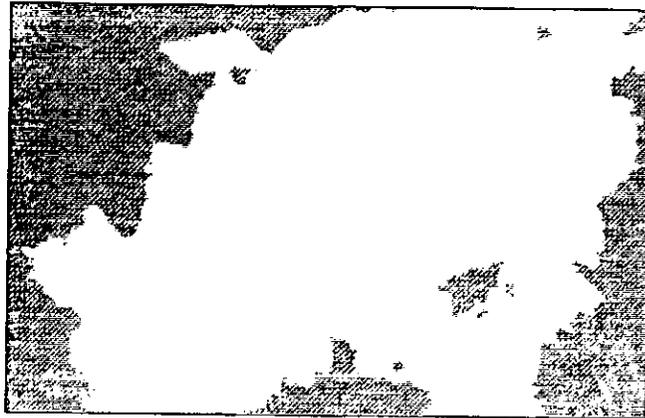
Tanto en el suelo (fig. 5.1), como en el suelo lavado (fig. 5.2), se observaron dos principales componentes: arena y fósiles; estos últimos, con base en la bibliografía Carrillo, (1969), se identifican como *ostracodos Cypris sp* y *diatomeas Cossinudiscus sp*. (las primeras son las estructuras ovaladas que se observan a continuación y las segundas son cilíndricas, que para las presentes micrografías no se observaron).



**Figura 5.1** Estructura del suelo  
10KV, X50

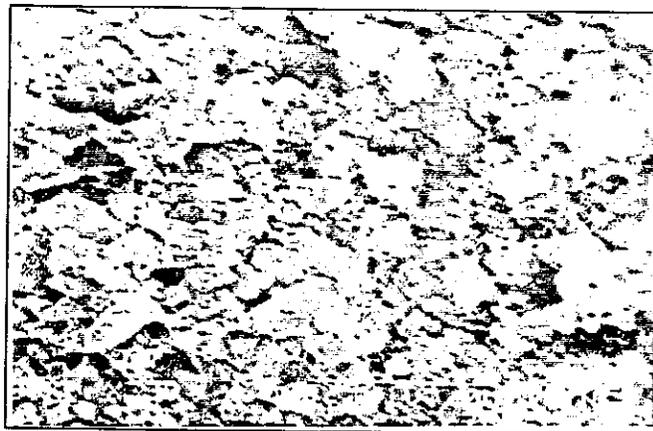


**Figura 5.2** Estructura del suelo lavado  
10KV, X130



**Figura 5.3** Estructura de la goethita

En la figura 5.4, se observa la estructura de la hematita con aumento de 330, que fue uno de los materiales utilizados en este trabajo.



**Figura 5.4** Estructura de la hematita  
20KV, X330

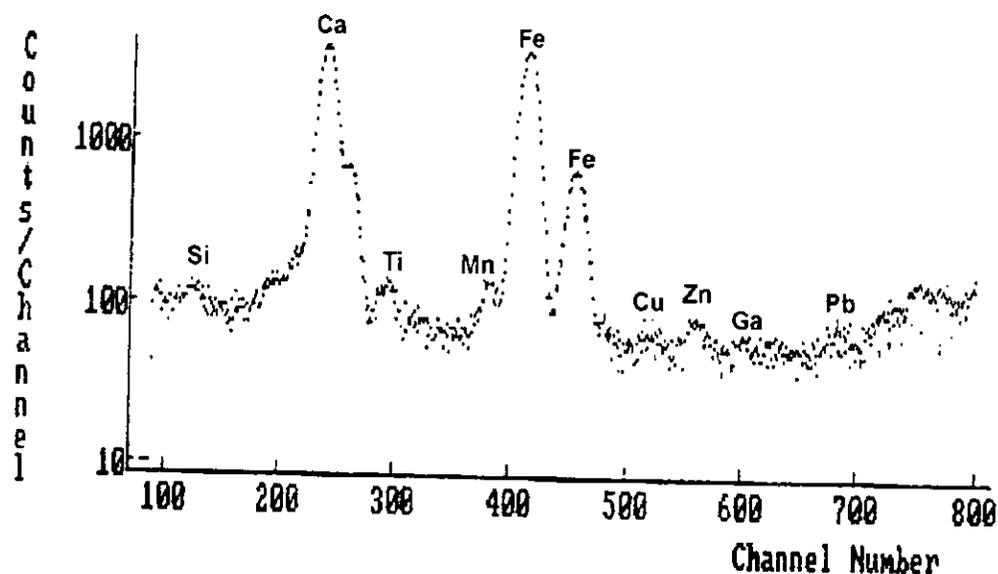
Para el cascarón de huevo (fig. 5.5), se puede observar la parte concava del cascarón. La parte convexa (que no se muestra en este caso) cuenta con una superficie lisa.



**Figura 5.5** Estructura del cascarón de huevo  
20KV, X500

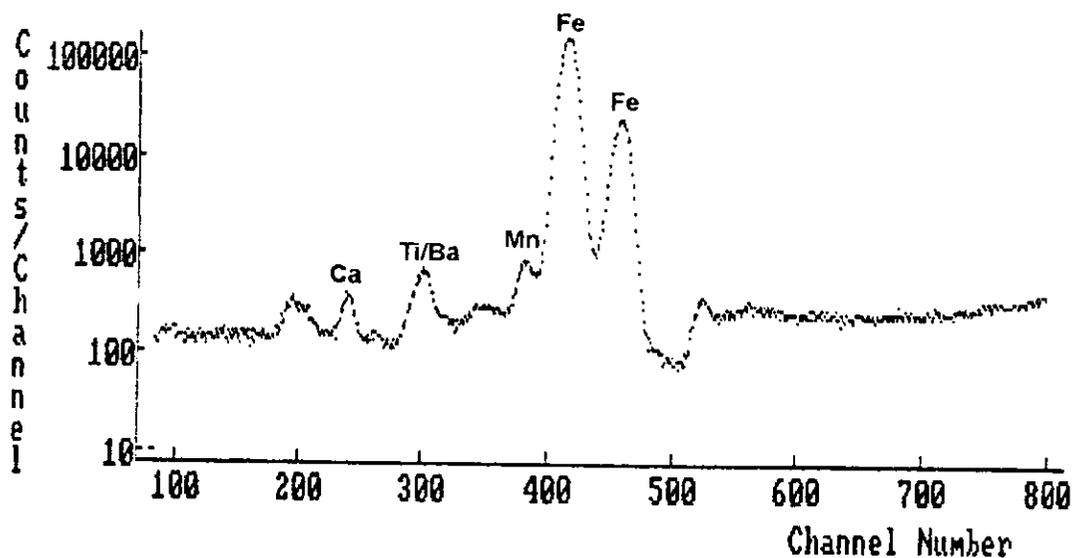
Por otra parte, se analizó por microscopía electrónica de barrido de rayos X (en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ)) muestra de suelo, hematita y cascarón de huevo, obteniéndose los espectros de las gráficas 5.1, 5.2 y 5.3, respectivamente. En las gráficas siguientes se muestran los análisis cualitativos de los metales contenidos en el suelo.

Spectrum A-LU6-PU.SPE



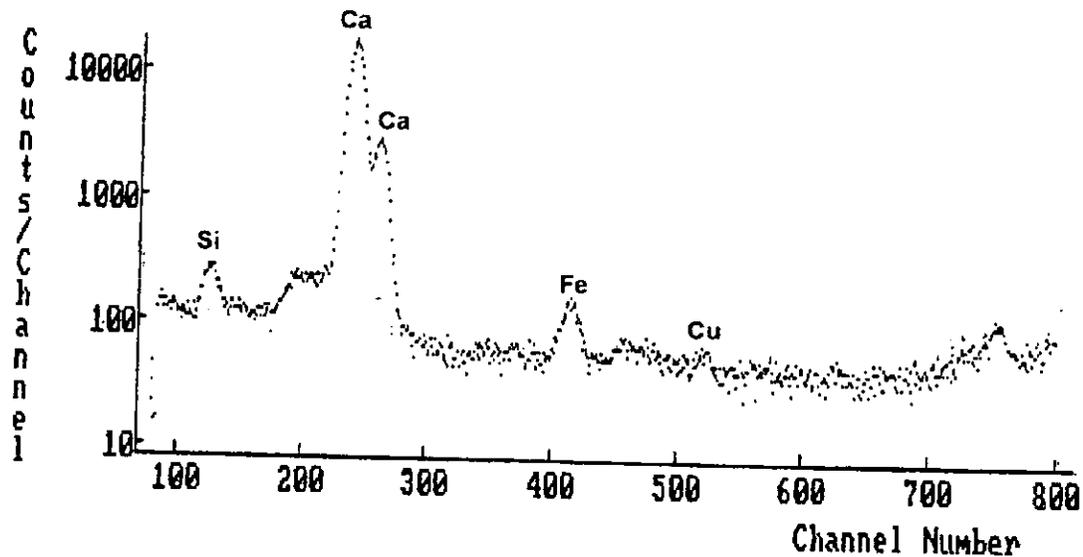
Gráfica 5.1 Microscopía Electrónica de Barrido (suelo)

Spectrum BC10H-PU.SPE



Gráfica 5.2 Microscopía Electrónica de Barrido (hematita)

Spectrum ABCHU-PII.SPE



Gráfica 5.3 Microscopía Electrónica de Barrido (cascarón de huevo)

### 5.2.2 Fluorescencia de Rayos X

Mediante esta técnica se evaluaron cuantitativamente los componentes metálicos del suelo. Se observó que calcio con 38,657 ppm y hierro con 9,592 ppm fueron los metales más abundantes. Los resultados se resumen en la tabla 5.4, de la muestra analizada de suelo.

Tabla 5.4 Caracterización del suelo por Fluorescencia de Rayos X

Elemento	mg/kg (ppm)
K	5,497
Ca	38,657
Ti	475
Cr	0
Mn	186
Fe	9,592
Ni	12
Cu	26
Zn	53
Pb	47

En el caso de la *hematita*, se encontró un contenido de 942,485 ppm de hierro siendo componente predominante en este mineral, (ver los resultados en la tabla 5.5).

**Tabla 5.5** Caracterización de hematita por fluorescencia de rayos X

Elemento	mg/kg (ppm)
Ca	2,156
Mn	1,094
Fe	942,485
Cu	910
Zn	872
Pb	70

Para el caso del *cascarón de huevo*, los resultados determinaron que el componente predominante es el calcio con 207,051 ppm (ver tabla 5.6).

**Tabla 5.6** Caracterización de cascarón de huevo por fluorescencia de rayos X

Elemento	mg/kg (ppm)
K	8,901
Ca	207,051
Mn	23
Fe	345
Ni	12
Cu	28
Zn	11

Nota: En el anexo b.1 se pueden observar algunas características de todos los materiales, incluyendo a el carbonato de calcio.

### 5.2.3 Difracción de rayos X

El análisis por difracción de rayos X se realizó en los laboratorios del Consejo de Recursos Minerales, Centro experimental Tecamachalco. Mediante este análisis se identificaron los componentes cristalinos del suelo de los elementos y especies minerales con los difractogramas obtenidos para el suelo, la hematita y el cascarón de huevo. En la tabla 5.7 se anotan en orden decreciente las especies identificadas de acuerdo a su grado de cristalización.

En el anexo g.1 se mencionan con detalle los componentes y características de cada uno de los compuestos, resultado de este estudio.

**Tabla 5.7** Identificación de las especies resultado del difractograma de rayos X

ORDEN	ESPECIE		
	SUELO	HEMATITA	CASCARÓN
I	Calcita	Magnetita	Calcita
II	Feldespatos	Hematita	
III	Mica	Cuarzo	
IV	Cristobalita	Calcita	

### 5.3 Distribución geoquímica de metales en el suelo

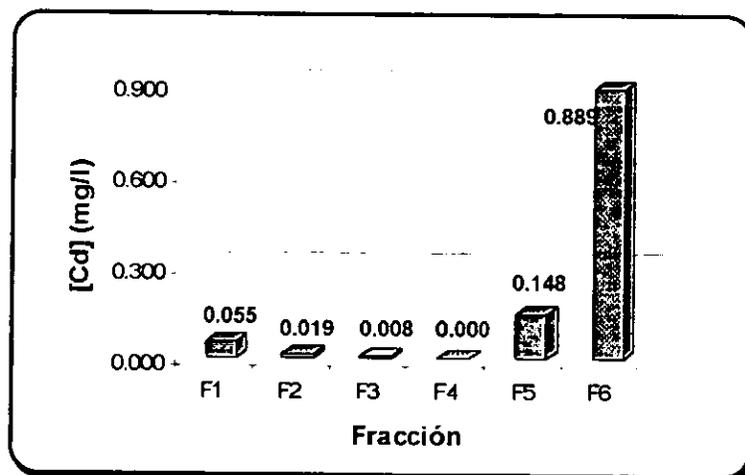
Se realizó un estudio de la distribución geoquímica de algunos metales contaminantes (Cd, Cu, Pb, Zn, Fe y Mn) en el suelo de acuerdo a Barceló, (2000). Considera su distribución (mediante extracciones secuenciales) en el suelo de catedral. La especiación química de los metales es un instrumento de gran apoyo para el análisis de la movilidad y del estado de salud del suelo. En las gráficas que se presentan a continuación, se encuentran para cada uno de los metales mencionados, así como, los perfiles de las diferentes fracciones (ver tabla de resultados en el anexo g.2).

#### 5.3.1 Especiación de cadmio

En la gráfica 5.4 se observa que la acumulación principal 0.889 mg/kg (79%) de este material se encuentra en la fracción fija (F6), siendo en general una concentración pequeña.

Sin embargo, en la corteza terrestre existe un promedio de 0.20 mg/kg [Taylor, 1964]. Por otro lado, Bewers, (1987), considera que en promedio existe una distribución aproximada de Cd por país de 0.62 mg/kg con una desviación entre 0.01 a 10 mg/kg. Por lo tanto, de acuerdo con la bibliografía en el caso del suelo en estudio, la cantidad de cadmio es natural y no sobrepasa la concentración propuesta por Bewers, además que el cadmio se encuentra concentrado en su mayor proporción en la fracción (F6), lo cual lo hace no disponible para intercambiarse.

En la fracción (F5) se encuentra en segundo término, formando seguramente sulfuros por la profundidad a la que se recolectó la muestra, ya que se trata de un suelo anóxico. En la fracción subsecuente, de menor cuantía, corresponde a la fracción (F1) intercambiable, que es la sujeta a disponibilidad.



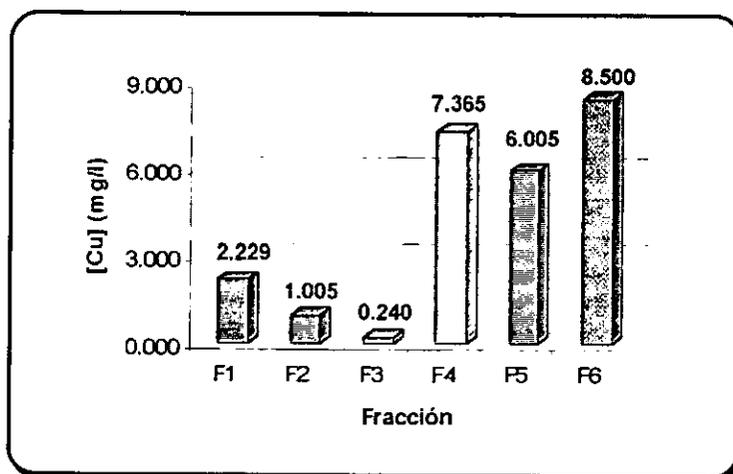
Gráfica 5.4 Especiación de cadmio

#### 5.3.2 Especiación de cobre

En suelos no contaminados la concentración de este elemento se encuentra entre los límites de 2 a 100 mg/kg [Swain, 1955 y Fassbender, 1987].

En la corteza terrestre según Fleming y Trevors, (1989), el valor promedio del cobre es de 55 mg/kg de suelo, y por país la concentración promedio es de 30 mg/kg. En el caso del suelo estudiado, (ver gráfica 5.5) se observa que no rebasa ninguno de estos valores, por lo que tampoco está contaminado con este metal. Según la distribución geoquímica, las concentraciones mayoritarias de cobre aparecen principalmente en la fracción fija (F6), en la relacionada con los óxidos de Fe (F4) y en la fracción (F5) relacionada con los sulfuros y no a materia orgánica (aunque el Cu se relaciona fuertemente a la materia orgánica), dado que es un suelo anóxico por la profundidad a la que se encuentra.

Grimme, (1987) ha observado que el Cu está relacionado también a óxidos de Mn, aunque en una proporción menor que los de Fe.



Gráfica 5.5 Especiación de cobre

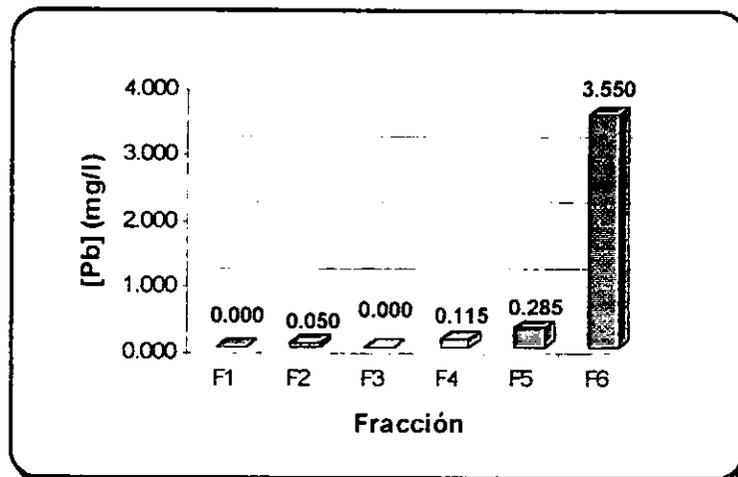
### 5.3.3 Especiación de plomo

En cuanto a este metal, y tomando en cuenta que en la corteza terrestre existe un promedio de 16 mg/kg [Taylor, 1964], mientras que Nriagu, (1978) observó que en promedio existe una distribución aproximada de Pb por país de 20 mg/kg. Por lo tanto, del resultado de la especiación se puede observar que la concentración de plomo en el suelo de estudio es baja y la mayor acumulación se encuentra en la última fracción (89%), es decir, esta fijo y atrapado por las arcillas y otras formas cristalinas como feldespatos. En la gráfica 5.6 se pueden apreciar los resultados.

La estabilidad de algunos de los principales contaminantes catiónicos en los suelos se puede agrupar en la siguiente serie [Kotrlý, 1985]:



En donde se puede observar que el plomo al igual que el cobre, presentan poca movilidad. De acuerdo a los estudios con sedimentos de Bussy, (1996) y Barceló, (1997), se confirmó que el plomo presenta menos movilidad química que el cadmio.

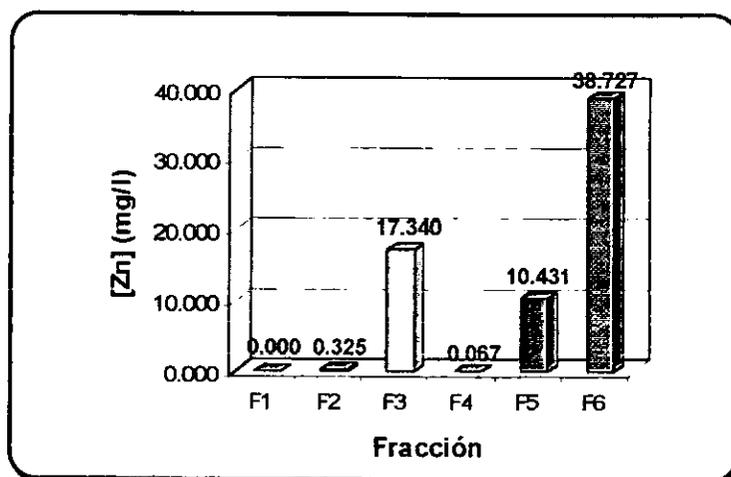


Gráfica 5.6 Especiación de plomo

### 5.3.4 Especiación de Cinc

La cantidad de Zn presente en la corteza terrestre es del orden de 70 mg/kg [Taylor, 1964]. Bowen, (1966, 1979), reporta un valor promedio de 50 mg/kg. Bornemisza, (1981) halló en suelos volcánicos cantidades superiores a 252 y 615 mg/kg, tratándose de suelos no contaminados antropogénicamente.

En el caso de este suelo (ver gráfica 5.7), se observa que no sobrepasa los valores reportados por todos los autores consultados, señal que tampoco existe una contaminación del suelo por Zn. En la especiación se observan tres acumulaciones importantes: en la fracción (F5); en la (F3) y en la (F6), en orden de concentración ascendente. La mayor acumulación de cinc fue en la fracción fija, pudiendo estar dentro de la estructura de las arcillas, dada la antigüedad del suelo y de acuerdo a lo investigado por Tessier, (1982). En las otras fracciones importantes puede ser que los óxidos de manganeso (F3) fijen al cinc. Con respecto a la (F5) de nuevo se insiste en la acumulación en los sulfuros por las condiciones de oxigenación nula.



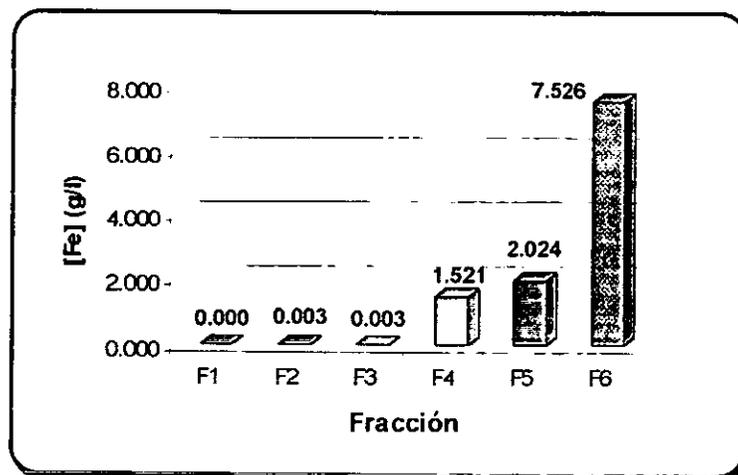
Gráfica 5.7 Especiación de Cinc

### 5.3.5 Especiación de hierro

Analizando el diagrama de especiación, se puede observar que existe una gran porción de hierro en la fracción fija.

De acuerdo a Oades, (1963), la fracción inorgánica de este elemento en los suelos, se debe dividir en el hierro de minerales primarios y de secundarios. Entre los minerales primarios, los silicatos ferromagnesianos son la fuente principal de Fe. La fracción coloidal de los óxidos de Fe, por ejemplo, en los suelos caoliniticos se deposita en la superficie de estas arcillas. Los minerales de hierro pueden formar agregados. Los óxidos de hierro hidratados y sin hidratar son una parte importante de los suelos y una forma de presentarse es, precisamente en forma de óxidos ampliamente divididos en la fracción de arcilla; principalmente en suelos viejos [Fassbender, 1987]. Ure y Berrow, (1982), han determinado alrededor de 32,000 mg/kg en promedio de hierro en suelos no contaminados.

En el caso del suelo en estudio (gráfica 5.8), la fracción (F4) que corresponde a los oxihidróxidos de hierro, presenta una superficie importante para adsorber otros cationes como Cu, por ejemplo. Las primeras fracciones, a pesar de ser menores con respecto a las últimas, presentan sitios activos importantes para la adsorción de otros metales traza.



Gráfica 5.8 Especificación de hierro

### 5.3.6 Especiación de manganeso

El contenido de Mn en los suelos es variable, en la corteza terrestre el promedio es de 950 mg/kg, y según Ure y Berrow, (1982) de 760 mg/kg, datos que corresponden a suelos no contaminados. La forma química en la que se presenta el Mn en los suelos es en distintos óxidos y óxidos hidratados, que frecuentemente se presentan juntos con formas análogas de hierro, pero también puede formar parte de los silicatos y carbonatos. Mc Kenzie, (1977) señala que los óxidos de Mn como birnesita, litioforita y la hollandita se presentan como capas sobre partículas de suelos y como depósitos; estos diferentes óxidos presentan también en estado amorfo sitios activos para adsorber cationes como el Zn (ver el diagrama de especiación del Zn). Las formas estables en los suelos son: la divalente, que es soluble, y la tetravalente que forma derivados poco solubles.

En suelos poco o nada oxigenados puede presentarse una forma de  $Mn^{3+}$ , que tiende a descomponerse con la humedad en :



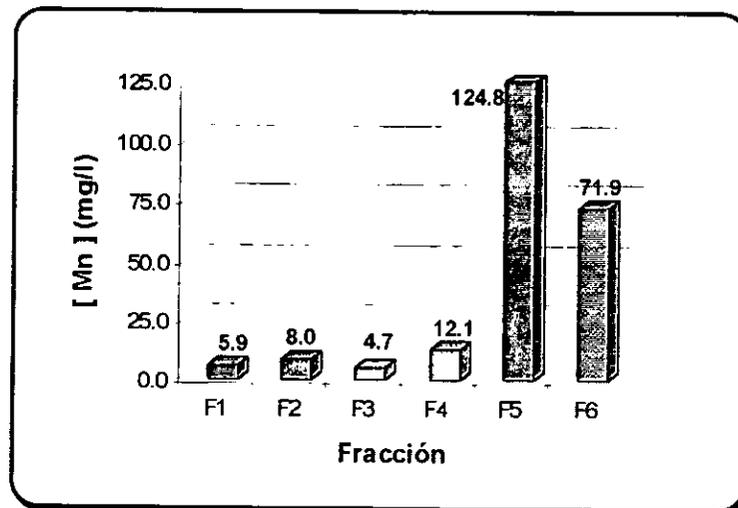
Existen equilibrios entre las diferentes formas de Mn [Fassbender, 1987], en condiciones ácidas y reductoras se puede presentar la siguiente reacción:



Se puede ver que el resultado de la reacción es la presencia de Mn(II), soluble y disponible.

En el caso de la especiación del suelo (ver gráfica 5.9), existe una concentración importante del Mn en las últimas fracciones, donde se puede considerar poco móvil, pero a pesar de su poca abundancia con respecto al Fe, las fracciones (F1) y (F2) en proporción a las otras, presentan superficies activas muy importantes para los intercambios iónicos o los fenómenos de adsorción. Dadas las características del suelo, las reacciones citadas en los párrafos anteriores pueden ser factibles. Fassbender, (1973) sugiere que el  $Mn^{2+}$  puede ser fácilmente intercambiable (fracción F1), claro que influido por el pH y también, según este autor, existe una relación del Mn fácilmente reducible con el contenido de arcilla (fracciones F3 y F4), es decir en cuanto a la habilidad de éstas para fijar Mn.

En relación a la fracción (5), del suelo en estudio, parece que la unión entre Mn y materia orgánica o sulfuros presentan una considerable variación sobre todo con el material orgánico. En este caso, dada la anoxicidad del medio, lo más probable es que el Mn esté más íntimamente relacionado a los sulfuros que a la materia orgánica.



Gráfica 5.9 Especiación de manganeso

# **CAPÍTULO 6**

## **Resultados experimentales y su interpretación**

## Capítulo 6

# RESULTADOS EXPERIMENTALES Y SU INTERPRETACIÓN

En este capítulo se describen los resultados derivados de las pruebas de precipitación, amortiguamiento e isotermas de adsorción.

### 6.1 Pruebas preliminares

#### 6.1.1 Pruebas de precipitación

Los resultados que se obtuvieron se muestran en la gráfica 6.1 (ver anexo g.3.a), y al realizar el análisis de resultados se llegó a lo siguiente:

La alcalinización de una solución metálica no puede ser continua puesto que al aumentar el pH aumenta la concentración del ion  $\text{OH}^-$  y se propicia la reacción de formación del hidróxido metálico:



Al alcanzarse el producto de solubilidad, se tiene:

$$K_{ps} = [M^{2+}][\text{OH}^-]^2 \quad (6.b)$$

En este experimento se alcalinizó con NaOH, una muestra de suelo que contenía 437.6 ppm de concentración de  $\text{Cd}^{2+}$ . Se observó que a pH menor de 8.5 el límite de solubilidad del  $\text{Cd}^{2+}$  es mayor y este ion está disuelto, pero a pH mayor, la cantidad disuelta es menor, según se obtiene del siguiente tratamiento:

$$\text{Límite de solubilidad del } [\text{Cd}^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[\text{OH}^-]^2} \quad (6.c)$$

$$\text{Con } K_{ps} = 2.5 \times 10^{-14}$$

Siendo:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-\text{pH}}} \quad (6.d)$$

y

$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{10^{-28}}{10^{-2\text{pH}}} = 10^{2\text{pH}-28}$$

Entonces:

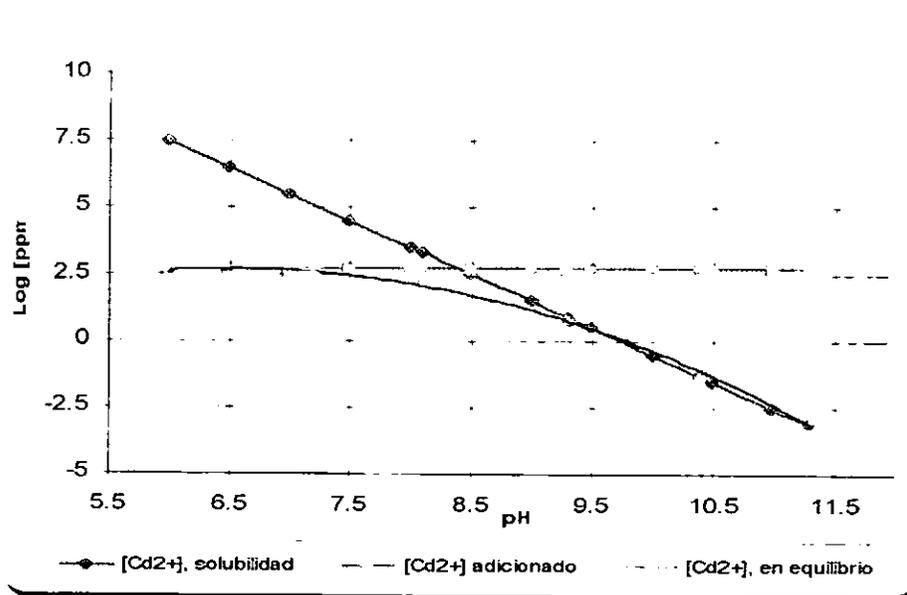
$$[Cd^{2+}] = (2.5 \times 10^{-14}) \times 10^{25-2pH} = 2.5 \times 10^{14-2pH}$$

1 ppm de  $Cd^{2+}$  corresponde a  $8.897 \times 10^{-6}$  mol / l, por lo que la concentración de  $Cd^{2+}$  expresada en ppm es:

$$[ppm Cd^{2+}] = \frac{2.5 \times 10^{14-2pH}}{8.897 \times 10^{-6}} \quad (6.e)$$

esto es:

$$[ppm Cd^{2+}] = 2.81 \times 10^{19-2pH}$$



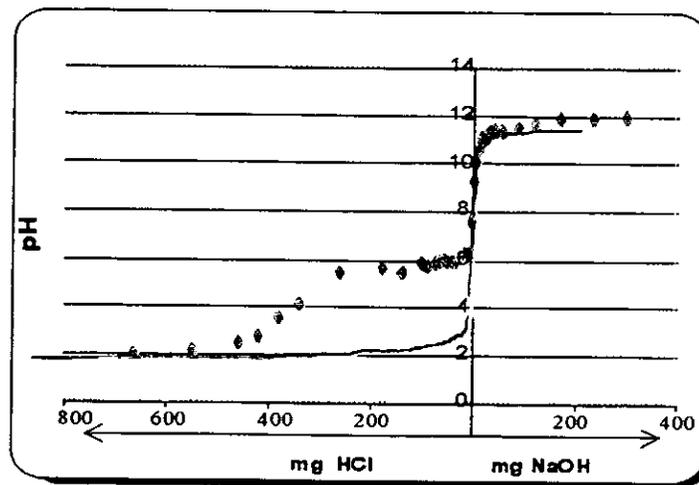
Gráfica 6.1 Solubilidad de cadmio en función de pH

Es importante mencionar que desde un pH de 6.5 empieza a ocurrir el fenómeno de precipitación (ver gráfica 6.1). El trazo de  $\log_{10} [ppm Cd^{2+}]$  vs pH da una curva con pendiente negativa, (ver /  $Cd^{2+}$  / solubilidad ) que intercepta la línea de /  $Cd^{2+}$  / de la solución a pH de 8.5, significando que, mientras se encuentre el  $Cd^{2+}$  a pHs menores de 8.5 es muy probable de encontrarlo en su mayoría soluble y a un pH mayor, parte del  $Cd^{2+}$  ya está precipitado en forma de  $Cd(OH)_2$ .

A partir del pH=9.5 se observa que el cadmio precipita en su mayor parte, sin embargo en la curva de /  $Cd^{2+}$  / en equilibrio, se observa que a pH mayor de 10.5 la cantidad de  $Cd^{2+}$  es igual al límite de solubilidad y, por tanto, el fenómeno dominante es la precipitación y no la adsorción.

### 6.1.2 Pruebas de amortiguamiento

El amortiguamiento es la capacidad que tiene el suelo de disminuir las variaciones de pH que debieran ocurrir ante la adición de ácidos o bases. Para mostrar el efecto de amortiguamiento se exhibe en cada una de las figuras que siguen (gráficas 6.2 a 6.6) en línea sólida el pH de una muestra de cloruro de cadmio a la cual se le adicionan cantidades discretas de solución ácida o básica (HCl para el ácido y NaOH para la base), y en forma de puntos los pH del suelo ante las mismas adiciones.



**Gráfica 6.2** Capacidad de amortiguamiento del suelo

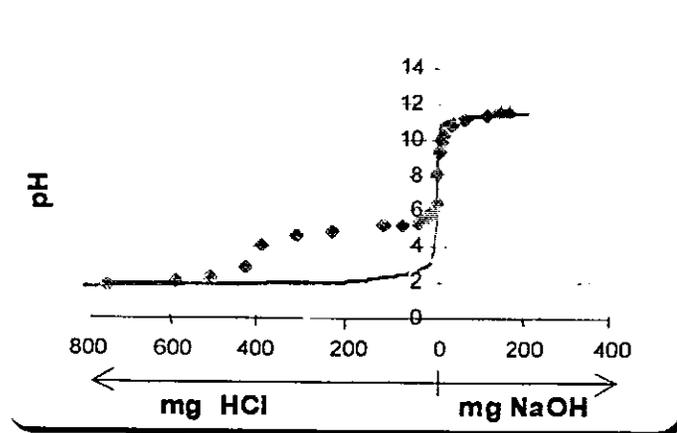
El suelo lavado (gráfica 6.3) también muestra un amortiguamiento a partir del pH igual o menor a 6, semejante al del  $\text{CaCO}_3$  de 0 a 500 mg de HCl adicionado, aunque el final del escalón es más suave, se puede atribuir a un efecto de adsorción de  $\text{H}^+$  a pH bajo. En la región de pH alto, la curva sigue prácticamente a la curva del pH del blanco.

En la región ácida de la curva de amortiguamiento del suelo sin lavar (gráfica 6.2), se observa que:

- El pH en el que se inicia el efecto de amortiguamiento, es más alto que el que se observa en las curvas de  $\text{CaCO}_3$  y de suelo lavado.
- El escalón ó diferencia de pH's en la región de 0 a 400 mg de HCl, es más profundo.

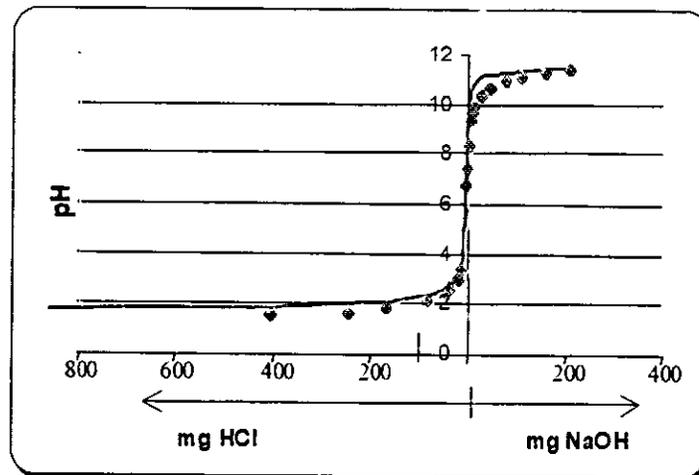
Una importante cantidad de material que se eliminó en el lavado fue identificado como arcilla (ver anexo a.1.9). Entonces ambas diferencias deben atribuirse a las arcillas presentes en el suelo sin lavar. La arcilla puede tener sitios ácidos, neutros y básicos, cuyas proporciones varían según el pH del medio. Los sitios básicos pueden ser "más básicos", que los del  $\text{CaCO}_3$ , por lo cual el escalón inicia a un pH más alto que el observado para la calcita, pero también el suelo sin lavar debe tener los mismos sitios básicos débiles semejantes o iguales a los del suelo lavado que hacen que la pendiente final del escalón sea suave al aproximarse a la curva del blanco.

En la región alcalina, la curva de amortiguamiento es prácticamente igual a la del blanco.



Gráfica 6.3 Capacidad de amortiguamiento del suelo lavado

En la curva de la hematita (gráfica 6.4) se observa la naturaleza ligeramente ácida de este material, puesto que el pH de la dispersión de la muestra es ligeramente más bajo que el de la curva del blanco, tanto en la zona fuertemente ácida como en la zona fuertemente alcalina.



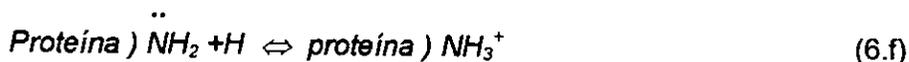
Gráfica 6.4 Capacidad de amortiguamiento de la hematita

La micrografía del cascarón de huevo (fig. 5.5), muestra la composición de una malla fibrosa seguramente de origen orgánico (proteínico) [Moly, 1992], y por el análisis de fluorescencia se determinó que contenía una considerable cantidad de calcio.

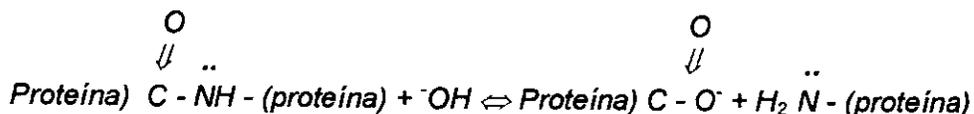
La gráfica de amortiguamiento (gráfica 6.5) da a conocer una naturaleza doble en la región de adición de ácido: de 0 a 300 mg de HCl por gramo de muestra; se observa el "escalón" que producen las reacciones del  $\text{CaCO}_3$  ya descritos, pero a diferencia de los materiales anteriores, el escalón no termina en la curva de pH del blanco, sino que se forma otro escalón de menor altura de los 300 a los 450 mg de HCl, después de lo cual el escalón se apoya en la curva del blanco.

Esto narra la presencia de una base débil, puesto que asocia al protón sólo a pH muy bajo.

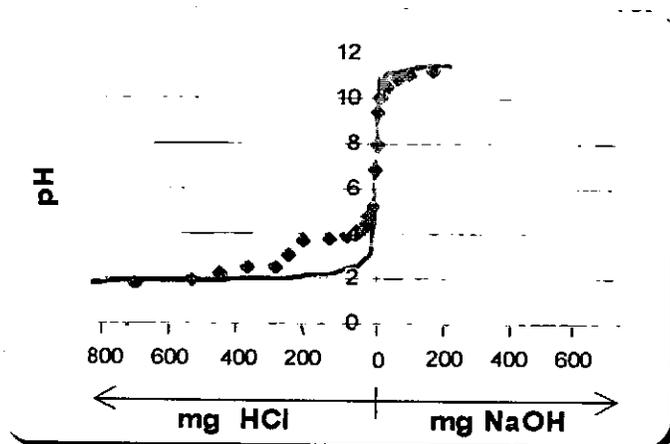
La naturaleza de esta base debe ser el grupo amino protéico:



El cascarón exhibe también una ligera adsorción de iones OH a pH alto que no puede asignarse a alguna reacción de la calcita puesto que la curva de amortiguamiento del CaCO<sub>3</sub> no lo muestra. Entonces cabe la posibilidad de la saponificación del enlace peptídico:

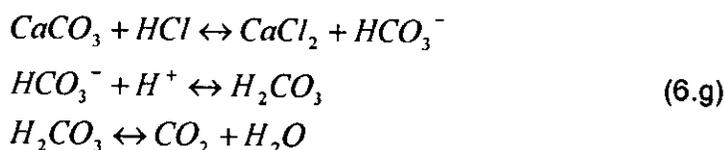


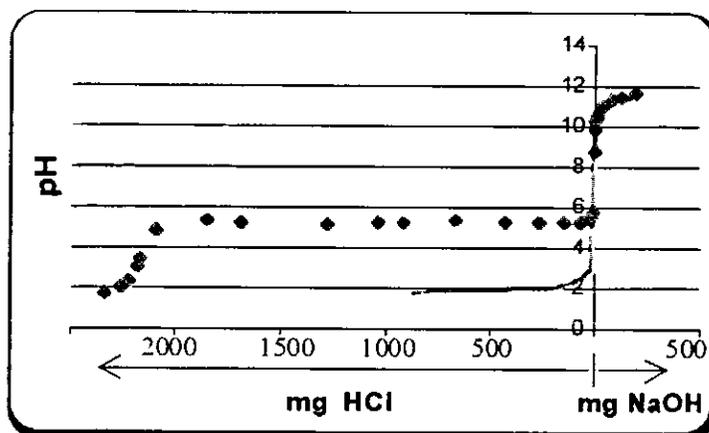
La observación experimental muestra, que por la adición de ácido se destruye la fase calcárea y queda una suspensión de películas blancuzcas, fenómeno que no se observa por la adición de base.



Gráfica 6.5 Capacidad de amortiguamiento del cascarón de huevo

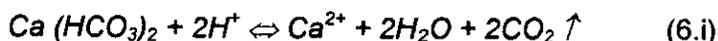
Dentro del análisis del comportamiento de carbonato de calcio (gráfica 6.6), a continuación se muestran las posibles reacciones químicas que se suscitaron.





Gráfica 6.6 Capacidad de amortiguamiento del carbonato de calcio

En el comportamiento de la curva de amortiguamiento del  $\text{CaCO}_3$  (Q.R.) (gráfica 6.6) se observa un efecto de "amortiguamiento" de 0 hasta los 2,200 mg de HCl por gramo de material, no siendo este un amortiguamiento real, puesto que, en medio ácido, la reacción del carbonato de calcio puede reaccionar en primera instancia como en la ecuación 6.h y después hasta la disolución completa (ver ecuación 6.i).



Durante el experimento se observó la efervescencia motivo de la presencia de  $\text{CO}_2$  (ver ecuación 6.i).

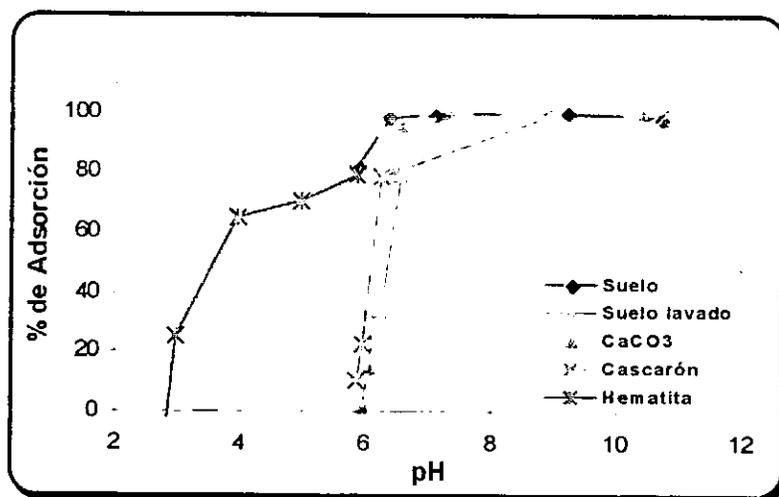
### 6.1.3 Adsorción de cadmio a diferentes pH

Como se observó en las pruebas de precipitación (apartado 6.1.1), a un pH menor de 8.5, es más probable que el cadmio se encuentre soluble (gráfica 6.1) y a pH mayor se encuentra parte del cadmio ya precipitado. Por lo tanto en la presente experimentación se trabajaron muestras a diferente pH, midiéndose el porcentaje adsorbido para cada uno. Se pudo observar un comportamiento similar para todos los materiales, a mayor pH existió mayor adsorción. Por lo tanto, a continuación se realiza el análisis de resultados en donde se mencionan los mayores porcentajes de adsorción de cadmio cuando este se encuentra solubilizado de acuerdo a lo analizado en el apartado 6.1.2 (ver gráfica 6.7):

- El porcentaje de adsorción para el suelo inicia desde un 83.62% a un pH de 5.9, teniendo la mayor adsorción de cadmio por el suelo de 99.49% a un pH de 7.1.
- En el caso del suelo lavado, a pH de 7.6 se adsorbió un 99.81% de cadmio.

- La adsorción de cadmio en cascarón de huevo pH de 6.3, en donde todavía se encuentra soluble el cadmio fue del 80 %. Además, de una manera análoga, la hematita parece que produce una saturación de la superficie, aun a bajas concentraciones de cadmio, obteniéndose a un pH de 5.9 una adsorción del 81.14% (ver anexo g.5).
- Llama la atención, cómo la curva del suelo lavado guarda un paralelismo con la del carbonato de calcio y la de cascaron de huevo, esto puede deberse a la presencia de calcio en los tres casos. Así mismo, se observa una importante adsorción de cadmio en carbonato de calcio del 99.98% a un pH de 7.3 (ver anexo g.5).

El análisis efectuado de la adsorción de cadmio a diferentes pHs (gráfica 6.7), fue para pHs menores de 8.5, ya que de acuerdo a lo que se ha venido comentando a pHs por arriba de 8.5 (ver gráfica 6.1), es posible que no se presente el fenómeno de adsorción del todo, sino que, predomine el de precipitación. De esta manera a pHs ácidos el cadmio se encuentra disponible para ser adsorbido.



Gráfica 6.7 Adsorción de cadmio en los materiales al variar el pH final

## 6.2 Isotermas de adsorción

Como ya se mencionó en el capítulo 4, se determinaron las isotermas de adsorción de los diferentes materiales: suelo, suelo lavado, hematita, cascarón de huevo y carbonato de calcio con la finalidad de mostrar el poder de adsorción de los diferentes materiales, además de la similitud que pudieran mostrar para con alguno de los modelos preestablecidos como: Langmuir o Freundlich. A continuación se muestran las isotermas obtenidas para una temperatura de 21°C. En el anexo g.4 se pueden consultar los datos utilizados para realizar las gráficas que se presentan.

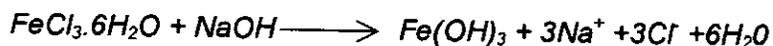
### 6.2.1 Suelo

Indudablemente el suelo es un adsorbente complejo, en el cual los materiales dominantes son las arenas (cuarzo) y calizas, las cuales parte de ellas provienen de material fósil [Mazari, 1992], arcillas (feldespatos, caolines) y limo de naturaleza muy variada, procedente de la mineralización de materiales orgánicos. La muestra estudiada proviene de 17-18 m de profundidad, pero que estuvo hace 400 o más años a menos de 1 metro [Marsal, 1978].

Es probable que las arenas, por su alta cristalinidad sean los componentes menos activos para la adsorción del cadmio, y la arcilla sea de mayor actividad [Tamhane, 1983].

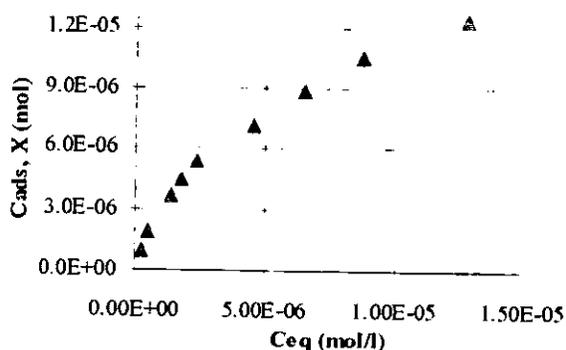
Zachara, (1992), ha observado que el óxido de manganeso junto con el de hierro y aluminio, silicatos y materia orgánica tienen la propiedad de adsorber metales pesados traza como cadmio. En el caso de la especiación del hierro, las fracciones F1-F4, también pueden actuar como superficies adsorbentes. Cowan, (1991) ha estudiado la capacidad de adsorción de los oxihidróxidos de hierro (ferrihidrita) y que comenta que es un componente común y natural que puede ser precursor de otras formas de óxidos de hierro, como la goethita y la hematita, que también presentan superficies adsorbentes para metales traza.

Así mismo, empleando  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , Servín (1999) sintetizó estequiométricamente coloides de hierro (goethita) de acuerdo a la siguiente reacción:

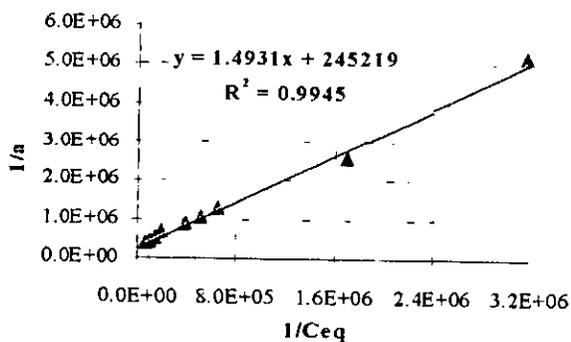


Calentando el  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  a  $70^\circ C$  y agregando lentamente  $NaOH$  con agitación suave para romper las moléculas que se formaban en el sedimento de la reacción, según los análisis por MEB (ver fig 5.3), y por consulta bibliográfica [Schwertmann y Cornell, 1991], el coloide es tipo goethita  $\alpha$   $FeO(OH)$ .

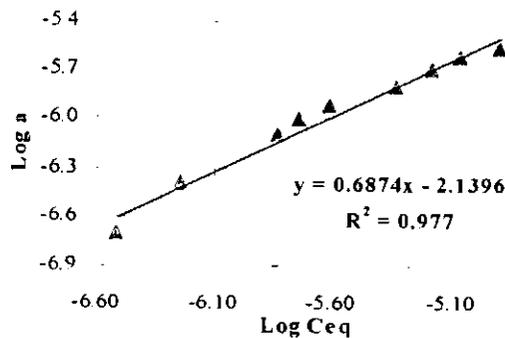
En las gráficas 6.8 a 6.10, se presentan las isothermas de adsorción de cadmio, empleando como adsorbente este coloide.



**Gráfica 6.8** Isotherma de adsorción de cadmio, en goethita [Servín, 1999]



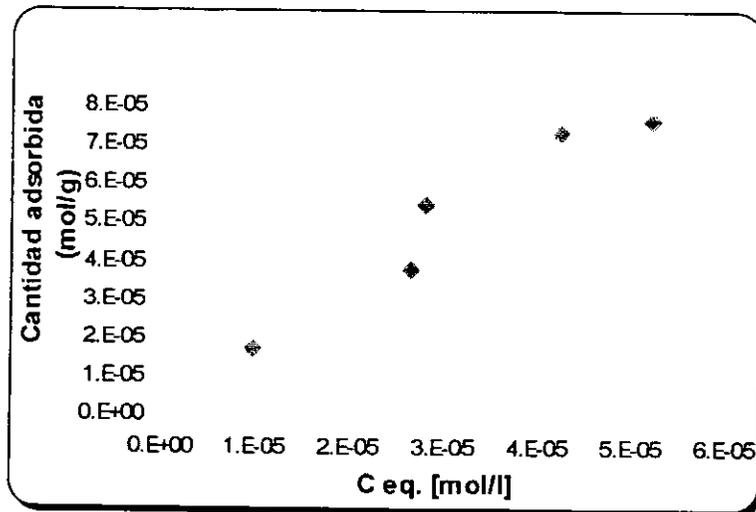
**Gráfica 6.9** Isotherma de adsorción de Langmuir, en goethita [Servín, 1999]



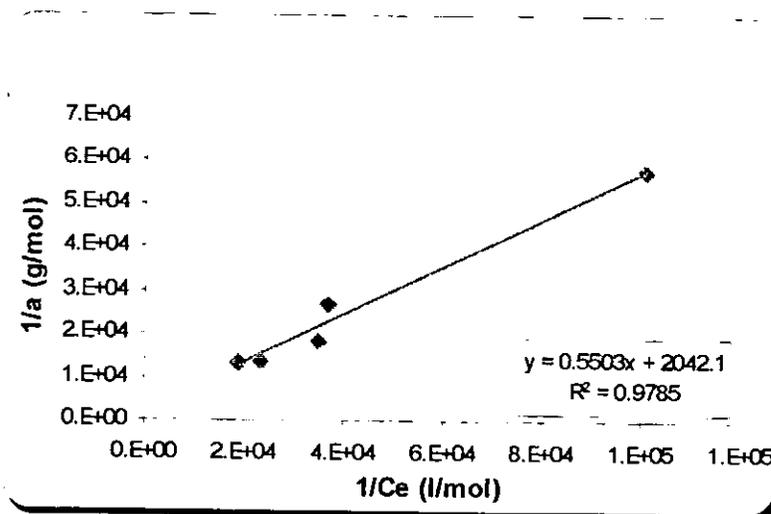
**Gráfica 6.10** Isoterma de adsorción de Freundlich, en goethita [Servín, 1999]

Se observa que el valor de la constante de adsorción ( $K_L$ ) para el cadmio fue de 164,234, indicando una fuerte interacción entre este ion y la superficie del coloide. Aunque las dos isothermas (Freundlich y Langmuir) dieron líneas rectas con buenos valores de  $R^2$  (0.977 y 0.9945, respectivamente), la isoterma de Langmuir es la que mejor se ajusta. Se observa también que la isoterma (gráfica 6.8) es del tipo I, esto indica que hay un rápido aumento en la adsorción del cadmio y luego alcanza un valor límite o valor de saturación lo que justifica la isoterma de Langmuir. Este tipo de isoterma se presenta frecuentemente en adsorbentes porosos de superficies muy grandes por unidad de peso.

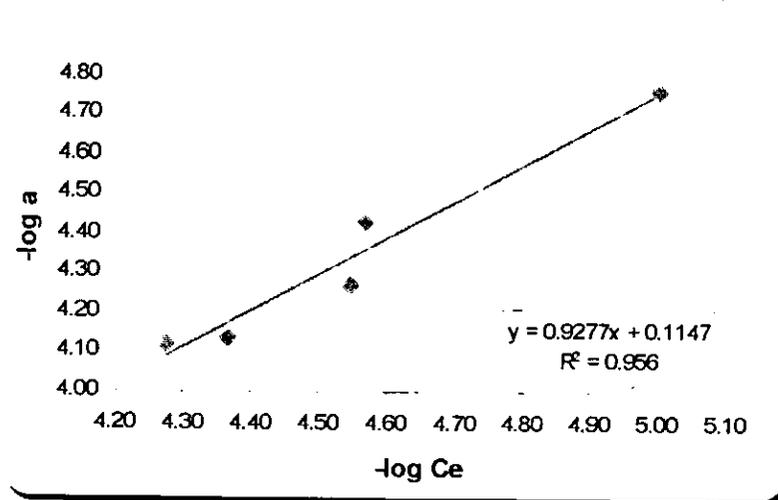
Sin embargo, a pesar de la heterogeneidad del suelo se produce un perfil del tipo IV (ver anexo F, figura f.1), y como se observa en la gráfica 6.11, resultan correlaciones buenas. En las gráficas 6.12 y 6.13, de Langmuir y Freundlich, respectivamente, con una  $r = 0.989$  para la isoterma de Langmuir y de 0.977 para Freundlich y una  $K_L = 3710.9$ . **Riemsdijk, (1993) comenta que la adsorción de iones en sistemas naturales es muy compleja, ya que son una mezcla de varias superficies reactivas. Esta heterogeneidad química afecta la adsorción iónica.** Esto puede producir una reacción lenta, debido a una superficie de ligandos (base Lewis que acomplejan a los metales traza) según Leckie, (1980) y al estado de difusión del sólido generado por una adsorción de metales traza en oxihidróxidos de hierro. Zachara, (1992), experimentó que la adsorción de cadmio se incrementa en los oxihidróxidos de hierro cuando el pH oscila entre 6 y 8. Durante el estudio se trabajó a pH semejantes tomando en cuenta el estudio de Zachara, los resultados obtenidos demuestran una alta capacidad de adsorción del suelo en la que probablemente los oxihidróxidos de hierro, fracción 4 de la especiación es la superficie que contiene los sitios activos.



Gráfica 6.11 Isoterma de adsorción de cadmio, en suelo



Gráfica 6.12 Isoterma de Langmuir para cadmio, en suelo



Gráfica 6.13 Isoterma de Freundlich para cadmio, en suelo

### 6.2.2 Suelo lavado

La gráfica 6.14 de la isoterma de adsorción de cadmio en suelo lavado se apega mejor a la del tipo I (ver anexo F, figura f.1) y en la mejora de los coeficientes de correlación para las rectas de la gráfica 6.16 de la isoterma de Freundlich con  $R = 0.9680$  y de la recta de la isoterma de Langmuir con una  $R = 0.9963$  (ver gráfica 6.15), es importante hacer mención que la correlación para la goethita y suelo lavado son muy buenas, y por ende los modelos de Langmuir dan gráficas del tipo I, o sea están regidos por un sistema monocapa. La mejora para el suelo lavado puede tener su origen en la disminución de la complejidad del adsorbente, al contener menos componentes competidores de la adsorción aumentando la afinidad del cadmio.

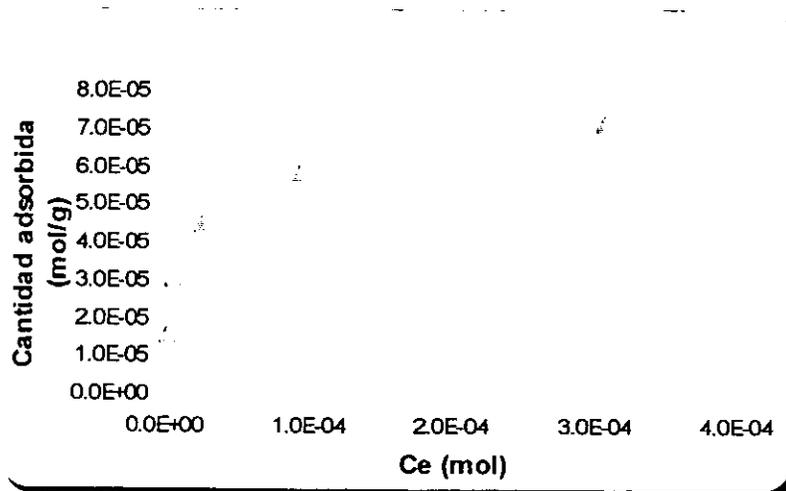
También se puede considerar que, al ser lavado el suelo probablemente se removieron algunas arcillas adsorbidamente activas que competían con los óxidos de hierro. Leckie, (1980), observó una adsorción rápida de los óxidos hidratados de hierro. Según el diagrama de especiación, los óxidos de hierro (F4), no fácilmente se pierden en un lavado con agua, esto puede significar que al no tener competidores más a fines al cadmio, los óxidos de hierro se vuelven una superficie más activa para adsorber al cadmio, observándose en la isoterma de Langmuir del suelo lavado.

Esto no significa que en general no mejora la adsorción en el suelo lavado, sino únicamente se justifica que al eliminar otras superficies afines al cadmio, se presenta una preferencia direccionada hacia los óxidos hidratados de hierro.

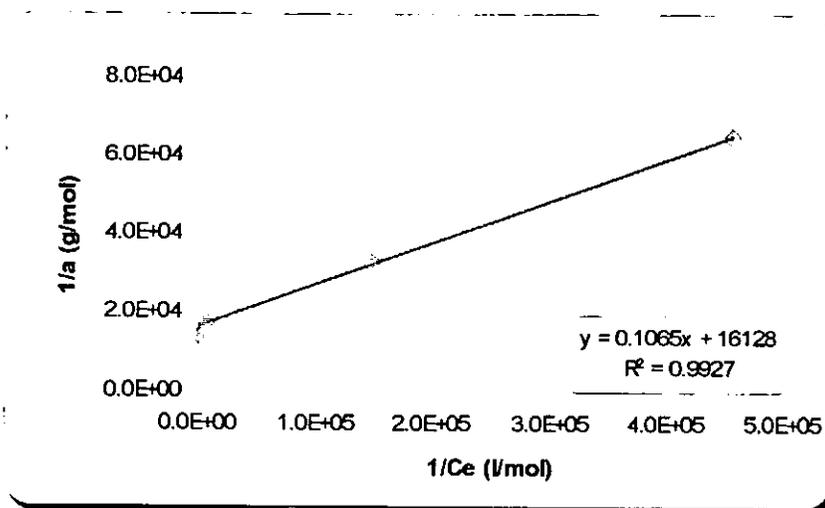
La eliminación en las arcillas, enriqueció el material, tanto en sustrato activo (limo) como al sustrato casi inerte (la arena), cuyas proporciones son prácticamente iguales en el suelo original.

La pérdida de la arcilla, aunque en baja proporción en el suelo, conduce a una sensible disminución del material adsorbidamente reactivo, como se observa en el cálculo del número de sitios activos de la isoterma de Langmuir (número de sitios activos =  $1/\text{ordenada al origen}$ ), igual a  $6.2 \times 10^{-5}$  mol/g, que es aproximadamente 3 veces menos que la capacidad de adsorción del suelo completo.

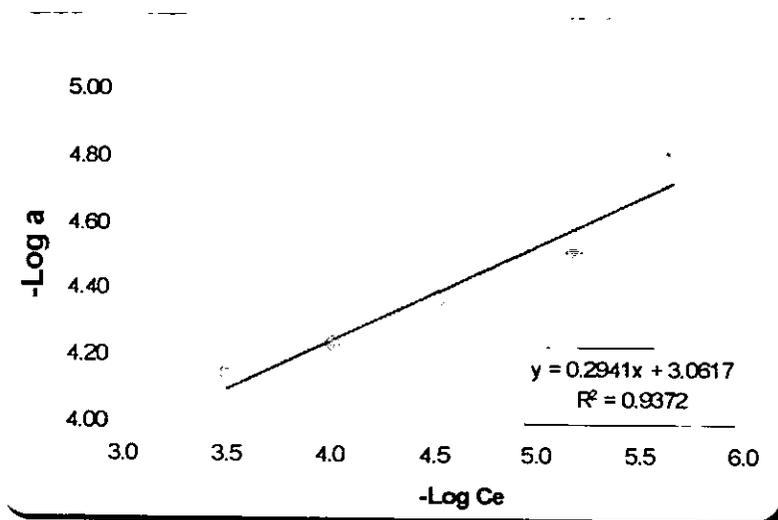
El último valor de  $a = 7.16 \times 10^{-5}$  mol/g es menor que el valor de saturación de los sitios activos y puede deberse a que las arenas pueden seguir adsorbiendo cuando el limo se encuentre ya saturado [Christensen, 1984].



**Gráfica 6.14** Isotherma de adsorción de cadmio, en suelo lavado



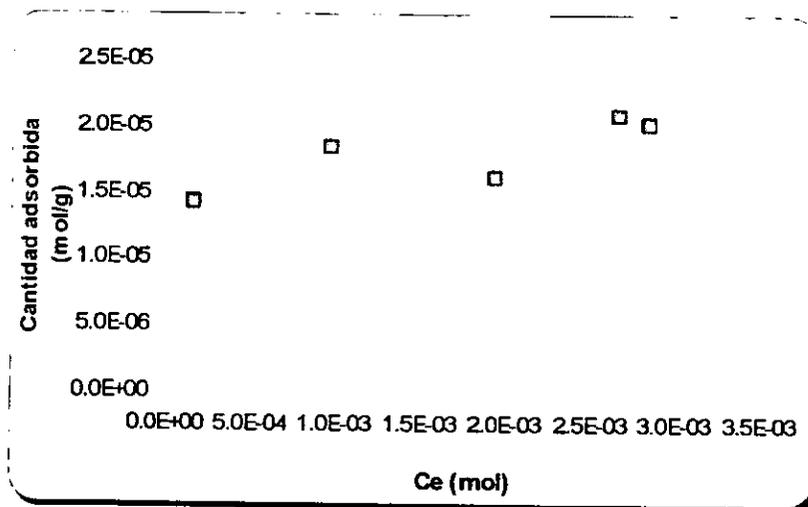
**Gráfica 6.15** Isotherma de Langmuir para cadmio, en suelo lavado



**Gráfica 6.16** Isoterma de Freundlich para cadmio, en suelo lavado

### 6.2.3 Cascarón de huevo

La isoterma no es de tipo I (ver gráfica 6.17) muestran efectos de saturación en todo este intervalo experimental de adsorción, significando que la cobertura es total o casi total a partir del contacto con las soluciones de  $Cd^{2+}$ . El promedio de la cantidad adsorbida es de  $1.788 \times 10^{-5}$  moles/g de cadmio, que es poco mayor que la del  $CaCO_3$  ( $5.02 \times 10^{-5}$  moles/g). Mientras el  $CaCO_3$  es un compuesto de alta cristalinidad y pureza, el cascarón de huevo es de alta porosidad y según se observó en la micrografía (ver figura 5.5), tiene un reticulado fibroso de probable origen proteico [Moly, 1992]. Puede ser que el aumento de la capacidad de adsorción se deba a la alta porosidad del material, coadyuvada por la presencia del material proteico para el cual el cadmio tiene mayor afinidad que por la fase inorgánica. Por tanto, el cascarón de huevo no produce con el cadmio una isoterma de adsorción conocida.

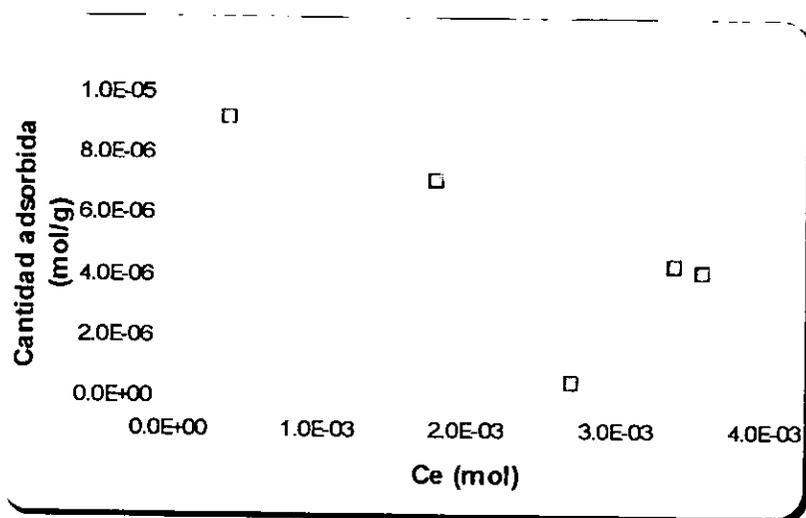


**Gráfica 6.17** Isoterma de adsorción de cadmio, en cascarón de huevo

Como se espera, las isotermas de Langmuir y de Freundlich para este sistema de adsorción, dan bajos coeficientes de correlación, en el caso de Langmuir fue de  $R= 0.820$ , y para Freundlich de  $0.8220$ , ya que los puntos de adsorción se encuentran en la zona saturada.

#### 6.2.4 Carbonato de Calcio

Al igual que en el caso del cascarón de huevo, este material no presenta un tipo claro de isoterma tipo Langmuir y Freundlich, dado que se obtienen valores de  $R= 0.30$  y  $0.47$  respectivamente, da la impresión de que la superficie se satura incluso a bajas concentraciones de cadmio y que el aumento de la concentración de este ion en una fase disuelta no conduce a un aumento en la concentración en la superficie (ver gráfica 6.18). La baja concentración de cadmio adsorbido en promedio ( $5.02 \times 10^{-6}$  moles/g) puede deberse a la alta cristalinidad de la muestra, ya que los materiales cristalinos exhiben una área superficial menor que la de los materiales porosos. Maya (1995), observó en sedimentos que el cadmio se desorbía en presencia de cationes calcio y magnesio. Sin embargo, Papadopoulos, (1993), determinó que a concentraciones bajas de cadmio existe una alta afinidad de este ión por la superficie de calcita en un preequilibrio del sistema  $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ , y que en estas condiciones la afinidad de cadmio por la superficie calcítica es mediante una adsorción específica debido a la similitud entre los radios iónicos de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$ .

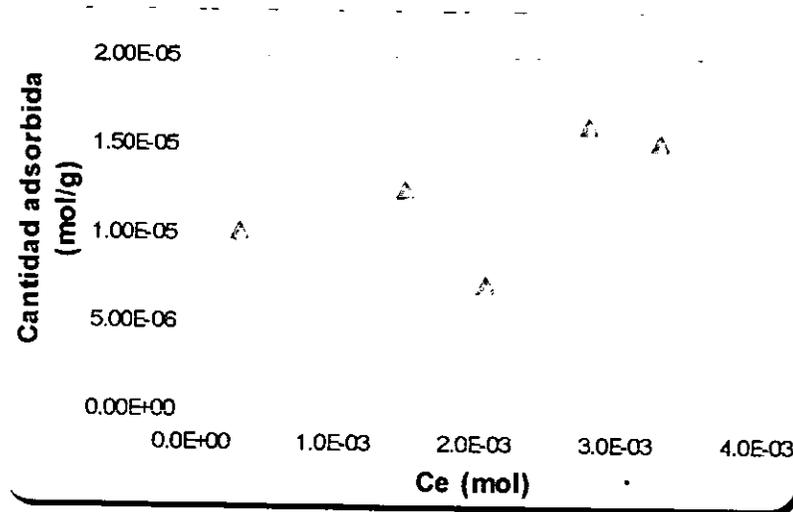


Gráfica 6.18 Isoterma de adsorción de cadmio, en carbonato de calcio

#### 6.2.5 Hematita

Al igual que en los dos casos anteriores (cascarón y calcita), la adsorción de cadmio en hematita no representa una isoterma de adsorción conocida y aparenta producir una saturación de la superficie aún a muy bajas concentraciones del ion metálico (ver gráfica 6.19). El número de sitios activos obtenidos del promedio de los valores de  $a$  ( $1.22 \times 10^{-5}$  mol/g) resulta ser muy cercano a la cantidad que adsorbe el cascarón.

El origen de esta hematita es comercial y contiene algunas cargas en pequeñas proporciones, pues del análisis cuantitativo de fluorescencia de rayos X es de 942,485 mg/kg de hierro, en tanto que de calcio sólo da 2156 mg/kg calcita (ver resultados capítulo 5) siendo el segundo catión en importancia. Al respecto, Fassbender, (1987) asevera que por el hecho de no ser hematita pura y contener otros compuestos puede afectar su capacidad adsorbtiva.



Gráfica 6.19 Isotherma de adsorción de cadmio, en hematita

# **CAPÍTULO 7**

## **Diseño experimental**

## Capítulo 7

### DISEÑO EXPERIMENTAL

---

#### 7.1 Metodología experimental

En función de los resultados del capítulo 5 y 6, se optó por realizar un diseño de experimentos, con el objeto de determinar los factores que contribuyen significativamente en la adsorción de cadmio, además de, optimizar el número de experimentos de adsorción del suelo con los acondicionantes cascarón, hematita y la mezcla de estos en las diferentes proporciones, así como el evitar tiempos de experimentación innecesarios y de personal, el ahorrar recursos económicos en cuanto a reactivos químicos y material en la medida de lo posible, para ello se consideró lo siguiente:

De acuerdo con la revisión bibliográfica (ver capítulo dos), en la adsorción juegan un papel muy importante: los óxidos de hierro y los carbonatos, el pH, la materia orgánica, además de la concentración, la temperatura, el tipo de suelo y el material de adsorción. Por tal razón, fue necesario aplicar un diseño experimental, por lo que fue imprescindible hacer pruebas preliminares para evaluar estos parámetros.

##### 7.1.1 Experimentación previa

Para definir el diseño experimental se utilizaron los antecedentes de los análisis o pruebas previamente desarrolladas, tal es el caso de análisis de espectrometría de fluorescencia de rayos X (inciso 3.2.3), el cual proporcionó datos cuantitativos de los elementos que contenían los principales materiales (suelo, hematita y cascarón de huevo).

De los resultados de las pruebas de amortiguamiento (ver capítulo 6), se obtuvieron pautas para definir las nuevas condiciones experimentales en cuestión de pH, dado que en pH ácidos el cadmio se encuentra en solución y precipita en condiciones básicas.

Para definir algunos aspectos importantes, y como resultado de las pruebas anteriores, es importante mencionar que se realizaron pruebas previas que consistieron en los siguiente:

- a) Se trabajaron muestras por duplicado empleando cloruro de cadmio a la concentración mas elevada (437.6 mg/l) utilizada en la experimentación, y se sometieron a diferentes condiciones de pH (entre 3 y 8), analizando la adsorción de cadmio para cada uno de los materiales.
- b) Tomando como base la prueba de la que se hace mención en el inciso anterior, se decidió trabajar una serie de muestras a pH inicial de 8, realizando combinaciones de suelo con los diferentes acondicionantes o materiales en proporciones diferentes. Además de probarse la base que ofrecía mejores resultados entre NaOH y  $\text{Ca(OH)}_2$ .

Por lo tanto, el diseño experimental de dos factores seleccionado en este estudio tiene como objetivo, el determinar las condiciones más favorables de adsorción de cadmio en el suelo variando el pH y las adiciones de acondicionantes (cascarón de huevo y hematita).

### 7.1.2 Condiciones experimentales

De los resultados del análisis de fluorescencia de rayos X (ver capítulo 5) se determinaron las proporciones de hierro y calcio contenidas en el suelo que sirvieron para realizar esta parte experimental. En los resultados de la revisión bibliográfica se sabe que, en general el hierro se encuentra en forma de óxidos, hidróxidos y fosfatos, en donde en la corteza terrestre generalmente, los óxidos e hidróxidos de hierro oscilan en un intervalo de 3.6 a 6.44% de porcentaje en peso. El calcio se encuentra formando carbonatos (principalmente calcita y dolomita) entre 0 a 4.2 % en el suelo, [Yerriswamy, 1993; Aguilera, 1989 y Yerima, 1993].

#### 7.1.2.1 Procedimiento para la preparación de muestras del diseño experimental

1. Se pesó un gramo de suelo, cascarón y hematita por separado y se colocaron en frascos de polietileno con 20 ml de  $\text{CdCl}_2$ .
2. Se adicionaron y calcularon las proporciones de los acondicionantes (en base hierro para la hematita y en base calcio para el cascarón de huevo) que se suministrarían al suelo (ver subcapítulo 7.1).
3. Una vez pesados todos los acondicionantes, se adicionaron las cantidades calculadas de cloruro de cadmio a suministrar.
4. Para el ajuste de pH, éste se realizó con NaOH 1N y HCl 1N basándose en los resultados de las pruebas del apartado a.1.12.
5. Finalmente, se trataron a las muestras, de manera similar como a las de las isotermas de adsorción del anexo a.1.11, en donde se sometieron a una agitación durante 24 horas, una filtración y se determinó la adsorción por el análisis de absorción atómica.

Cada grupo de muestras se sometió a 3 diferentes pH: bajo (5.8-6.3), medio (6.4-6.9) y alto (7.0-8.9), los cuales para lograr el primero se adicionó HCl 1N por goteo, para el segundo no se agregó nada y para el tercero NaOH 1N. Finalmente, se analizó la cantidad de cadmio adsorbido para cada muestra y con estos resultados se realizó el análisis de varianza.

### 7.1.3 Análisis de varianza

De acuerdo a los datos obtenidos de las pruebas que antecedieron este capítulo, se realizó un análisis de varianza (ver anexo a.1.14), en donde se muestra la metodología, para determinar los efectos que contribuyen significativamente en la variabilidad de la adsorción de cadmio.

A continuación se mencionan las condiciones de trabajo:

- Se definió un diseño de tipo factorial [Montgomery, 1991]
- Los factores involucrados son: el *tipo de material* {A} y el *pH* {B}, conteniendo 11 y 3 niveles respectivamente.
- Cada condición experimental se realizó por duplicado (2 observaciones).

En la tabla 7.1, se muestran los parámetros a utilizar en el análisis de varianza para un diseño factorial, con la nomenclatura estadística desarrollada (ver anexo a.1.13).

Tabla 7.1 Factores (tipo de material y pH) y nomenclatura estadística de los datos de adsorción de cadmio que se obtendrán para el diseño experimental factorial.

Tipo de material (A)	pH (B)			Yi..
	5.8- 6.3	6.4-6.9	7.0-8.9	
Suelo	Y <sub>1,1,1</sub>	Y <sub>1,2,1</sub>	Y <sub>1,3,1</sub>	y <sub>1..</sub>
	Y <sub>1,1,2</sub>		Y <sub>1,3,2</sub>	
	$\Sigma=y_{ij}$			
Cascarón	Y <sub>2,1,1</sub>	Y <sub>2,2,1</sub>	Y <sub>2,3,1</sub>	y <sub>2.</sub>
	Y <sub>2,1,2</sub>	Y <sub>2,2,2</sub>	Y <sub>2,3,2</sub>	
Hematita	Y <sub>3,1,1</sub>	Y <sub>3,2,1</sub>	Y <sub>3,3,1</sub>	y <sub>3.</sub>
	Y <sub>3,1,2</sub>	Y <sub>3,2,2</sub>	Y <sub>3,3,2</sub>	
Suelo + cascarón (1:1)*	Y <sub>4,1,1</sub>	Y <sub>4,2,1</sub>	Y <sub>4,3,1</sub>	y <sub>4.</sub>
	Y <sub>4,1,2</sub>	Y <sub>4,2,2</sub>	Y <sub>4,3,2</sub>	
Suelo + cascarón (1:2)*	Y <sub>5,1,1</sub>	Y <sub>5,2,1</sub>	Y <sub>5,3,1</sub>	y <sub>5.</sub>
	Y <sub>5,1,2</sub>	Y <sub>5,2,2</sub>	Y <sub>5,3,2</sub>	
Suelo + cascarón (1:3)*	Y <sub>6,1,1</sub>	Y <sub>6,2,1</sub>	Y <sub>6,3,1</sub>	y <sub>6.</sub>
	Y <sub>6,1,2</sub>	Y <sub>6,2,2</sub>	Y <sub>6,3,2</sub>	
Suelo + hematita (1:1)*	Y <sub>7,1,1</sub>	Y <sub>7,2,1</sub>	Y <sub>7,3,1</sub>	y <sub>7.</sub>
	Y <sub>7,1,2</sub>	Y <sub>7,2,2</sub>	Y <sub>7,3,2</sub>	
Suelo + hematita (1:2)*	Y <sub>8,1,1</sub>	Y <sub>8,2,1</sub>	Y <sub>8,3,1</sub>	y <sub>8.</sub>
	Y <sub>8,1,2</sub>	Y <sub>8,2,2</sub>	Y <sub>8,3,2</sub>	
Suelo + hematita (1:3)*	Y <sub>9,1,1</sub>	Y <sub>9,2,1</sub>	Y <sub>9,3,1</sub>	y <sub>9.</sub>
	Y <sub>9,1,2</sub>	Y <sub>9,2,2</sub>	Y <sub>9,3,2</sub>	
Suelo + cascarón +hematita (1:1:1)*	Y <sub>10,1,1</sub>	Y <sub>10,2,1</sub>	Y <sub>10,3,1</sub>	y <sub>10.</sub>
	Y <sub>10,1,2</sub>	Y <sub>10,2,2</sub>	Y <sub>10,3,2</sub>	
Suelo + cascarón +hematita (1:2:1)*	Y <sub>11,1,1</sub>	Y <sub>11,2,1</sub>	Y <sub>11,3,1</sub>	y <sub>11.</sub>
	Y <sub>11,1,2</sub>	Y <sub>11,2,2</sub>	Y <sub>11,3,2</sub>	
Suelo + cascarón +hematita (1:1:2)*	Y <sub>12,1,1</sub>	Y <sub>12,2,1</sub>	Y <sub>12,3,1</sub>	y <sub>12.</sub>
	Y <sub>12,1,2</sub>	Y <sub>12,2,2</sub>	Y <sub>12,3,2</sub>	
y.j.	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	Y <sub>3</sub>	y <sub>...</sub>

\*Las proporciones 1,2 y 3, están referidas: en el caso de cascarón de huevo, al calcio que contiene el suelo y de la hematita al hierro que contiene el suelo (ver capítulo 5). La cantidad de suelo utilizada fue constante (1gr). La proporción 1, se refiere a lo calculado en la cantidad sencilla presentada en las tablas 7.2 a la 7.6, la proporción 2 esta referida a la cantidad doble y la porción 3 a la triple mostrada en las mismas tablas antes mencionadas.

## 7.2 Desarrollo del diseño experimental

### 7.2.1 Condiciones experimentales

La caracterización del suelo se realizó mediante el análisis de fluorescencia de rayos X y se obtuvo la proporción que contenía de hierro que es de 1% y de calcio del 4%, se trabajaron las muestras a una temperatura específica.

### 7.2.2 Proporción de muestras de suelo con la adición de acondicionantes: hematita, cascarón o ambas.

A continuación se muestran los resultados obtenidos para la definición de las proporciones empleadas para el suelo y los diferentes acondicionantes.

Con base en lo anterior se prepararon muestras de suelo con la adición de acondicionantes: hematita, cascarón o ambas.

#### 7.2.2.1 Adición de cascarón de huevo a la muestra de suelo

En la tabla 7.2 se muestra la cantidad de cascarón de huevo que se adicionó al suelo sobre la base del cálculo de la cantidad de calcio que contenía el suelo.

**Tabla 7.2** Cantidad de calcio contenida en el cascarón de huevo

Proporción	Cantidad de calcio en el suelo (g)	Cantidad de cascarón (g)	Suelo + cascaron (g)
Sencilla	0.04	0.19	1.19
Doble	0.08	0.38	1.38
Triple	0.12	0.57	1.57

Dado que para un gramo de suelo se utilizaron 20 ml de  $\text{CdCl}_2$ , entonces como las diferentes porciones de acondicionante (cascarón) eran diferentes, también se realizaron los cálculos para la obtención del volumen de  $\text{CdCl}_2$  a emplear. En la tabla 7.3 se muestran los resultados obtenidos:

**Tabla 7.3** Volumen de  $\text{CdCl}_2$  adicionado a las muestras de suelo con cascarón de huevo

Proporción	Acondicionante (suelo + cascaron) (g)	Cloruro de cadmio (ml)
Sencilla	1.19	23.8
Doble	1.38	27.6
Triple	1.57	31.4

### 7.2.2.2 Adición de hematita a la muestra de suelo

En la tabla 7.4 se muestra la cantidad de hematita que se adicionó al suelo sobre la base del calculo de la cantidad de hierro que contenía el suelo.

**Tabla 7.4** Cantidad de hierro contenido en hematita

Proporción	Cantidad de hierro en el suelo (g)	Cantidad de hematita (g)	Suelo + hematita (g)
Sencilla	0.0106	0.01060	1.0106
Doble	0.0212	0.02127	1.0212
Triple	0.0320	0.03200	1.0320

Dado que para un gramo de suelo se utilizan 20 ml de  $\text{CdCl}_2$ , se calculó la cantidad total para el acondicionante (tabla 7.5):

**Tabla 7.5** Volumen de  $\text{CdCl}_2$  adicionado a las muestras de suelo con hematita

Proporción	Suelo + hematita (g)	Cloruro de cadmio (ml)
Sencilla	1.0106	20.2
Doble	1.0212	20.4
Triple	1.0320	20.6

### 7.2.2.3 Adición de cascarón y hematita a la muestra de suelo

En la tabla 7.6 se muestra la cantidad de hematita y cascarón de huevo que se adicionaron al suelo sobre la base del calculo de la cantidad de hierro y calcio que contenía el suelo, además de la cantidad de  $\text{CdCl}_2$  en volumen a adicionar.

**Tabla 7.6** Cantidad de hematita o en su caso cascarón de huevo y volumen de CdCl<sub>2</sub>, para la preparación de muestras compuestas con el suelo.

Proporción	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
Cascarón (g)	Sencillo: 0.1900	Doble: 0.3800	Sencillo: 0.1900
Hematita (g)	Sencillo: 0.0106	Sencillo: 0.0106	Doble: 0.0212
Suelo (g)	1.0	1.0	1.0
Mezcla de suelo + acondicionante (g)	1.2006	1.3906	1.2112
Cantidad de CdCl <sub>2</sub> (ml)	24	27.8	24.2

### 7.2.3 Resultados de adsorción de cadmio para las diferentes condiciones de pH y materiales

En la tabla 7.7 se muestran los resultados de adsorción de cadmio obtenidos después de las condiciones experimentales realizadas. Cabe mencionar que para obtener pHs bajos (ácidos) fue necesario agregar HCl y para la obtención de un pH alto (básico) se agregó NaOH y la temperatura de trabajo fue de 21°C.

**Tabla 7.7** Diseño experimental de las condiciones favorables de adsorción de cadmio (en mg/g).

Tipo de material (A)	PH (B)		
	5.8- 6.3	6.4-6.9	7.0-8.9
Suelo	6.13	8.72	9.8
	6.31	8.66	9.67
Cascarón	5.90	8.38	9.98
	5.80	7.99	9.98
Hematita	6.57	9.30	9.87
	7.13	9.49	9.96
Suelo + cascarón (1:1)*	6.73	8.63	9.87
	6.21	8.52	9.95
Suelo + cascarón (1:2)*	4.51	7.01	9.65
	4.44	6.79	9.68
Suelo + cascarón (1:3)*	3.83	6.16	9.15
	3.92	6.24	9.29
Suelo + hematita (1:1)*	6.10	8.42	9.65
	5.92	8.77	9.63
Suelo + hematita (1:2)*	5.75	8.44	9.60
	6.07	8.20	9.57
Suelo + hematita (1:3)*	5.95	8.32	9.59
	6.17	8.35	9.47
Suelo + cascarón +hematita (1:1:1)*	5.08	7.43	9.81
	4.94	7.46	9.74
Suelo + cascarón +hematita (1:2:1)*	4.29	7.57	9.86
	4.36	7.56	9.90
Suelo + cascarón +hematita (1:1:2)*	4.90	6.60	9.44
	5.01	6.71	9.50

\*Las proporciones van referidas en el caso de cascarón de huevo al calcio contenido en el suelo y de la hematita al hierro que contiene el suelo. Para el suelo la cantidad utilizada de este fue constante (1gr). En los paréntesis se dan la proporciones 1, 2 ó 3, y están referidas a la cantidad de calcio o al hierro, contenidos en el cascarón de huevo o hematita, en su caso, referidas, así se agregó una porción simple, doble o triple respectivamente. Esto se puede ver mejor en la tablas 7.2 a la 7.6.

## 7.2.4 Resultados del análisis de varianza

### 7.2.4.1 Análisis de varianza

En la tabla 7.8 se resumen los resultados del análisis de varianza (ver anexo g.6) en donde de acuerdo al procedimiento previamente señalado en el anexo a.1.14. se realizaron los cálculos necesarios para el diseño de dos factores.

Tabla 7.8 Análisis de varianza para los datos de adsorción de cadmio

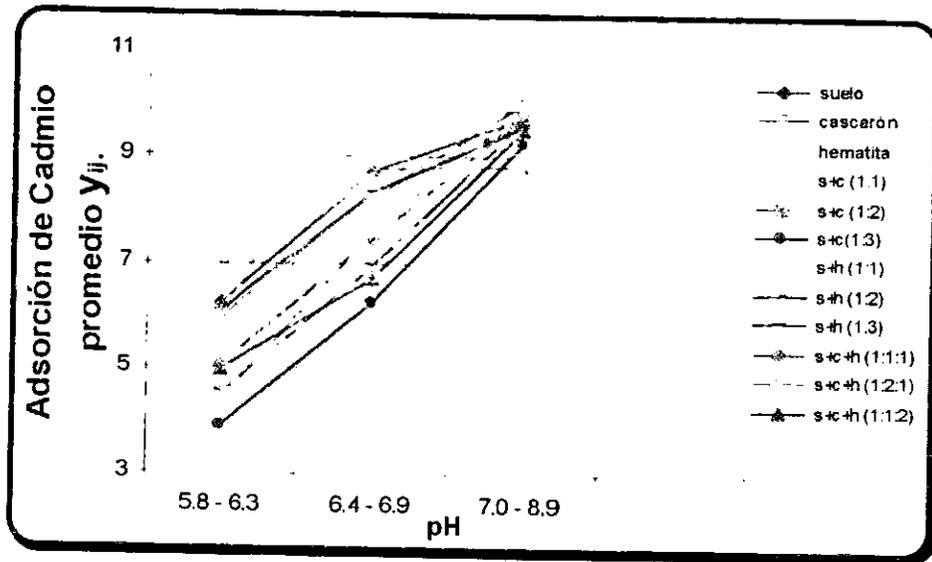
Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados Medios	F	F(tablas) ó valor crítico
Tipo de material (factor A)	27.34	11	2.48	15.11	2.076
pH (Factor B)	219.2	2	62.97	382.74	3.266
Interacción AB	93.25	22	16.95	103.05	1.856
Error	5.42	36	0.16		
Total	251.98	71			

Del análisis de varianza, resultó que son significativos para un nivel de confianza del 95%: el tipo de material (factor A) y pH (factor B). El valor crítico obtenido fue:  $F_{0.05,11,36}=2.076$  y  $F_{0.05,2,36}=3.266$  respectivamente. De la misma manera, resultó la interacción significativa entre el tipo de material (factor A) y el pH (factor B), con una  $F_{0.05,22,36}=1.856$ .

Por otra parte, en la tabla 7.7, se presentan los resultados de la adsorción de cadmio para los diferentes materiales, en donde si bien, el suelo juega un papel muy relevante en la adsorción, también se demostró que en la combinación, suelo + cascarón en proporción 1:1, dio buenos resultados de adsorción, seguida de la combinación suelo + hematita (1:1).

### 7.2.4.2 Construcción de la gráfica de las respuestas promedio de cada combinación de tratamiento

Como se determinó, el tipo de material, el pH y la interacción de estos resultaron significativos con un 95% de confianza. Como auxiliar en la interpretación de los resultados del experimento, resultó útil la construcción de la gráfica de las respuestas promedio de cada combinación de tratamiento.



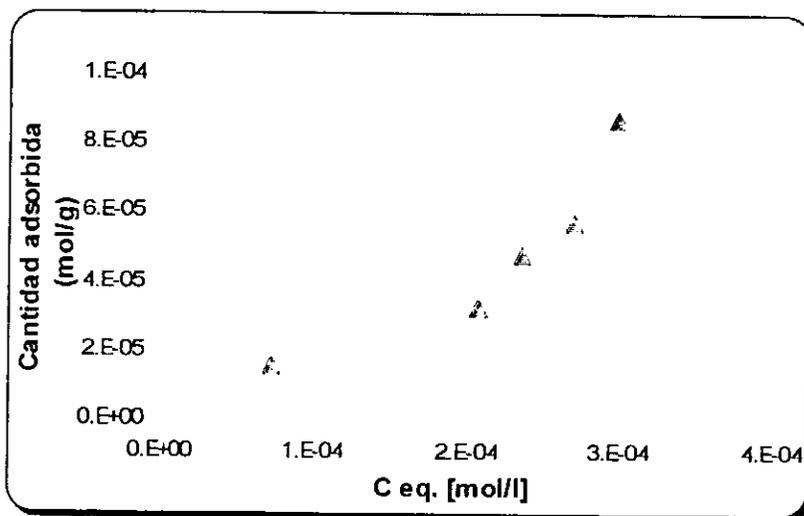
Gráfica 7.1 Adsorción promedio de cada combinación de los tratamientos

La interpretación de la gráfica 7.1 es, el hecho de que las rectas no sean paralelas indica una interacción significativa. En general, a menor pH menor adsorción, independientemente del tipo de material. Al variar el pH de bajo a intermedio, la adsorción aumenta para la hematita (pero este resultado, si bien es válido, lo que nos interesa es el observar al suelo mas acondicionante) seguida de la combinación suelo mas el acondicionante cascarón (1:1) siguiendo muy de cerca al suelo y suelo con acondicionante hematita (1:1), mientras que disminuye para el suelo con el acondicionante cascarón en proporción (1:3). Cuando el pH varía de intermedio a alto, la adsorción aumenta en todos los casos a excepción del suelo con el acondicionante cascarón en proporción (1:3). Por lo tanto, al parecer el material suelo mas el acondicionante cascarón (1:1) da los mejores resultados, seguida del suelo mas el acondicionante hematita (1:1), si lo que se desea es mayor adsorción al cambiar el pH.

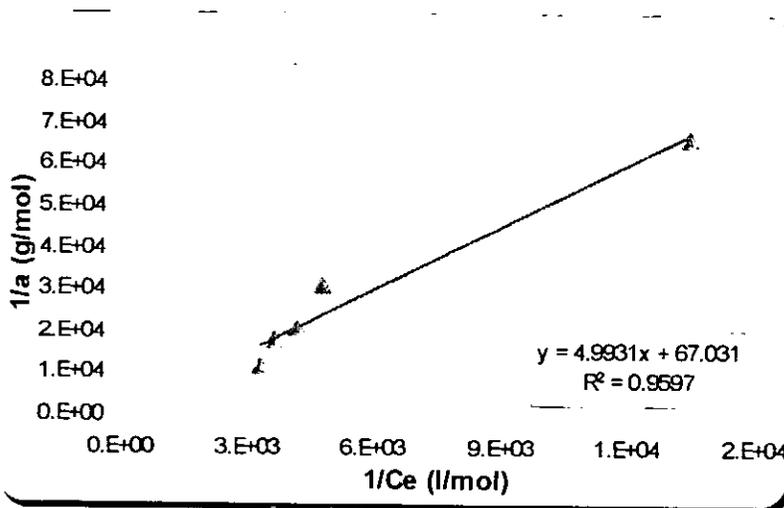
### 7.3 Isotermas de adsorción seleccionadas del diseño experimental

Del diseño experimental, los materiales que obtuvieron las mejores adsorciones en forma combinada fueron: suelo + cascarón (1:1) y suelo + hematita (1:1), con base calcio y hierro, respectivamente.

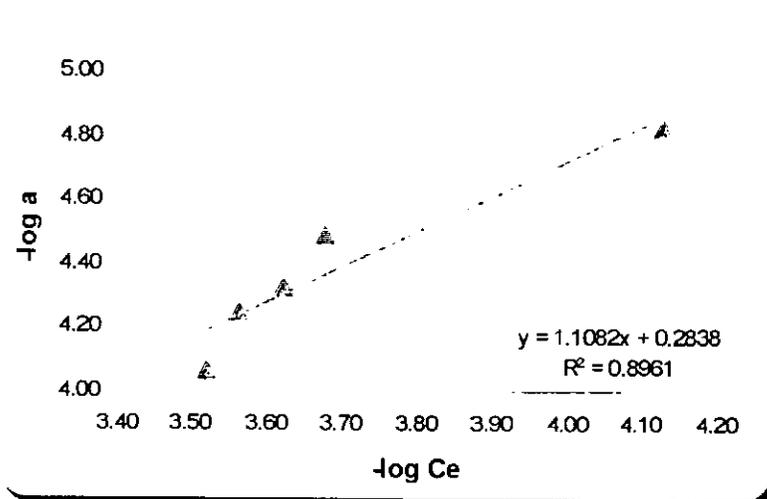
Para observar si existía un modelo de adsorción definido se realizaron las isotermas de adsorción para estas dos combinaciones, obteniendo los resultados siguientes.



**Gráfica 7.2** Isotherma de adsorción de cadmio en suelo + cascarón (1:1)\*



**Gráfica 7.3** Isotherma de Langmuir para cadmio en suelo + cascarón (1:1)\*

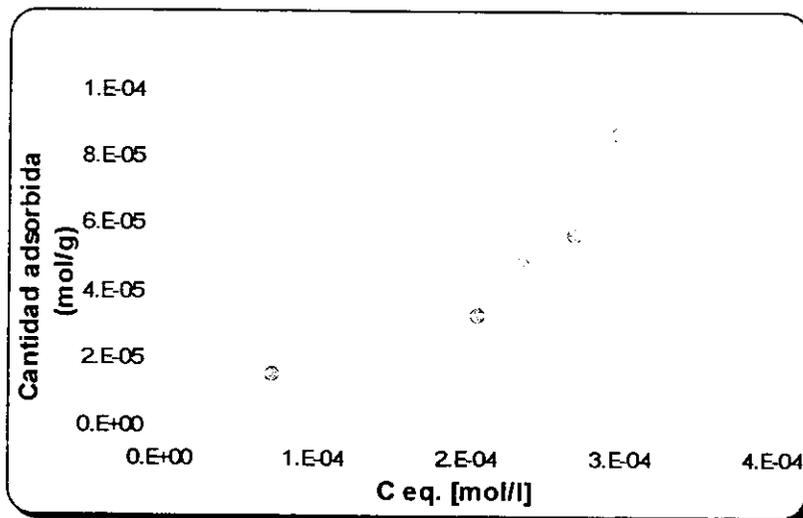


**Gráfica 7.4** Isoterma de Freundlich para cadmio en suelo + cascarón (1:1)\*

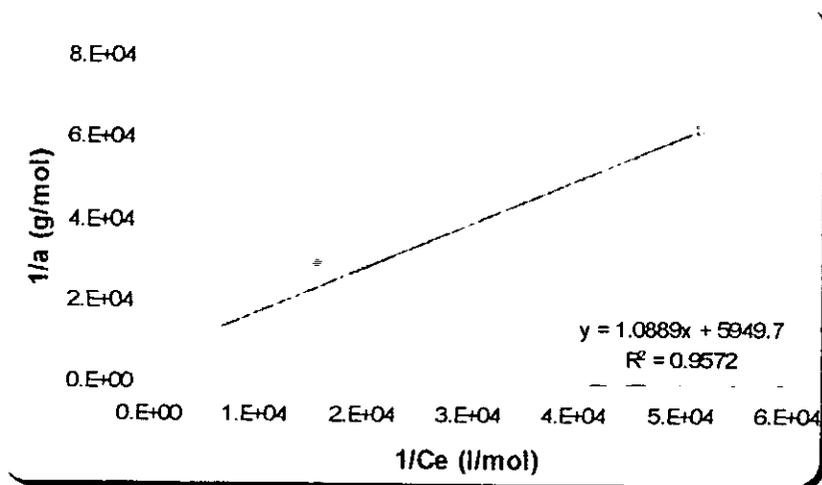
\* La proporción de suelo y cascarón esta referida al calcio que contiene el suelo

En la gráfica 7.2, suelo + cascarón (1:1) se observa un perfil del tipo IV, con una correlación en la isoterma de Langmuir, de  $R = 0.979$ , y de  $R = 0.946$  para Freundlich, representados en las gráficas 7.3 y 7.4, respectivamente. Del modelo de Langmuir se obtiene una  $K_L = 13.42$  que demuestra una afinidad pobre, y se observa que no sigue el modelo para Langmuir es decir, parece que la adsorción tiene tendencia a multicapas.

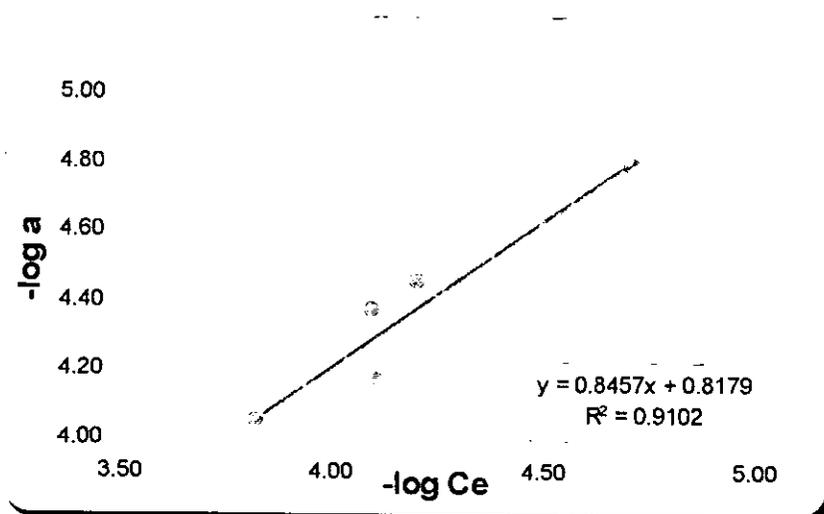
Para el caso de las isotermas para el suelo+ hematita (1:1) con base hierro, se obtienen correlaciones por arriba de 0.9. Para el caso de la Isoterma de adsorción de cadmio para suelo + hematita (1:1) y suelo + cascarón se observa una similitud con las del suelo obtenidas en el capítulo 6. Las isotermas tiende a un perfil del tipo IV, con una correlación para la isoterma de Langmuir de  $R = 0.978$ , obteniéndose una  $K_L$  de 5464. Para Freundlich se obtuvo una  $R = 0.955$ ; tal y como se observa en las gráficas 7.6 y 7.7, respectivamente.



**Gráfica 7.5** Isoterma de adsorción de cadmio en suelo + hematita (1:1)\*\*



**Gráfica 7.6** Isoterma de Langmuir para cadmio en suelo + hematita (1:1)\*\*



**Gráfica 7.7** Isoterma de Freundlich para cadmio en suelo + hematita (1:1)\*\*

\*\* La proporción de suelo y hematita esta referida al hierro que contiene el suelo

Las isotermas antes mencionadas tienen una similitud a los coeficientes de correlación del suelo, que son ligeramente mas elevados; así como la  $K_L$  para el suelo que dio de 3710.9, un poco mas baja que la de suelo + hematita (1:1)\*\* pero 276 veces mas alta que la de suelo + cascarón de huevo (1:1)\*.

# **CAPÍTULO 8**

## **Conclusiones y recomendaciones**

**ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA** Capítulo 8  
**CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

---

---

## 8.1 Conclusiones

Tomando en cuenta los objetivos y metas que se han planteado en el estudio, se concluye lo siguiente:

Se determinó un suelo no contaminado por Cd, basándose en el análisis de especiación y en función de los datos reportados en la bibliografía.

Se caracterizó como un suelo de tipo migajón, es decir conformado por arena, limo y arcilla (feldespatos, mica y cristobalita), con presencia de material rico en  $\text{CaCO}_3$  proveniente de fósiles del tipo ostracodos *Cypris sp.* y diatomeas *Coscinodiscu sp.*

El estudio por especiación formó parte de la caracterización del suelo y permitió conocer la distribución geoquímica de los iones metálicos: cadmio, cobre, plomo, cinc, hierro y manganeso, encontrándose que, en general la mayor proporción de todos ellos se encontró en la fracción seis (F6) ó fracción fija, lo que significa que se encuentran atrapados la mayor cantidad de metales dentro de las estructuras arcillas u otras formas cristalinas como los feldespatos, debido a que la muestra pertenece a un suelo muy antiguo, y es muy probable que el material ya haya sido deslavado lo suficiente para que las fracciones lábiles o móviles hayan sido removidas.

En el estudio se corroboró la presencia del hierro como una de las especies predominantes, así como al Cu, Pb, Mn, y Zn, ya que se determinaron en concentraciones importantes en la fracción F3 y F4, siendo esta ultima la fracción relacionada a los óxidos de hierro, constatándose que es una superficie importante de adsorción; así mismo, en la fracción F5 (asociada a sulfuros por las condiciones anóxicas de las muestras) se encontraron concentraciones importantes de los seis metales analizados.

En comparación con las fracciones fijas, las primeras fracciones presentaron concentraciones mucho menores (fracciones F1, metales adsorbidos débilmente y F2, especies relacionadas a carbonatos), sin embargo no hay que descartar que fueron superficies activas muy importantes para los fenómenos de adsorción o de intercambio iónico de otras especies.

El suelo resultó con gran capacidad de amortiguamiento, a diferencia de la hematita, y cascarón de huevo.

La isoterma de cadmio para el suelo, presenta tendencia hacia el perfil de la isoterma tipo IV (ver figura f1, anexo F), en la que la adsorción puede presentar primero la formación de una monocapa (de tipo I) y posteriormente deja de crecer cerca de las concentraciones de saturación en la que la superficie cubierta puede adsorber otra capa monomolecular de adsorbatos [Glastonne, 1991]. La isoterma de Freundlich, indica claramente que no es una adsorción simple, esto puede ser el resultado de la existencia de varios adsorbentes (multicomponentes) que normalmente presenta un suelo, dada su heterogeneidad. Esto se confirmó en la isoterma de Langmuir al no presentar linealidad.

La fluorescencia de rayos X, indicó una alta concentración de hierro en el suelo (9,592 mg/Kg), sin embargo, la difracción de rayos X no mostró la presencia de minerales de Fe (fases cristalinas); esto sugiere que los óxidos pueden estar en forma amorfa y presentar superficies adsorptivas importantes en el suelo. Con base en estudios de Servín (1999), Zachara (1993), Leckie (1980) y Teng (1979) se concluye que estos óxidos al encontrarse en un suelo con alta humedad (capítulo 5), pueden estar hidratados e influyen fuertemente en la capacidad de adsorción que presenta el suelo, lo cual se comprobó al lavar este y hacer con él pruebas de adsorción (capítulo 6). Así mismo, se demuestra a través de las isotermas de Langmuir para el suelo lavado y la superficie goethita (capítulo 6), la alta afinidad del cadmio hacia superficies de óxidos hidratados de hierro.

Es interesante observar, la alta concentración de carbonatos provenientes del material fósil que presentó el suelo, esto le permite tener una buena amortiguación, y a pesar de la influencia que pudiera tener en la capacidad adsorptiva del suelo, en el caso del cadmio, no presentó buenas superficies adsorbentes (capítulo 6), lo que significa que este metal presenta poca afinidad a este componente.

Por último, se efectuó un diseño experimental de dos factores con un nivel de confianza del 95%, resultando que ambos parámetros (pH y tipo de material) intervienen directamente en la adsorción de cadmio. Desprendido del diseño mencionado, resultó que la mejor adsorción fue para las isotermas suelo + hematita 1:1 y suelo + cascarrón 1:1, con base al hierro y al calcio, respectivamente. Por otro lado, las isotermas de cadmio para suelo con los acondicionantes no presentan ninguna alteración significativa, ya que el perfil de las curvas prácticamente se conserva (ver gráficas 6.11, 7.2 y 7.5), lo cual confirma que por la complejidad de la matriz de este tipo de suelo no es notoria la adsorción con los agregados.

Las isotermas de adsorción de cadmio para carbonato, hematita, y cascarrón de huevo, no presentaron un modelo definido de adsorción; sin embargo esto no quiere decir que no presentan superficies adsorptivas.

Esto demuestra la importancia del diseño experimental pues, como se indicó en el capítulo 7, permite la optimización de la metodología de trabajo, experimental, el ahorro de reactivos, de material y de recursos de personal.

## 8.2 Recomendaciones

Este trabajo establece los fundamentos para continuar otras líneas de investigación sobre este tema e incluso empleando otros metales considerados potencialmente tóxicos; así mismo, se recomienda experimentar con aguas residuales de origen industrial que contengan los contaminantes citados.

Sería conveniente que se establezcan programas de monitoreo de la calidad del suelo en las áreas de impacto de las industrias e instituciones y empresas que trabajen con metales pesados potencialmente tóxicos, a fin de proteger la calidad de los suelos afectados y por consiguiente para protección de las aguas de subsuelo.

Es importante que se establezcan límites máximos permisibles de contaminantes en el suelo para contribuir a mejorar el ambiente.

## **Bibliografía**

## Bibliografía

---

- [Abb-Elfattah, 1981] Abb-Elfattah, A. and Wada, K., 1981. *Soil Science* 32, 271.
- [Aguilar, 1988] Aguilar, Santelises A., 1988. *Métodos de Análisis de Suelos*. Sociedad Mexicana de la Ciencia del Suelo, A.C. 1988.
- [Aguilera, 1989] Aguilera H. Nicolás, 1989. *Tratado de Edafología de México*, Tomo I. Editorial de la Facultad de Ciencias, Dirección General de Publicaciones, Ciudad Universitaria.
- [Albert, 1988] Albert L., 1988. *Curso básico de toxicología ambiental*. Centro Panamericano de ecología humana y salud OPS/OMS.
- [Almanza, 1992] Almanza R. Y Castañeda R., 1992. *Metodología para análisis fisicoquímicos de arcillas*. Proyecto 9141 y 0110 patrocinado por CONACyT, Instituto de Ingeniería de la UNAM.
- [Al-Shukry, 1992] Al-Shukry, R., B. Serpaud, 1992. *Speciation des métaux lourds dans les sédiments d'un cours d'eau en aval d'un rejet industriel*. *Environmental Technology*, Vol. 13 pp 129-140, 1992
- [ASTM, 1958] American Society for testing Materials, 1958. Part IV, *Tentative method for grain size analysis of soils*: p. 1119-1129.
- [Armienta, 1992] Armienta Hernández María Aurora, 1992. *Contribución al Estudio de Mecanismos de Transporte del Cromo en el Acuífero de León, Gto*, Instituto de Geofísica, UNAM.
- [Balistrieri, 1983] Balistrieri L.S. and Murray J. W., 1983. *Metal-solid interactions in the marine environment: estimating apparent equilibrium binding constants*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 1091-1098.
- [Barceló, 2000] Barceló Quintal Icela D., 2000. *Tesis doctoral Estudio de la movilidad de Ca, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, y Zn en sedimentos de la Presa José Antonio Alzate en el Estado de México*. Facultad de ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de México.
- [Barceló, 1997] Barceló Quintal Icela D., Solís Correa Hugo, 1997. *Interacción de Cd y Pb con oxohidroxidos de Fe y Mn en sedimento superficial de la presa J.A. Alzate en el Edo. De México*. XI Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales, FEMISCA, A.C. Tomo II.
- [Bewers, 1987] Bewers J.M., Barry P.J., McGregor D.J., 1987. *The environment, Cadmium in the aquatic environment*. Nriagu J.O. & Sprague J.B. Eds. *Cahp*. 1, 1-18.

- [Bohn, 1993] Bohn, Hinrich L., 1993. *Química del Suelo*, Editorial Limusa, México.
- [Bonnell, 1975] Bonnell, J.A., 1975. *Emphysema and proteinuria in man castin copper, cadmium alloys*. Br. J. Ind. Med. 12, pag. 181-197.
- [Bornemisza, 1981] Bornemisza, E.; Peralta, F. 1981. *Zinc in Andosols of Costa Rica*. Soil and Crop Science Society of Florida, Proc. 40: 33-35.
- [Bouyoucos, 1951] Bouyoucos, G.J., 1951, *A recalibration of the hydrometer method for making mechanical analysis of soils*: Agron. J., v.43, p. 435-438.
- [Bowen, 1979] Bowen H.J.M., 1979, *Environmental chemistry of the elements*, Academic, New York, pp 333.
- [Bowen, 1966] Bowen H.J.M., 1966. *Trace elements in biochemistry*, Academic, New York, pp 164, 179, 209.
- [Bussetti, 1995] Bussetti, S.G. de, E. A. Ferreiro, 1995. *Sortion of Boron by hidrous Al-oxide*. Universidad Nacional del Sur, 8000 Bahía Blanca, República Argentina. Revista:Clays and clay Minerals. Vol. 43, No. 1, 58-62.
- [Bussy, 1996] Bussy Anne Laure, 1996. *Mobilité des Métaux dans un système Fluvial Urbain*; Universidad París XII.- Val de Marne spécialité: Sciences et techniques de l'Environnement.
- [Calmano, 1983] Calmano W., Förstner U., 1983. *Chemical extraction of heavy metals in polluted river sediments in Central Europe*. The Science of the Total Environment, 28 (1983) 77-90. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam. Printed in the Netherlans.
- [Calvin, 1994] Calvin C. Ainsworth, James L. Pilon, 1994. *Cobalt, cadmium and lead sorption to hidrous Iron Oxide: reside time effect*. Soil Sci. Soc. Am. J. 58:1615-1623.
- [Carrillo, 1969] Carrillo Nabor, 1969. *El hundimiento de la ciudad de México, Proyecto Texcoco*, Por A. Casagrande, SHCP y NAFINSA. México, D.F.
- [Censo, 1994] XIV Censo industrial, XI Censo Comercial y XI Censo de Servicios.- Censos Económicos, 1994 Distrito Federal, INEGI.
- [Christensen, 1984] Christensen, Thomas H., 1984. *Cadmium soil sorption at low concentrations: 1. Effect of time, cadmium load, pH, and calcium*. Water, Air and Soil Pollution 21:105-114.
- [Christensen, 1987] Christensen, Thomas H., 1987. *Cadmium soil sorption at low concentrations: V. Evidence of competition by other heavy metals*. Water, Air and Soil Pollution 34:293-303.
- [Cowan, 1991] Cowan, C.E., J.M. Zachara, and C.T. Resch., 1991. *Cadmium adsoption on iron oxides in the presence of alkaline-earth elements*. Environ. Sci. Technol. 25:437-446.

- [Dewis, 1984] J. Dewis y KF. Freitas, 1984. *Métodos físicos y químicos de análisis de suelos y aguas*, Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y Alimentación, Boletín de Suelos de la FAO No. 10.
- [DOF, 1997] Diario Oficial de la Federación del 6 de enero de 1997, en donde la Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca emite la Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996.
- [DOF, 1998] Diario Oficial de la Federación del 3 de junio de 1999, en donde la Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca emite la Norma Oficial Mexicana NOM-002-ECOL-1996.
- [EPA, 1996] EPA, Organismo para la protección del Medio Ambiente de EE.UU., abril 1996. *Guía del ciudadano: El lavado del suelo*. Ficha tecnológica. EPA 542-F-96-018.
- [EPA, 1974] Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos, (EPA), 1974.
- [Farrah, 1977] Farrah Helen and Pickering William F., 1977. *The sorption of lead and cadmium species by clay minerals*. Chemistry Department, University of Newcastle, N.S.W. 2308. Aust. J. Chem. 30: 1417-22.
- [Fassbender, 1987] Fassbender, Hans W., Bomemisza, 1987. *Química de Suelos con énfasis en suelos de América Latina*, Editorial del Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura (IICA). San José, Costa Rica.
- [Fassbender, 1973] Fassbender, H.W., Roldan, J.A., 1973. *Formas y equilibrios del manganeso en suelos de América Central*, Turrialba 23(1): 30-36.
- [Font-Altaba, 1972] M. Font-Altaba, 1972, *Atlas de Mineralogía*. Editorial JOVER, Serie E, Número 5.
- [Foth, 1992] Foth, D.H, 1992, *Fundamentos de la Ciencia del Suelo*. Ed. CECSA.- México. 433pp.
- [Galvão, 1987] Luis A.C. Galvão, Germán Corey, 1987. *Cadmio*. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud, Organización Panamericana de la Salud, organización Mundial de la Salud.
- [García-Miragaya, 1978] García Miragaya, J., 1978, *Sorption of trace quantities of cadmium by soils with different chemical and mineralogical composition*. Department of Soils and Environmental Sciences, University of California, Riverside, CA 92502. U.S.A., revista Water, Air and Soil Pollution 9: 289-299.
- [Gerritse, 1984] Gerritse R. G. And Van Driel, W., 1984, J. Environmental Quality 13, 197.
- [Ghanem, 1988] Ghanem, S.A. and Mikkelsen, D.S., 1988. *Sorption of zinc on iron hydrous oxide*. Soil Science Vol. 146, No. 1, July, U.S.A.

- [Gibbs, 1973] Gibbs R., 1973. *Mechanism trace metal transport in rivers*. Science; 180: 71-73.
- [Goldberg, 1996], Goldberg Sabine, Forster H.S., Godfrey, C.L., 1996, *Molybdenum Adsorption on Oxides, Clay Minerals, and Soils*. Division S-2-Soil Chemistry, Printed in Soil Science American Jourdan , 60:425-432.
- [González, 1997] González, Leandro, 1997. *Estudio sobre la precipitación de metales en la industria de galvanoplastia*, laboratorios de investigación de química 1997, XI Congreso Nacional FEMISCA.
- [Grimme, 1987] Grimme, H. *Die Fraktionierte Extraktion von Kupfer aus Böden*, Z. Pflanzenernähr. 116 (3): 207-222-
- [Hutton, 1987] Hutton, Rapporteur, M., Chaney Chairman R.L., 1987. *Group Report: Cadmium*, Edited by T.C. Hutchinson and K.M. Meema. Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment Published by John Wiley & Sons Ltd.
- [ILO, 1971] Internacional Labour Office, *Enciclopedia of ocupacional health and safety*. Geneva, CH: ILO, 1971, 2v.
- [Iturbe, 1993] Iturbe A.R., Silva M.A.E. y Chávez L.C., 1993. *Evaluación del riesgo de daño al acuífero del Valle de México por la migración de lixiviados del relleno sanitario Bordo Poniente en el lago de Texcoco*. Instituto de Ingeniería UNAM.
- [Janison, 1958] Janison, V.C., y Kroth, E. M., 1958, *Available moisture storage capacity in relation to texture, composition and organic matter content of several Missouri soils*: Soil Sci. Soc. Am., Proc., v.22, p. 189-191.
- [Jarvis, 1980] Jarvis S.C. and Jones I. H. P., 1980. J. Soil Science 31, 469.
- [James, 1986] James, W. Patterson and Robert Passino, 1986. *Proceedings of the international symposium on metals speciation, separation and recovery*. Anne Arbor Science.
- [Jones, 1957] Jones, L.H.P. 1957. *The solubility of molybdenum in simplified systems and aqueous soil suspensions*. J. Soil Sci. 8:313-327.
- [John, 1972] John M.K., 1972. Can. J. Soil Science 52, 343.
- [Kabata, 1995] Kabata, Alina., H. Pendias, 1995. *Agricultural Problems Related to Excessive Trace Metal Contents of Soils In*, Ed. Springer Germany 3-18 Edit by Salomons, Förstner Mader B Amozcall.
- [Kabata, 1992] Kabata, Alina., H. Pendias, 1992. *Trace elements in soils and plant*. 2ª. Edición C.N.R. Press U.S.A.
- [Kemmer, 1995] Frank N. Kemmer, John McCallion, 1995. *Manual del Agua, Su naturaleza, Tratamiento y Aplicaciones*; Tomo I, Nalco Chemical Company.- Editorial Mc Graw-Hill.

- [King, 1988] King I. D. 1988, J. Environmental Quality 17, 239.
- [Korte, 1976] Korte, N.E; Skopp, J; Fuller, W.H.; Niebla, E.E.; Alesh, B.A. *Trace element movement in soils*. Influence of soil physical and chemical properties. Soil Sci. 22 (6): 350-357.
- [Kotrlý, 1985] Kotrlý Stanislao and Ladislao Sucha, 1985. *Handbook of Chemical Equilibrio in Analytical Chemistry*. Ed. Ellis Harwood Limited Jonh Wiley and Son.
- [Kummert, 1980] Kummert, R., and W. Stumm., 1980. *Surface complexation of organic acids on hydrous  $\gamma$ - $Al_2O_3$* . J. Colloid Interface Science. 75:373-385.
- [Kuo, 1986] Kou, S. 1986. *Concurrent sorption of phosphate and zinc, cadmium, or calcium by a hydrous ferric oxide*. Soil Sci. Soc. Am. J. 50: 1412-1419.
- [Kuo, 1980] Kuo S. and Baker, A.S., 1980. Soil Science Society of America J. 44, 969.
- [Leckie, 1980], Leckie J.O., Benjamin M.M. Hayes K., Kaufman G., 1980. *Adsorption/Coprecipitation of trace elements from water with iron oxyhydroxide*. Electric Power Research Institute Report CS- 1513, Palo Alto California.
- [Levi-Minzi, 1976] Levi-Min R., Soldatini G. F. and Riffaldi R., 1976. J. Soil Science 27,10.
- [Mc Kenzie, 1977] Mc Kenzie, R. M, 1977. *Manganese oxides and hydroxides*. In Dixon, J.B., Weed, S.B., Eds. Minerals in soils environments. Madison, USA, Soil, Sci. Soc. Am. Publ. Pp. 181-193.
- [Marin, 1995] Marin Dagoberto, 1995. *Galvanoplastia de metales pesados, contaminación y toxicología*, tesis licenciatura, Universidad la Salle, Escuela de Ciencias Químicas, Incorporada a la UNAM.
- [Marsal, 1978] J. Marsal, 1978, . *El subsuelo y la Ingeniería de Cimentaciones en el Area urbana del Valle de México*.- Sociedad Mexicana de Mecánica de Suelos.
- [Martinez, 1996] Martínez, P.J.L., Iturbe R., 1996. *Efecto de la difusión en la movilidad de metales en las arcillas de la zona del ex-lago de Texcoco*. Informe final, Instituto de Ingeniería, Proyecto 4336, UNAM.
- [Maya, 1995] Maya Patricio, Hansen Anne M., 1995. *Competencia de iones mayores en la migración química de cadmio y plomo en sedimentos del lago de Chapala, México*. Revista Ingeniería Hidráulica en México, Vol. X, No. 1, págs. 35-42, enero-abril de 1995.
- [Mazari, 1992] M. Mazari, C. Ramírez, J. Alberto, 1992. *Efectos de la extracción de agua en la zona lacustre del valle de México*, Instituto de Física e ingeniería de la UNAM, Sociedad Mexicana de Mecánica de suelos.
- [McBride, 1981] McBride M.B., Tyler I.D. and Hovde D.A., 1981. Soil Science Society of America, J.45, 739.

- [Moly, 1992] Molly M. Bloomfield, 1992. Química de los organismos vivos. Limusa, Grupo Noriega editores.
- [Montgomery, 1991] Montgomery, Douglas C., 1991. *Diseño y Análisis de Experimentos*. Grupo Editorial Iberoamérica, S.A. de C.V., México, D.F.
- [Navrot, 1978] Navrot J. S. and Banin A., 1978. J. Soil Science 29, 505.
- [Nriagu, 1979] Nriagu J.O., 1979. *Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metal to the atmosphere*. Nature, 279, 409-411.
- [Oades, 1963] Oades, J.M. 1963. *The nature and distribution of iron compounds in soil*. Soils Fert. 26: 69-80.
- [OECD, 1998] 1998, *Biotechnology for Water Use and Conservation*, Organisation for Economic Cooperation and Development (OECD).
- [Ortiz, 1980] Ortiz Villanueva y C. Alberto Ortiz Solorio, 1980. *Edafología*, 3ª. Edición, B.Universidad Autónoma de Chapingo,
- [Papadopoulos, 1993] Papadopoulos, P. 1993, Institute of Soil Science, Lycovrisi, Athens, Greece, *15º Congreso Mundial de las Ciencias del Suelo*, México, D.F.
- [Peinemann, 1977] Peinemann, N., and A.K. Helmy, 1977. *Sortion of phosphate by hydrous oxides of aluminium and iron*. J. Electroanal. Chem. 78: 325-330.
- [Riemsdijk, 1993] Riemsdijk Willem H. Van and Hiemstra Tjisse, 1993. *Adsorption to heterogeneous surfaces*. Department of Soil Science & Plant Nutrition , Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands. *Metals in Groundwater*. Edited by Herbert E. Allen, E. Michael Perdue, Lewis Publishers.
- [Rivero, 1983] Rivero Blanqueto L, González Santiago, 1983. *Estudio preliminar de contaminación por Cadmio, Cromo, Hg, y Pb del suelo expuesto anteriormente a riego con aguas de desechos industriales, así como su efecto sobre los cultivos presentes en Xochitecatitla, Tlax.*, Universidad Autónoma de México, México, D.F.
- [Sadiq, 1981] Sadiq M. And Zaidi. I.H., 1981. *Water, Air and Soil Pollution*, 16, 293.
- [Salomons-Förstner, 1980] Salomons W and Förstner U., 1980. *Trace Metals Analysis on Polluted Sediments*. Part 2. Environmental Technology Lett., 1, 506-517.
- [Santillán, 1975] Santillán, 1975. *El comportamiento químico del plomo y cadmio en tres suelos*. Congreso Nacional de la ciencia del suelo. Memoria VI. Tomo II.
- [Sawyer, 1994] Sawyer Clair, McCarty Perry, 1994. *Chemestry for Environmental Enginnering*, third edition, International Student Edition, Stanford University.

- [Schultz, 1987] Schultz, M.F., M.M. Benjamin, and J. F. Ferguson. 1987]. *Adsorption and desorption of metals on ferrihydrite: Reversibility of the reaction and sorption properties of the regenerated solid*. Environ. Sci. Technol. 21:863-869.
- [Schwertmann, 1991] Schwertmann, y Cornell 1991. *Iron oxides, in: Minerals in the laboratory, preparation and characterization* VCH Verlag, Weinheim.
- [Servín, 1999] Servín Salcedo Erika N., 1999, *Obtención de las isotermas de adsorción para los iones Cd (II), Pb (II), Cu (II), Zn (II) Cd (II)-Pb (II) y Cu (II)-Zn (II) en superficies coloidales de Fe y Mn*, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco.
- [Singh, 1979] Singh S. S., 1979. Can. J. Soil Science 59, 119.
- [Singh, 1971] Singh, M., 1971. *Equilibrium adsorption of boron in soils and clays*, Geoderma 5: 209-217.
- [SEMARNAP, 1997] Secretaria de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca, 1997. *Ley General de Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente.-* Unidad de Comunicación de la SEMARNAP.
- [Snoeyink, 1987] Snoeyink Venon L., Jenkins David, 1987. *Química del Agua.-* Noriega Editores, Editorial Limusa.
- [Suzan, 1998] Suzan Montoya Griselda, 1998. *Determinación de la acidez superficial y la capacidad de adsorción de Cd, Cu, Zn y Pb del sedimento de la presa José Antonio Alzate en el Estado de México*. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, Ciencias Básicas e Ingeniería. México, D.F.
- [Swain, 1955] Swain, D. J., 1955. *The trace element content of soils*. Commonwealth Bur, of Soil Sci. Tech. Comm. 48, pag. 157.
- [Tamez, 1992] E. Tamez, E. Santoyo, A. Cuevas, 1992. *La catedral y el sagrario de la ciudad de México, corrección del comportamiento de sus cimentaciones*. Sociedad Mexicana de Mecánica de suelos.
- [Tamhane, 1983] Tamhane R. V., Motiramani D.P. et al, 1983. *Suelo: su química y fertilidad*. Editorial Diana 3ª. Edición.
- [Taylor, 1964] Taylor S.R., 1964. *Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table*, Geochimica et. Cosmochimica Acta, 28, 173-1285.
- [Tessier, 1985] Tessier A., Rapin F. and Carignan R.. 1985. *Trace metals in oxic lake sediments: possible adsorption onto iron oxyhydroxides*. Geochimica et Cosmochimica Acta Vol. 49, pp. 183-194.

- [Tessier, 1982] Tessier A., Campbell, P.G.C., 1982. *Particulate trace metal speciation in stream sediments and relation with grain size; implication for geochemical exploration*, J. Geochem. Explor.; 176, pp 77-107
- [Tessier, 1979] Tessier, A., Campbell, P.G.C., 1979. *Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals*.- Analytical Chemistry, Vol. 51, No. 7.
- [Theng, 1971] Theng, B.K.G. 1971. *Adsorption of molybdate by some crystalline and amorphous soil clays*. N.Z.J. Sci. 14:1040-1056.
- [Villalpando, 1997] Villalpando Gónzales José, marzo 1997. *Algunas técnicas edáficas y su aplicación en la investigación arqueológica*, tesis de maestría, Facultad de Ciencias, DEPMI, Departamento de Biología, UNAM.
- [Villegas, 1978] Villegas Soto, Aguilera-Herrera, 1978. *Método simplificado para la clasificación granulométrica de los minerales del suelo*. Unv. Nal. Autóm., México, Inst. Geología, Revista, vol. 2 núm. 2 (1978), p-188-193.
- [Violante, 1993] Violante, A and Gianfreda L., 1993. *Competitive adsorption of phosphate and oxalate on and desorption of sulfate from an Al(OH)<sub>x</sub>-sulfate complex*. Dipartimento di Scienze Chimico. Agrarie, Università di Napoli "Federico 11, Portici, Italy. 15° Congreso Mundial de las Ciencias del Suelo, México, D.F.
- [Voice, 1983] Voice, T.C. and W.J. Weber, Jr., 1983. *Sorption of hydrophobic compounds by sediments and suspended solid in aquatic systems I: theory and background*" Water Reseach 17, 10, 1433-1441.
- [Yerima, 1993] B.P.K., Yerima and s. Sahlemedhin, 1993. *Influence of soil properties on the total and available, Fe, Mn, Cu, Zn, Cd, Pb, Hg and Co of some Lethiopian Vertisols & Inceptisols*. Addis Ababa, Ethipia. 15° Congreso Mundial de las Ciencias del Suelo, México, D.F.
- [Yerriswamy, 1993] R.M. Yerriswamy, N. Vasuki, 1993. *Sequential Extraction of Iron in Some Calcareous Vertisols of Karnataka, India*. 15° Congreso Mundial de las Ciencias del Suelo, México, D.F.
- [Zachara, 1993] Zachara, J., Cowan C. and Reschs C., 1993. *Metal Cation/Anion adsorption on Calcium Carbonate: Implications to metal ion concentrations in groundwater*. Environmental Science Department. *Metals in Groundwater*. Edited by Herbert E. Allen, E. Michael Perdue, Lewis Publishers.
- [Zachara, 1992] Zachara J., Smith S., 1992. *Cadmium sorption to soil separates containing layer silicates and iron and aluminum oxides*. Soil Sci. Soc. Am. J. 56: 1074-1084.

## **Anexos**

## **Anexo A**

## **Anexo A**

### **A.1 Técnicas**

#### **a.1.1. Técnica de muestreo**

El muestreo de suelos consiste en un procedimiento para llegar a obtener una o varias muestras que sean representativas. Una buena muestra compuesta deberá: contener un volumen semejante de cada una de las submuestras, y ser el resultado de un buen proceso de homogeneización.

El procedimiento de elaboración de la muestra [Aguilar, 1988] se realiza por medio de cuarteos diagonales hasta completar 1 kilogramo de suelo:

- Primero se homogeneiza la muestra
- Se forma un círculo o cuadrado y se divide en cuadrantes
- Se toman dos de ellos opuestos
- Se repite el proceso de la misma manera dos ocasiones más
- Se obtiene aproximadamente un kilogramo de los dos cuadrantes finales

La muestra obtenida será para realizar las diferentes pruebas de suelo.

### a.1.2. Técnica Boyucous (hidrómetro)

#### Procedimiento

1. Se pesaron 50 gramos de la muestra en la balanza granataria (realizándose por duplicado)
2. Se agregaron 100 ml de Calgon y se dejó reposar 5 minutos.
3. Se colocó la muestra en los agitadores por 5 minutos.
4. Se enjuagó el recipiente de agitación y se colocó en una probeta hasta obtener 1000 ml con agua de la llave.
5. Agitándose repetidas veces hasta lograr una mezcla lo más homogénea posible.
6. Se introdujo el hidrómetro, y después de 40 segundos se tomó la primera lectura.
7. Se dejó transcurrir dos horas y se tomó la segunda lectura.
8. A ambas lecturas se les restaron 5 unidades como factor de corrección.
9. Por otra parte en la balanza de humedad se colocó la muestra y a 110 °C se obtuvo la lectura de 6.4 %.

#### Ecuaciones

$$A = \frac{100 - Z}{2}$$

$$\% \text{ Arena} = 100 - \frac{B \times 100}{A}$$

$$\% \text{ Arcilla} = \frac{C \times 100}{A}$$

$$\% \text{ Limo} = 100 - (\% \text{ Arcilla} + \% \text{ Arena} )$$

Donde:

- Z = El porcentaje de humedad
- A = Primera lectura corregida
- B = Segunda lectura corregida

### **a.1.3. Técnica para la separación de la fracción arcilla [Dewis, 1984]**

#### **Aparatos**

- Balanza, para usos generales
- Frascos de reactivo, de 1000 ml, tipo alto con tapones de caucho, marcados a dos niveles, uno cerca del apoyo y otro 8 cm debajo
- Frascos de reactivo, de 2000 ml
- Sacudidor "end-over-end" (véase Nota 2)
- Aparato para traslado de suspensiones o líquido sobrenadante por aspiración o sifonado (véase Nota 4)
- Probetas graduadas, de 10, 25 y 500 ml
- Centrífuga, con tubos de polipropileno de 50 ml
- Frasco lavador, de plástico
- Cápsulas de evaporación, de 100-150 ml
- Baño de agua, para evaporación
- Mortero y pistillo de ágata
- Tamiz, ASTM No 100 (0.15 de diámetro de orificios)

#### **Reactivos**

- Solución de amoníaco, 5 N (véase apéndice 4)
- Ácido acético, 5N (véase apéndice 4)
- Cloruro magnésico, 1N, pH 7,0
- Añadir 102 - 105 g de cloruro magnésico,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , sobre 800 ml de agua y leer el valor del pH. Ajustar a pH 7 con ácido clorhídrico 5 N o suspensión de hidróxido magnésico, si es necesario. Diluir a 1 litro.
- Etanol, de 95 por ciento, neutro (véase nota 3)
- Nitrato de plata, 0.1 N (reactivo cualitativo)

#### **Procedimiento**

Pasar un peso apropiado de suelo (véase Nota 1) a un frasco de reactivo de 1000 ml, marcado como se ha descrito arriba. Añadir aproximadamente 450 ml de agua y 10 ml de solución de amoníaco 5 N, tapar y sacudir durante dos horas, preferiblemente en sacudidor "end-over-end" (véase Nota 2). Quitar el tapón y llenar el frasco con agua hasta la marca cerca del apoyo. Sacudir a mano, aflojar el tapón y dejar que el suelo se sedimente durante 22-25 horas, aproximadamente (véase Nota 3).

En el momento adecuado, quitar la capa superior de suspensión hasta una profundidad de 8 cm, pasarla mediante aspiración suave a un frasco de reactivo de 2000 ml (véase Nota 4).

Añadir 5 ml de solución de amoníaco 5N a la suspensión de suelo residual, sacudir mecánicamente durante una hora, llenar de nuevo hasta el nivel superior igual que antes, sacudir a mano y dejar en reposo durante un segundo período de 22 a 25 horas antes de separar la capa superior. Repetir dos o tres veces para un total de cuatro o cinco períodos de sedimentación, según sea la cantidad de arcilla presente. Parar cuando la capa superior de 8 cm esté sólo ligeramente turbia.

Agregar ácido acético 5 N a la suspensión combinada hasta que el líquido da reacción neutra (ensayar con papel de pH). Añadir luego 20 ml de cloruro magnésico 1N neutro y sacudir bien. Dejar que la arcilla + humus floculada se sedimente y separar por aspiración el líquido claro que sobrenada. Pasar el sólido a tubos de centrifuga de 50 ml, equilibrar los tubos y centrifugar a 2,500 rpm durante unos 15 minutos. Lavar la porción arcilla + humus con etanol neutro mezclando y centrifugando repetidamente, hasta que el líquido sobrenadante esté exento de cloruro (probar con nitrato de plata).

Trasladar con etanol el sólido lavado a una cápsula de evaporación de 100-150 ml y evaporar a sequedad sobre un baño de agua. Finalmente, pasar el sólido a un mortero de ágata y moler para que pase un tamiz de orificios de 0.15 mm.

**Notas:**

- Para que la muestra sea de confianza, se necesitan de 5 a 10 gramos de arcilla, y el peso de suelo tomado depende del porcentaje de arcilla de 1 micrón. En general, éste no se conoce, pero puede estimarse de modo aproximado por la textura o por el porcentaje de saturación o por el porcentaje de arcilla de 2 micrones encontrado según el método 11.3. El peso de humus puede despreciarse.
- Aunque se recomienda un sacudidor "end-over-end", puede emplearse uno de tipo recíproco, si solamente se dispone de éste.
- Los tiempos de sedimentación para arcilla de 1 micrón hasta una profundidad de 8 cm a varias temperaturas ambiente se obtienen multiplicando por cuatro las cifras apropiadas que figuran en el Apéndice 4.B. Dentro de los límites de temperatura ambiente de 20-25°C, los tiempos son, aproximadamente, de 22 a 25 horas. No es necesario fijar con gran exactitud el período de sedimentación, puesto que el peso específico de las partículas de arcilla puede no ser 2.65.
- Conviene un dispositivo de aspiración suave, basado en la circulación de agua de un aspirador (tal como se indica en el Apéndice 9) (véase también Sección 11.3-3. Nota 2).
- El extremo del tubo introducido en la suspensión debe volverse hacia arriba para evitar quitar demasiado material por debajo de 8 cm desde la superficie.

### **a.1.4. Técnica de extracciones secuenciales**

#### **Procedimiento**

Se desarrolló un procedimiento analítico involucrando extracciones secuenciales químicas para la partición de metales traza (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe y Mn) en 5 fracciones: Intercambiable, carbonatos, óxidos de Fe-Mn, materia orgánica y residual. [Tessier, 1979]

#### **Sustancias**

- Agua deionizada
- BaCl<sub>2</sub>
- HNO<sub>3</sub> suprapuro
- Ácido Acético suprapuro
- Acetato de sodio
- Oxalato de amonio
- Ácido oxálico
- Cloramina
- Agua oxigenada 30%
- Acetato de amonio
- Ácido fluorhídrico
- Hidróxido de Sodio

#### **NOTA**

Todos los reactivos con un alto grado de pureza.

#### **Equipo**

##### **Centrífuga**

- Agitadores magnéticos (moscas)
- Agitadores magnéticos (en parrilla)
- Agitador especial
- Estufa
- Báscula analítica
- Homo de microondas marca CEM MDS-81DEspectrofotómetro de absorción atómica de flama marca Varian Spectra-A 20 Plus® de la Universidad Metropolitana Azcapotzalco.
- Baño María
- Refrigerador

#### **Material**

- Puntas plástico
- Bombillas adecuadas para puntas
- Tubos de teflón de 50 ml
- Pipetas de 1 y 10 ml

- Vasos de precipitados 50, 100ml
- Matraces aforados de 100 ml
- Matraces aforados de 50 ml
- Frascos de plástico de 100 ml
- 2 Bandejas de plástico con una capacidad de 30 l
- Agitadores de vidrio
- Plástico adherente delgado
- Ligas
- Parafina

### Lavado de material

El material se lavó en ácido nítrico y en extran. Se prepara un recipiente de ácido nítrico al 5 % con agua, se sumerge el material a fin de que lo cubra por completo, se deja 24 hrs, se enjuaga el material con agua deionizada y se sumerge de la misma manera en el extran al 10% que se preparó con agua deionizada también se dejó 24 hrs y se enjuagó, dejándolo secar en la estufa; una vez seco se tapó con un material adherente plástico, para que no se contaminara.

### Procedimiento experimental

- Se obtuvieron muestras de suelo de las excavaciones de la catedral del México (realizándose por duplicado), a 17.55 m de profundidad, de la lumbrera No. 6. El suelo previamente se cuarteó (ver técnica anexo a.1.1.), y una porción se secó a 50°C en la estufa, se molió en un mortero de porcelana obteniendo un pulverizado fino. Se pesaron dos gramos de suelo colocándose en los tubos de teflón previamente lavados de acuerdo a lo establecido. Se trabajaron muestras por triplicado a fin de obtener resultados representativos, por lo que se procedió a trabajar una metodología de especiación de metales pesados, empleando la metodología de extracciones secuenciales [Tessier, 1979] y de [Forstner, 1980].
- En nuestro caso se inició preparando las soluciones de trabajo para esta fracción, se preparó  $\text{BaCl}_2$ , 1M, pH 7, la cual se agregó 16 ml al suelo previamente colocado en tubos de teflón, se pusieron en agitación durante 2 hrs a temperatura ambiente. Posteriormente se colocaron en un centrifuga a 200 r.p.m., durante 30 minutos; como existía material suspendido, se procedió nuevamente a centrifugar por otros 30 minutos, y se extrajo con las puntas de plástico el extracto, el cual se colocó en un matraz aforado, posteriormente se agregó agua destilada al suelo que quedó centrifugado para realizar el primer lavado, y se realizó el procedimiento, de llevarse a la centrifuga y depositar el extracto en el matraz aforado; posteriormente se realizó un segundo y último lavado con agua deionizada, el extracto resultante se colocó en el matraz y este se aforó, guardándose en el refrigerador para su análisis de adsorción atómica.
- Se preparó una solución de acetato de amonio 1 M a pH 5, la cual se utilizó para la segunda extracción. Se sacaron del refrigerador los tubos con el suelo sedimentado restante, se les agregó 16 ml de acetato de amonio 1 M, se colocaron en el agitador durante 5 horas; posteriormente se realizó el mismo procedimiento de lavado que en la F1.
- En lo que respecta a la F3, se preparó la solución extractante de  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{Cl}$  0.1 M, en  $\text{HNO}_3$  0.01M. Se le agregó a cada tubo 30 ml de solución y se mantuvieron en agitación durante 12 horas, realizando el mismo procedimiento anterior.

- En la F4, se preparó una solución de oxalato de amonio 0.2 M en ácido oxálico 0.2 M, agregando 30 ml de solución a cada tubo, con una agitación de 24 horas, realizando de igual manera el procedimiento subsecuente de lavado.
- La extracción F5, que corresponde a la fase oxidable, se preparó una solución de HNO<sub>3</sub> 0.02M y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30%; la primera vez se agregó al suelo 6 ml de HNO<sub>3</sub> preparado y 10 ml de agua oxigenada, colocándolos en baño María con agitación discontinua; se volvió a agregar 6 ml de agua oxigenada con el calentamiento en baño María para que siguiera la reacción por dos horas más; posteriormente se agregaron 10 ml de Acetato de amonio 3.2 M en HNO<sub>3</sub> al 20% a temperatura ambiente durante 30 minutos con agitación continua. Como la reacción continuó se siguieron agregando los reactivos durante una semana con agitación discontinua, cuando cesó la reacción, se llevó a la centrifuga y se le sustrajo la primera extracción, se realizaron dos lavados y se culminó esta etapa.
- Interpretación: Especies entre la estructura cristalina de estructuras primarias y secundarias de mineral, silicoaluminatos, óxidos de Fe cristalino, etc.

Todos los frascos que contienen el extracto se analizaron posteriormente en el espectrofotómetro de adsorción atómica para los análisis correspondientes.

### **Procedimiento Sintético de la técnica de Extracciones Secuenciales**

**Fracción F1.-** Denominada de cationes intercambiables (adsorbidos débilmente), esta fracción está relacionada con la adsorción de metales con especies o ligandos que constituyen el sedimento como los oxihidróxidos de Fe y Mn y derivados húmicos. En esta fase los compuestos formados están relacionados con cambios en la composición iónica del agua. Los metales existentes a su vez están interrelacionados con los procesos de adsorción-desorción.

Medio extractivo: cloruro de magnesio o acetato de amonio 1M a pH=7.

Interpretación: ácidos húmicos, óxidos hidratados, cationes metálicos débilmente adsorbidos.

**Fracción F2 .-** Denominada ácido-soluble relaciona a los metales asociados principalmente; con carbonatos cuya redisolución es inducida por los cambios del pH del medio.

Medio extractivo: acetato de sodio 1M pH=5 con ácido acético.

Interpretación: Especies asociadas a carbonatos sedimentados.

**Fracción F3.-** Llamada fácilmente reducible [Tessier, 1979]; contiene el mayor porcentaje de metales secuestrados por los nódulos y partículas cementadas. Son termodinámicamente inestables en condiciones anóxicas y bajos potenciales de reducción.

Medio extractivo: cloruro de hidroxilamina 0.1 M ajustando a pH=2 con ácido nítrico 0.01 M.

Interpretación: Especies asociadas a óxidos de Mn hidratados en forma de conexiones nodulares entre partículas o recubrimientos.

**Fracción F4.-** Llamada moderadamente reducible; contiene a los metales interaccionados entre los nódulos o partículas cementadas con oxihidróxidos de Fe, presentando la termodinámica semejante a F3.

Medio extractivo: oxalato de amonio 0.2 M tamponado a pH=3 con ácido oxálico 0.2 M.

Interpretación: Especies asociadas a oxihidróxidos de Fe hidratados en estado amorfo y pobremente cristalinos en conexiones nodulares entre partículas o recubrimientos.

**Fracción F5.-** Denominada oxidable; es aquella en la que los metales pueden enlazarse a las diferentes formas de materia orgánica como: microorganismos vivos, detritus o en partículas de materiales recubiertas, etc. Las propiedades de complejamiento y formación de geles con materia orgánica. Está relacionado con el fenómeno de bioacumulación en ciertos organismos vivos. Bajo condiciones oxidantes la materia orgánica en proceso de degradación conduce a desplazar a los metales solubles.

Medio extractivo; 30% de agua oxigenada ajustada a pH=2 con ácido nítrico a 85°C por 5 horas, seguido por un tratamiento con acetato de amonio ajustado a pH=2 con ácido nítrico.

Interpretación: Especies acomplejadas o peptizadas con materia orgánica natural o asociadas a sulfuros.

**Fracción 6.-** Residual; también denominada fija, es la que puede contener principalmente minerales primarios y secundarios, los cuales pueden retener a los metales en su red cristalina.

Medio extractivo: mezcla de ácido fluorhídrico y nítrico (1:2), posterior digestión por microondas.

### **a.1.5 Técnica de digestión de muestras por microondas**

La energía de los microondas es una radiación ionizante que causa movimiento molecular por migración de iones y rotación de dipolos ocasionando cambios en la estructura molecular. La frecuencia de las microondas empleadas en los equipos como por ejemplo los MSD es de alrededor de 2450 MHz y tiene una longitud de onda de 12.5 cm.

Las muestras, como el suelo, sedimento, agua con alto contenido de detergente, etc., se pueden digerir por medio de microondas, con la ventaja de una reducción de tiempo de ataque y en la que no hay riesgo de la pérdida del analito (muestra representativa a digerir).

Es importante para la eficiencia reproductibilidad y seguridad de los análisis posteriores a la destrucción y preparación de las muestras, emplear vasijas cerradas y el control de los parámetros de trabajo como presión y temperatura en el calentamiento por microondas en las digestiones ácidas.

#### **Metodología**

- Se utilizó un horno de microondas CEM, MDS-81D.
- Se tomaron 1.6 gr de sedimento de cada muestra y se dividieron en cuatro vasijas de digestión. La toma de muestra se realizó mediante la técnica de cuarteo.
- A cada vasija se le agregaron, con pipeta volumétrica, 10 ml de HNO<sub>3</sub> al 70% y 5 ml de H<sub>2</sub>O deionizada.
- Se cerraron las vasijas de digestión y se colocaron en el tomamesa del digestor de microondas. El vaso comando se conectó a un controlador de presión.
- El controlador de presión se programó con la presión máxima deseada.
- Se activó el digestor de microondas, previamente programado, según la secuencia A.
- Una vez terminado el programa A, se agregaron a cada vasija 10 ml de HNO<sub>3</sub> al 70% y 5 ml de H<sub>2</sub>O deionizada. Se cambiaron las membranas de ruptura en la tapa de protección de las vasijas, con el objeto de evitar una posible explosión.
- Se colocaron las vasijas nuevamente en el digestor y se activó el programa A en dos ocasiones consecutivas, seguidas por el programa B.
- Posteriormente, se agregaron 3 ml de HF Suprapur al 48% a cada vasija y se cambiaron las membranas de ruptura de las vasijas. Se activó el programa C seguido por el programa D.
- Digeridas las muestras, se viertió el contenido de las vasijas en dos recipientes de teflón para colocarlas en baño María.
- Finalmente, las muestras líquidas se filtraron para ser aforadas a 50

### **a.1.6 Espectroscopia de absorción atómica**

La absorción atómica es una técnica para medir metales específicos en sistemas tanto acuosos como no acuosos, empleándose ésta en problemas analíticos del suelo para determinar elementos como Cd, Fe, Ca, Pb, etc., ajustándose en forma única al análisis de soluciones acuosas en virtud de la sensibilidad disponible de la gran diversidad de cationes y constituyentes metálicos que puede registrar.

La operación del instrumento es simple y rápida. Pueden determinarse alrededor de 68 elementos distintos con niveles de concentración por abajo de 1 mg/l. Los resultados son precisos dentro del 5% de los valores verdaderos. La técnica está relativamente libre de interferencias en comparación con los procedimientos químicos por la vía húmeda y es mucho más rápida.

Los electrodos de iones selectivos funcionan como los electrodos de pH, dependiendo del potencial que se genera a través de una membrana delgada por la diferencia de concentraciones del ion que se va a medir a cada lado de la capa delgada conductora iónicamente. La concentración dentro del electrodo está fija, y el potencial depende de la concentración de iones en la muestra. [Kemmer, 1995]

El funcionamiento básico de la absorción atómica puede ser expresado por tres principios:

- a) Todos los átomos pueden absorber un haz de luz.
- b) La longitud de onda en la cual la luz absorbida es específica para cada elemento químico.
- c) La cantidad de luz absorbida es proporcional a la concentración de átomos absorbentes.

Un espectrofotómetro de Absorción Atómica consta de una fuente de luz que emite el espectro línea de un elemento (lámpara de cátodo hueco) y un sistema para atomizar la muestra (normalmente una flama), un medio para aislar una línea de resonancia a una longitud de onda determinada (monocromador), así como de un detector fotoeléctrico con equipo de amplificación y medición electrónica.

#### **Método**

- Se utilizó un Espectrofotómetro de Absorción Atómica de Flama Varian Spectra® A-20 Plus.
- Se seleccionó e instaló la lámpara de cátodo hueco del metal que se deseaba analizar.
- Se encendió el aparato y se introdujo el software de desarrollo de programas.
- Se seleccionó el programa del metal a analizar y se ajustaron los parámetros que indicaba el programa desarrollándose, tales como longitud de onda, abertura de ventana y amperaje de la lámpara.
- Se dejó calentar el aparato de 10 a 20 minutos con el objeto que la fuente de energía se estabilice.
- Se optimizó la longitud de onda hasta obtener la energía mínima en la lámpara del fotomultiplicador.

- Se instaló el quemador adecuado al metal a analizarse, ya sea el quemador para aire-acetileno, o bien, acetileno-óxido nítrico.
- Se encendió la compresora de aire y se ajustó la presión y el flujo.
- Se abrió la válvula del cilindro de acetileno, ajustando la presión de salida. En el caso de necesitarse el óxido nítrico, se abrió la válvula del cilindro y se ajustó la presión de salida.
- Se encendió la flama.
- Se atomizó agua acidificada con 15 cm<sup>3</sup> de ácido nítrico por cada 100 ml de agua deionizada, y se verificó la velocidad de aspiración por minuto.
- Se atomizó una solución estándar de concentración conocida para ajustar el quemador en sentido vertical, horizontal y transversal, hasta obtener la absorbancia óptima correspondiente.
- Se ajustó a cero el equipo con un blanco de agua deionizada,
- Se corrieron los estándares necesarios para obtener una curva de calibración.
- Cuando se obtuvo la curva de calibración, se atomizan las muestras, atomizando agua deionizada entre las muestras para evitar contaminación de la flama y lecturas erróneas.
- Al finalizar el análisis, se atomiza ácido nítrico al 10% durante 5 minutos, extrán<sup>®</sup> al 100 % durante 5 minutos y finalmente agua deionizada durante 5 minutos.
- Se extingue la flama y se hizo pasar aire a través del quemador durante un minuto.
- Se sacó el disquete del equipo y se apaga. Las válvulas de los cilindros se cerraron y se desconectó la compresora de aire.

### **a.1.7. Metodología del tamizado**

- El suelo se colocó en recipientes para ser secado al aire libre o en estufa, controlando la temperatura a 50°C; es importante vigilar que la temperatura no exceda los 50°C debido a que pueden volatilizarse algunos metales como el Hg y el Cd.
- Se arma el conjunto de tamices; en particular se utilizaron tamices U.S.Tyler de malla 60, 100, 250, 325.
- El análisis granulométrico se llevó a cabo en las fracciones retenidas en 100, 250 y en la fracción pasada por malla 325.

### **a.1.8. Análisis por rayos X**

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas que cubren un rango de longitudes de onda de pocos cientos a decenas de nanómetros. Un espectro de emisión de rayos X consta de líneas características acompañadas de una banda de radiación llamada rayos X continuos, causada por la desaceleración de la corriente de electrones.

El origen de esas líneas características es el siguiente; cuando la energía de un electrón incidente es más grande que la energía de enlace, el electrón es lanzado hacia fuera, se dice que el átomo está excitado. El mecanismo por el que la energía liberarla es la emisión característica de un fotón de rayos X. En el caso de la ionización de la capa K, donde es llenada con electrones de la capa L, el rayo X reemitido, es llamado fotón Ka. De una forma similar, las líneas K $\beta$  pueden ser generadas por la transición de los niveles, M a los niveles K, y los espectros de L y M son formados por la transición dentro de esos niveles.

#### **a.1.8.1 Espectrometría de fluorescencia de rayos X**

Esta técnica presenta múltiples ventajas a resaltar, es multielemental, logrando gran precisión en el análisis, tanto de elementos no metálicos pesados, como el P, S, Cl, Br e I, como de elementos traza, la muestra requiere de una mínima preparación, éstas ventajas le confieren a la técnica cierta rapidez en el análisis de muestras, principalmente sólidas y de algunos líquidos no volátiles. La fluorescencia de rayos X, en general es una herramienta de análisis cualitativo, sin embargo, mediante el tratamiento matemático y estadístico adecuado del espectro de re-emisión de rayos X de los elementos de la muestra, es posible obtener datos semicuantitativos e inclusive cuantitativos, utilizando calibraciones intensas o externas con patrones estándares.

En un experimento de fluorescencia de rayos X, se utiliza la radiación, proveniente de un tubo coloidal o de una fuente radiactiva, para excitar los átomos de un espécimen y provocar la fluorescencia secundaria, es decir, los elementos de una muestra se excitan por absorción del haz primario y emiten sus propios rayos X de fluorescencia característicos, los cuales son captados y analizados por un espectrómetro de rayos X.

#### **Método**

- Se pesan 2 gr de sedimento muestra en contenedores para FR-X rotulándose por el frente del contenedor.

- El contenedor se coloca en el portamuestras del equipo, haciéndose coincidir el frente del contenedor con el frente del equipo; a esta posición se le denomina M1.
- Se ajusta el canal ha utilizarse y el tiempo vivo de conteo.
- Se inicia el conteo, el cual tiene una duración de 1000 segundos.
- Completado el conteo, se transmite el espectro generado hacia un computador, el espectro se recibe a través del software denominado AXIL.
- El contenedor se gira 120° y se inicia un nuevo conteo. A esta posición se le llama M2. al término del conteo, se transmite el espectro generado.
- Se gira nuevamente el contenedor 120° y se repite el proceso para esta posición a la que se le denomina M3.
- En el software AXIL, en su opción Análisis de Espectro, se seleccionan los elementos encontrados en la muestra y se procede a 'integrar el área bajo la curva del espectro.
- Se corrigen las intensidades de cada elemento con el compton del espectro, haciendo la relación Intensidad/Compton. En este punto se logra el análisis cualitativo de la muestra.
- Como era necesario determinar cuantitativamente la concentración de los elementos presentes en las muestras, se utilizaron patrones externos certificados, de los cuales se conoce sus espectros, sus intensidades corregidas y la correspondiente concentración de sus elementos.
- Se accesan las intensidades y concentraciones de los patrones a un software llamado SAX.
- Se accesan las intensidades corregidas de cada muestra y cada posición.
- El software reporta la concentración de cada elemento presente en la muestra por posición.
- Los resultados se analizan estadísticamente, también en el software SAX, con un nivel de confianza del 95%.

#### **a.1.8.2 Difracción de rayos X**

El análisis por difracción de R-X se realizó mediante el método de polvos.

Al hacer incidir sobre un cristal un rayo X de cierta intensidad, el cristal lo difractará con un ángulo  $\theta$ , el cual es igual al ángulo de incidencia  $\theta$ , así según W.L. Bragg,  $n\lambda = 2d \text{sen}\theta$ , donde "n" es un número entero y "λ", es la longitud de onda del rayo X.

Un difractómetro incluye una fuente de alto voltaje, un tubo de rayos X, colimadores, un portamuestra, un detector de rayos X y un lector electrónico de salida. La corriente incide sobre la muestra con un ángulo  $\theta$  conocido, éste es difractado y detectado por un contador posicionado en un ángulo  $2\theta$  con respecto a la corriente primaria.

La señal del detector se encuentra como pulsos de voltaje de cada fotón capturado. Los pulsos son amplificados y pasados a un canal analizador, donde la discriminación del voltaje es utilizada para reducir el ruido y eliminar pulsos de orden superior. Cada pulso aceptable es entonces convertido a tamaño estándar y es dibujado como un pulso continuo y mostrado como una relación del ángulo  $\theta$  y la intensidad.

### **a.1.9 Metodología del lavado de suelo**

Con la finalidad de eliminar la mayor cantidad de arcillas se recurrió al lavado de suelo, que es una técnica que consistió en el uso de agua destilada a temperatura ambiente seguida de un procedimiento físico como la sedimentación; el procedimiento constó de 23 lavados de 1.5 litros, cada uno. Finalmente se seco a temperatura ambiente y el tamaño de partícula pasaba la malla 10 sin ningún problema, ya que se percibía una textura arenosa, que no se adhería entre sí.

En el procedimiento de lavado del suelo, se separó la tierra fina (limo, arcilla y material orgánico fino) de la tierra gruesa (arena, grava y material orgánico grueso) [EPA, 1996].

Las pérdidas por lavado son proporcionales a las cantidades de agua que pasan a través del suelo; sin embargo, sin considerar el uso de la tierra, la proporción relativa de la pérdida de nutrientes del suelo por efecto del lavado está en el siguiente orden: Ca>Mg>S>K>N>P [Ortiz, 1980]. Este tipo de técnicas llamadas de lavado de suelo, se han usado en Nueva Jersey para retirar metales pesados de tierra que se encontraba contaminada en una antigua instalación de transformación de desechos industriales [EPA, 1996].

- Se selecciona por técnica de cuarteo, una porción del suelo.
- Se vierte sobre el suelo agua deionizada a temperatura ambiente en una proporción 1 a 1500, es decir, por cada gramo de sedimento 1500 ml de agua deionizada, puesto que al agregársele el agua se produce su dispersión, seguida por su sedimentación y compactación.
- El proceso de lavado consistió en 23 lavados con agua deionizada a 22°C cada uno del mismo volumen de agua.
- El agua debe verterse lenta y cuidadosamente aunque de forma continua
- Se seca el suelo a temperatura ambiente.
- Ya seco el suelo, se almacenó en un recipiente debidamente rotulado.

### **a.1.10 Efecto de la variación del pH**

#### **Determinación de pH (método potenciométrico)**

El *Potenciómetro* marca Coming®, modelo 10, se utilizó para medir el pH durante la experimentación y particularmente en las pruebas de adsorción, antes y después de los periodos de agitación. El equipo se muestra en la figura siguiente:

Se empleo el potenciómetro antes mencionado, haciendo una suspensión de suelo en agua destilada. Las suspensiones del suelo son 1:2.5, 1:5 y 1:10, siendo la más común la primera.

- Se pesan 5 gr. de suelo en un vaso de 100 ml y se adiciona 50 ml de agua
- Se agita la mezcla con un agitador magnético dejando reposar durante 15 min.
- Se colocan los electrodos y se agitó nuevamente, tomando la lectura inmediatamente.

Los resultados se expresan con una cifra decimal indicando la relación a que correspondió.

## B) Pruebas de precipitación

Modificando el pH se realizaron pruebas de precipitación con cloruro de cadmio ( $\text{CdCl}_2$ ), siendo el procedimiento [Martínez, 1996] que sigue:

- En frascos de precipitados se ponen 40 ml de solución de  $\text{CdCl}_2$  de concentración inicial conocida (436.7 mg/l).
- A los diversos frascos con  $\text{CdCl}_2$  se les adicionan cantidades fijas de solución de NaOH 1N en diferentes cantidades para cada muestra, llevando las muestras a pH's básico.
- Se hizo lo mismo pero con HCl 1N para conseguir pH's ácidos.
- Se dejan reposar las muestras por un espacio de 24 hrs., a temperatura ambiente.
- Se procede a filtrar con papel Whatman del No. 2.
- Al sobrenadante de las diferentes pruebas se les mide el pH.
- Finalmente se acidifican con  $\text{HNO}_3$  conservándose en refrigeración para su análisis posterior de concentración de cadmio en el espectrofotómetro de absorción atómica.

## C) Pruebas de amortiguamiento

Se realizaron para cada uno de los materiales, observando en que punto empezaba a cambiar el pH a una modalidad básica o ácida, además del efecto de precipitación. Esto se realizó de la siguiente manera:

- Se agregan 20 ml de solución de  $\text{CdCl}_2$  por gramo de material.
- Se van adicionando paulatinamente cantidades conocidas de HCl 1N midiendo simultáneamente el pH que corresponde a la cantidad adicionada de ácido.
- De la misma manera se realiza el procedimiento para pH básico en donde la adición del modificador de pH se realiza con NaOH 1N.

### a.1.11 Método para realizar Isotermas de adsorción

En todas las pruebas de adsorción fue necesario el uso del agitador recíprocante, Eberbach Corporation, siendo muy útil para mantener una agitación lenta y constante por un lapso de 24 hrs.

Para el análisis de cadmio después de las pruebas de adsorción se utilizó el *Espectrofotómetro de absorción atómica* marca Perkin Elmer®, modelo 1100 B del Instituto de Ingeniería de la UNAM.

- El método consistió en colocar muestras por duplicado de suelo o de los diferentes materiales en botellas pequeñas de 50 ml.
- Se adicionan 20 ml de cloruro de cadmio por gramo de muestra en concentraciones diferentes de 100, 200, 300, 400 y 500 mg/l de  $\text{CdCl}_2$ .

- Las botellas se colocaron en el agitador durante 24 horas a temperatura constante.
- Posteriormente se filtraron las muestras con papel Whatman del no. 4
- Al sobrenadante se le agregó HNO<sub>3</sub> concentrado para ser preservado y se refrigeró.
- Se tomó el sobrenadante para analizar el cadmio que permanecía en la solución en el equipo de adsorción atómica.
- Con respecto a la diferencia en la concentración original se obtuvieron las gráficas para obtener la isoterma lineal o no lineal según correspondió el caso [Curtis, 1986].

### **a.1.12 Prueba de adsorción a diferentes pH**

El procedimiento se realiza de forma similar al apartado a.1.9. (A), con la diferencia de que en este caso se agregó una cantidad específica de muestra: suelo, suelo lavado, hematita, magnetita, cascarón de huevo o carbonato de calcio.

El procedimiento estriba en lo siguiente:

- Se pesó 1 gr. de cada material y se depositó en recipientes de polietileno.
- Se agregó la cantidad de 20 ml de solución de CdCl<sub>2</sub> de 437.6mg/l , por gramo de material.
- Subsecuentemente se agrega una cantidad conocida de NaOH o HCl (de acuerdo a los resultados del apartado a.1.9. (B)), para conseguir el pH esperado.
- Finalmente se dejaron reposar las muestras durante 24 horas.
- Las muestras se filtraron en papel Whatman no. 2.
- Se midió el pH final.
- Se preservaron las muestras acidificando con HNO<sub>3</sub> y en refrigeración.
- Se analizaron cadmio en el espectrofotómetro de absorción atómica para su cuantificación.

### a.1.13 Procedimiento para la preparación de muestras del diseño experimental

1. Se pesó 1g de suelo, cascarón y hematita por separado y se colocaron en frascos de polietileno con 20 ml de CdCl<sub>2</sub>.
2. Se realizaron acondicionantes en diferentes proporciones de acuerdo a las tablas que siguen:

De acuerdo a las características propias del suelo analizadas en el estudio de fluorescencia de rayos X, se obtuvieron las proporciones de 1% de hierro y 4% de calcio. El cascarón contiene 21% de Ca y la hematita 94% de hierro.

Con base en lo anterior se prepararon muestras de suelo con la adición de acondicionantes: hematita, cascarón o ambas.

- a) Para los acondicionantes con cascarón de huevo fue de acuerdo a la siguiente tabla:

Proporción	Cantidad de cascarón (g)	Cantidad de calcio (g)	Acondicionante (suelo + cascaron) (g)
Sencilla	0.19	0.04	1.19
Doble	0.38	0.08	1.38
Triple	0.57	0.12	1.57

Dado que para un gramo de suelo se utilizan 20 ml de CdCl<sub>2</sub> se realizaron los siguientes cálculos para la cantidad total de acondicionante que se utilizó:

Proporción	Acondicionante (suelo + cascaron) (g)	Cloruro de cadmio (ml)
Sencilla	1.19	23.8
Doble	1.38	27.6
Triple	1.57	31.4

- b) Para el acondicionante con hematita fue de acuerdo a la siguiente tabla:

Proporción	Cantidad de hematita (g)	Cantidad de hierro (g)	Acondicionante (suelo + hematita) (g)
Sencilla	0.01060	0.0106	1.0106
Doble	0.02127	0.0212	1.0212
Triple	0.03200	0.0320	1.0320

Dado que para un gramo de suelo se utilizan 20 ml de  $\text{CdCl}_2$ , se calculo la cantidad total de para el acondicionante:

Proporción	Acondicionante (suelo + hematita) (g)	Cloruro de cadmio (ml)
Sencilla	1.0106	20.2
Doble	1.0212	20.4
Triple	1.0320	20.6

c) Para el acondicionante con hematita y cascarón fue de acuerdo a la siguiente tabla:

La preparación de los acondicionantes mezclados radica en adicionar la siguiente cantidad de cascarón y hematita al suelo, en cantidad y volumen:

Proporción	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
Cascarón (g)	Sencillo: 0.1900	Doble: 0.3800	Sencillo: 0.1900
Hematita (g)	Sencillo: 0.0106	Sencillo: 0.0106	Doble: 0.0212
Suelo (g)	1	1	1
Acondicionante (g)	1.2006	1.3906	1.2112
Cantidad de $\text{CdCl}_2$ (ml)	24	27.8	24.2

- Una vez pesados todos los acondicionantes, se adicionaron las cantidades de cloruro de cadmio calculado.
- Para el ajuste de pH, éste se realizó con NaOH 1N y HCl 1N basándose en los resultados de las pruebas del apartado a.1.12.
- El paso siguiente fue similar al tratado para las isotermas de adsorción del apartado a.1.11, en donde se realizaron los pasos de agitación recíprocante durante 24 horas, filtración y análisis por absorción atómica de las muestras

### a.1.14 Análisis de varianza

Debido a las necesidades del experimento para el análisis de varianza, se eligió un modelo denominado "Factorial", el cual incluye a dos factores.

El modelo matemático estadístico lineal para este diseño es [Montgomery, 1991]:

$$y_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + (\tau\beta)_{ij} + \varepsilon_{ijk}$$

Donde:

$y_{ijk}$  = Es la k repetición al pH j, del tipo suelo + acondicionante i

$\mu$  = Es el promedio de las medias

$\tau_i$  = Es el efecto del tipo de suelo + acondicionante

$\beta_j$  = Es el efecto del pH

$(\tau\beta)_{ij}$  = Es la interacción del tipo de suelo + acondicionante y del pH

$\varepsilon_{ijk}$  = Es el error aleatorio de la réplica k, en pH j, por el tipo de combinación.

Para el factor A,

*Hipótesis nula:*

$$H_0 : x_1 = x_2 = x_3 = x_4$$

Los resultados de adsorción son iguales al modificar la proporción de acondicionante en el suelo

*Hipótesis alternativa:*

$$H_a : x_1 \neq x_2 \neq x_3 \neq x_4$$

Los resultados de adsorción son diferentes al modificar la proporción de acondicionante en el suelo

Para el factor B,

*Hipótesis nula:*

$$H_0 : x_1 = x_2 = x_3 = x_4$$

Los resultados de adsorción son iguales al variar el pH.

*Hipótesis alternativa:*

$$H_a : x_1 \neq x_2 \neq x_3 \neq x_4$$

Los resultados de adsorción son diferentes al variar el pH

**Las ecuaciones para determinar el análisis de varianza son los siguientes:**

$y_{ijk}$  = Son las réplicas de las concentraciones

La suma de cuadrados del factor suelo y/o acondicionante ( $SS_A$ ) se obtiene como sigue:

$$SS_A = \sum_{i=1}^a \frac{Y^2_{i..}}{bn} - c$$

Siendo  $c$ , el factor de corrección denotado por

$$c = \frac{y^2_{...}}{abn}$$

Para el factor pH, la suma de cuadrados se calcula como sigue:

$$SS_B = \sum_{j=1}^b \frac{y^2_{.j.}}{an} - c$$

La suma de cuadrados de los subtotaes es:

$$SS_{sub} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \frac{Y_{ij.}}{n} - c$$

Por lo tanto la suma de cuadrados de la interacción A y B, es:

$$SS_{AB} = SS_{sub} - SS_A - SS_B$$

Y finalmente la suma de cuadrados totales, que es equivalente a decir, la suma total de cuadrados de las desviaciones, esta dada por:

$$SS_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n y^2_{ijk} - c$$

El análisis de varianza puede entenderse mejor en el formato siguiente:

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados Medios	F	F(tablas) o valor crítico
Factor A	$SS_A$	$a-1$	$MS_A$	$MS_A/MS_E$	$F_{\alpha, a-1, ab(n-1)}$
Factor B	$SS_B$	$b-1$	$MS_B$	$MS_B/MS_E$	$F_{\alpha, b-1, ab(n-1)}$
Interacción AB	$SS_{AB}$	$(a-1)(b-1)$	$MS_{AB}$	$MS_{AB}/MS_E$	$F_{\alpha, (a-1)(b-1), ab(n-1)}$
Error	$SS_E$	$ab(n-1)$	$MS_E$		
Total	$SS_T$	$abn-1$			

Una vez planteado lo anterior se procedió a concluir el análisis de varianza con las siguientes decisiones:

Si  $F >$  que el valor crítico, la prueba resulta significativa y por lo tanto, se rechaza la hipótesis nula  $H_0$ , debiéndose creer que existen diferencias entre los tratamientos evaluados.

Si  $F <$  que el valor crítico, la prueba no resulta significativa por lo que se acepta la hipótesis nula y debe creerse que los tratamientos son equivalentes.

## **Anexo B**

## Anexo B

### b.1. Propiedades de los diferentes materiales

#### b.1.1. Carbonato de Calcio

Substancia grado reactivo Marca Baker

Ensayo CaCO <sub>3</sub>	99%
Insoluble en HCl	0.010 %
Hidróxido de amonio precipitado	0.010 %
Alcalinidad	P.P.A.C.S.
Cloruro (Cl)	0.001
Fluoruro (F)	0.0015 %
Substancias oxidantes (como NO <sub>3</sub> )	0.005 %
Sulfato (SO <sub>4</sub> )	0.010 %
Amonio (NH <sub>4</sub> )	0.003 %
Bario (Ba)	0.005 %
Metales pesados (como Pb)	0.001 %
Hierro (Fe)	0.002 %
Manganeso (Mn)	0.020 %
Potasio (K)	0.010 %
Sodio (Na)	0.10 %
Estroncio (Sr)	0.10 %

Aragonita (CaCO<sub>3</sub>), Color: incoloro, blanco; cristales: sistema rómbico; crucero: tres direcciones; dureza: 3.5-4.0; peso específico: 2.9-3.0; efervescencia al HCl.

#### b.1.2. Hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

En las cavidades y grietas de los cráteres de los volcanes existen minerales con distinta composición química. En las zonas sujetas a mayores temperaturas se cristalizan los minerales: hematita, espinella, tridimita, cuarzo, etc.

Color: rojizo, café, gris metálico a negro; raya: rojo oscuro, a café rojizo; cristales: sistema trigonal; dureza: 5-6; peso específico: 4.9-5.3. [Aguilera, 1989]

#### b.1.3. Magnetita (FeO.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Color: negro, amarillo; raya: negro; cristales: sistema cúbico; brillo: semimetálico; dureza: 5.5 - 6.0; peso específico: 4.9-5.2. [Aguilera, 1989]

## **Анехо С**

## Anexo C

### c.1. Factores Químicos o Físicos del suelo y de los diferentes materiales

Solubilidad de algunos compuestos inorgánicos en agua a 20° C

Catión	Compuesto (fase sólida entre paréntesis)	Solubilidad, % en peso
Ca <sup>+2</sup>	CaCl <sub>2</sub> (.6H <sub>2</sub> O)	42.7
	Ca(OH) <sub>2</sub>	0.17
	CaCO <sub>3</sub>	NI
Fe <sup>+2</sup>	FeCl <sub>2</sub> (4H <sub>2</sub> O)	40.8
	Fe(OH) <sub>2</sub>	Cero
Fe <sup>+3</sup>	FeCl <sub>3</sub>	47.9
	Fe(OH) <sub>3</sub>	Cero

Referencia: [Kemmer, 1995]

Nota:NI= No se identificó

### c.2. Factores que influyen en la capacidad de intercambio de cationes

El poder de intercambio entre cationes depende principalmente de los siguientes factores:

- 1. Naturaleza del ión.-** Los cationes de la misma valencia tienen un poder de sustitución que depende directamente de su tamaño. Algunos investigadores indican que el poder de sustitución influye en la hidratación del ión, por lo que los cationes de igual valencia son retenidos con mayor fuerza cuando menor es su hidratación.
- 2. Concentración.-** A mayor concentración de un catión mayor es su poder de sustitución. Tal fenómeno es más bien de naturaleza compleja. También la concentración tiene poco efecto en el intercambio cuando actúan pares de cationes de la misma valencia (Ca-Ba), pero lo contrario es evidente cuando la valencia y poder de sustitución son diferentes (Na-Ca).
- 3. Naturaleza del anión.-** Para un mismo catión, la capacidad de intercambio depende del anión acompañante. Por ejemplo la cantidad de Na reemplazada en el complejo coloidal cuando se emplea CaSO<sub>4</sub> es distinta a cuando se utiliza Ca(OH)<sub>2</sub>.
- 4. Posiciones iónicas.-** La liberación de un ión depende de la naturaleza de los otros iones adsorbidos y del porcentaje de posiciones ocupadas por los cationes. Se ha comprobado que a medida que disminuye el Ca intercambiable, el que permanece adsorbido en la arcilla se hace más difícil de sustituir; ocurre lo contrario con el Na, mientras que el Mg y K ocupan un lugar intermedio.
- 5. Calor.-** El calor reduce la capacidad de intercambio pero sus efectos son mucho más complejos, ya que también disminuye el poder de sustitución de cada catión en relación con el que a de reemplazar.
- 6. Naturaleza del mineral.-** El amonio es menormente retenido por la kaolinita que por la montmorillonita. La kaolinita cede más Ca que la illita y ésta mayor cantidad que la montmorillonita. La liberación del Ca es tanto mayor cuando más grande es el porcentaje de saturación con Ca.

## **Анехо D**

## Anexo D

### d.1 El cadmio

#### d.1.1 Propiedades

Aún cuando se puede depositar cadmio en baños ácidos, como de sulfato o fluoborato, esos depósitos resultan ser ásperos y cristalinos a menos que se usen agentes aditivos muy efectivos, los baños ácidos tienen muy poca potencia de depósito; por lo tanto, el galvanizado de cadmio generalmente se hace en baños al cianuro.

El principal propósito del galvanizado de cadmio es el de proporcionar una capa protectora de corrosión sobre varios metales bases, especialmente hierro y acero.

El precio relativamente alto del cadmio restringe su uso a capas delgadas sobre partes que son usadas en protección de puertas interiores y exteriores de una casa habitación, sin embargo, tiene uso común en partes exteriores de aeroplanos, barcos y tanques militares.

Las capas delgadas de plata son absorbidas por el cadmio, provocando que la superficie se tome gris; en la industria eléctrica se emplea el depósito de cadmio sobre acero y otros metales porque es fácil de soldar y tiene una baja resistencia al contacto.

Aunque la metodología y las fórmulas empleadas para la preparación de soluciones de cianuro de cadmio fueron publicadas en el año de 1819, el galvanizado mediante el empleo de cadmio no fue usado sino hasta el año de 1915, casi 100 años después.

#### d.1.2 Selección de baños

##### Baño al cianuro de cadmio

Los baños comerciales de cadmio consisten principalmente de cadmicianuro de sodio, cianuro de sodio e hidróxido de sodio, a estos, en algunas ocasiones se le adicionan agentes orgánicos e inorgánicos y abrillantadores, disolviendo óxido de cadmio en solución de cianuro de sodio; un baño con un contenido de hidróxido de sodio equivalente al contenido de cadmio, resulta que por cada gramo por litro de cadmio existe aproximadamente 0.71 g / l de hidróxido de sodio.

Este baño puede ser operado sobre una base de cadmio metálico y el cianuro libre o total es determinado en su concentración por análisis, pero la determinación del cianuro libre tiende a dar resultados más altos, por lo que el método del cianuro total es más confiable.

Las siguientes concentraciones cubren los baños galvánicos típicos de cadmio que se usan en la actualidad:

Constituyente	Depósito Inmóvil g / l	Depósito de Barril g / l
Cadmio Metálico	20 - 30	15 - 20
NACN	75 - 90	90 - 100
Agentes de Adición	0.1 - 15	0.1 - 15

La elección de la concentración del cadmio depende del valor relativo de la inversión en el tanque, solución y espacio de piso, los cuales disminuyen con el aumento del contenido del metal.

Ordinariamente, las soluciones galvánicas de barril son operadas con un contenido de metal más bajo debido a la agitación que se emplea.

El contenido de cianuro de sodio abastece conductividad y mejora la corrosión del ánodo. Por esta razón, frecuentemente se mantiene un contenido de cianuro de sodio libre constante en 60 y 75 g / l en tanques inmóviles y de barril, respectivamente.

En algunos baños, la apariencia del depósito depende de la relación entre el contenido de cianuro de sodio total y el contenido de cadmio metálico ( $R = 3.75 \pm 0.4$ ).

Dingley y Bednar, establecen que los baños de cadmio son más estables y proporcionan una mayor eficiencia si la relación  $\text{NaCN} / \text{Cd}$  es de 2.8 y  $\text{NCN}^- \rightleftharpoons \text{NOH}^-$ .

### **d.1.3 Condiciones de Operación**

#### **Densidad de corriente**

El rango de la densidad de corriente del cátodo de los baños al cianuro de cadmio varía ampliamente con la composición del baño, temperatura y agitación.

Para condiciones comerciales el rango de densidad de corriente se encuentra entre 0.5 y 5 A /  $\text{dm}^2$ .

La densidad de corriente efectiva para soluciones que contienen 20 g / l de cadmio es de 1.5 a 2 A /  $\text{dm}^2$  y para baños con 40 g / l de cadmio es de 3 a 4 A /  $\text{dm}^2$ . La densidad de corriente del ánodo para condiciones comerciales no deberá ser arriba de 2 A /  $\text{dm}^2$  para tener una corriente efectiva del ánodo y mantener la composición de la solución.

#### **Temperatura**

En general, la temperatura del baño se debe mantener en el rango de 20 a 30°C para obtener mejores resultados.

#### **Eficiencia de corriente**

La eficiencia de corriente varía con la composición del baño y se encuentra entre 85 y 98°, sin embargo, puede aumentar cuando se incrementa el contenido del metal, la temperatura y la agitación.

Por otra parte, el aumento de la concentración del cianuro y del abrillantador disminuye la eficiencia, mientras que el aumento del contenido de hidróxido de sodio aumenta ligeramente la eficiencia.

La eficiencia de corriente del ánodo es generalmente de 100 % a menos que el ánodo se polarice como resultado de una alta o baja concentración de cianuro de sodio.

## **Anodos**

En la industria de la galvanoplastia de soluciones al cianuro de cadmio se usan ánodos solubles de cadmio y ánodos insolubles de acero. Los ánodos de cadmio deberán estar casi libres de impurezas. Una especificación para ánodos requiere un mínimo de 99.9 % de cadmio, con no más de 0.05 % de plata, más plomo, estaño o 0.005 % de arsénico, antimonio, talio.

### **Usos y producción del cadmio ( cd )**

Peso Molecular Promedio	112.4
Gravedad Específica	8.64
Punto de Fusión	320.9°C
Punto de Ebullición	765°C

El cadmio es un metal maleable, dúctil y se funde a 321°C.

Generalmente trabaja con valencia +2, con química muy similar a la del Cinc, tiene forma hexagonal cristalina.

De los muchos componentes del cadmio, algunos son muy solubles en agua como el acetato, el cloruro y el sulfato; el óxido y sulfuro de cadmio son casi insolubles.

Existen algunos compuestos organo-metálicos sintéticos de cadmio, pero éstos no han sido encontrados en el ambiente debido a que se descomponen rápidamente.

## **Ocurrencia**

El cadmio se encuentra junto con el Cinc en la naturaleza. La producción mundial de cadmio ha aumentado considerablemente durante este siglo, en los 70's la producción mundial de cadmio fue de alrededor de 15,000 toneladas por año.

## **Producción**

El cadmio se obtiene como producto del refinamiento del Cinc y otros metales, particularmente del cobre y plomo.

En 1970 se produjeron 16,000 toneladas de cadmio y cada año esta cantidad se ha estado incrementando en un 14%.

## **Usos**

El cadmio es utilizado en numerosos procesos industriales, es altamente resistente a la corrosión, por lo que es utilizado para el depósito de otros metales, principalmente del hierro y acero.

Los tornillos, tuercas, llaves y diversas partes de los aviones y motores de autos son cubiertos con una capa de cadmio para protegerlos de la corrosión; por otra parte, las grandes cantidades de componentes de cadmio se usan como pigmentos y estabilizadores de plásticos y en ocasiones es utilizado para algunas aleaciones y como uno de los electrodos en las baterías alcalinas de níquel-cadmio.

#### d.1.4 Niveles ambientales y exposición

##### Comidas e ingestión diaria

Se han reportado rangos de concentraciones de cadmio en alimentos; en la siguiente Tabla se muestra la concentración de cadmio que contienen algunos alimentos, obtenidos en áreas sin contaminación:

##### Concentración de Cadmio en Algunos alimentos (mg / kg peso húmedo)

Carne de Vaca	0.03 - 0.06
Riñón de Vaca	0.2 - 1.6
Carne de Pescado	0.01 - 0.2
Granos de Trigo	0.01 - 0.15
Arroz (U.S.A. y Hungría)	0.03 - 0.04
Arroz (Japón)	0.03 - 0.3
Pan Blanco	0.02 - 0.16
Leche	0.0002
Papas	0.001 - 0.09

En diferentes países se han realizado diversos estudios para determinar la concentración de cadmio en algunos alimentos y la ingestión diaria por el consumo de éstos. Los resultados obtenidos han determinado que en lugares que tienen áreas sin contaminación, la ingestión promedio de cadmio se encuentra entre 25 y 60 microgramos / día para una persona de 70 kg. (Friberg et al., 1974); sin embargo, en áreas rurales sin contaminación la ingestión diaria de cadmio fue estimada entre 59 y 113 microgramos (Asociación Japonesa de Salud Pública, 1970).

El cadmio puede estar presente en los alimentos, debido a que las plantas lo absorben del suelo, de la misma manera pueden encontrarse en elevadas concentraciones en el hígado y los riñones de los mamíferos y moluscos.

La Comisión del Codex Alimentarius no ha recomendado, todavía, ninguna dosis máxima para el cadmio en los alimentos, pero recomienda una ingestión semanal tolerable para el hombre de 0.0067 a 0.0083 mg / kg de peso corporal equivalente para un hombre de 60 kg de 57 a 72 mg / kg.

##### Agua, Suelo y Aire

En el agua natural, el cadmio se encuentra en partículas suspendidas y sedimentos por lo que la concentración de cadmio en el agua es baja. Las concentraciones de cadmio en agua natural no contaminada generalmente es menor a 1 microgramo / l.

La contaminación del agua para consumo humano ocurre por la disolución de cadmio de las tuberías galvanizadas o por otros componentes de los sistemas de conducción, por otra parte, la concentración de cadmio en el agua potable no debe exceder a 5 microgramos / l.

El cadmio que lleva el agua y el aire puede incrementar la concentración en el suelo; así mismo, puede hallarse como contaminante de los fertilizantes fosfatados y en los desagües de los alcantarillados, pasando así a los alimentos.

En sitios en donde no existen instalaciones industriales que arrojen cadmio a la atmósfera, las concentraciones oscilan alrededor de 0.001 microgramos / m<sup>3</sup>, lo que origina una inspiración máxima de 0.02 microgramos por persona al día.

En las grandes ciudades se pueden encontrar concentraciones de 0.03 mg / m<sup>3</sup>.

## **d.1.5 Toxicología en humanos**

### **d.1.5.1 Exposición y límites de exposición**

#### **Oral**

En un estudio realizado en 380 ciudades de los Estados Unidos se determinó que los niveles de cadmio en el agua potable eran mínimos, variando de 0.2 a 0.4 microgramos / litro, de las ciudades estudiadas se detectó que sólo el 2 % contenía cadmio con una concentración de 12 microgramos / l.

La USEPA establece una concentración máxima en el agua potable de 10 microgramos / l.

#### **Inhalación**

La inhalación es la principal vía de exposición de cadmio para la población y se encuentra en la atmósfera a través de la industria del acero, de la actividad volcánica y directamente por el consumo de tabaco.

Debido a que el tabaco en forma de cigarrillos se encuentra al alcance del consumidor se ha presentado en los últimos años un incremento en su consumo, por lo que es de importancia mencionar que existe una diferencia significativa entre fumadores y no fumadores, mientras que el nivel de cadmio en la sangre para personas que no fuman es de 1 microgramo / l; se ha encontrado que en personas fumadoras el nivel se incrementa considerablemente ubicándose en valores superiores a 7.6 microgramos / l, (Stoeppler y Brandt, 1978).

Por otra parte, un cigarro contiene de 1 a 2 microgramos de cadmio, que representa la inhalación de 0.1 a 0.2 microgramos del metal. En términos prácticos se puede mencionar que un fumador de dos cajetillas diarias puede acumular en el cuerpo una carga de 15 mg de cadmio por un período aproximado de 20 años.

Como se mencionó anteriormente, el nivel de inhalación de cadmio que se genera a través del humo del tabaco es superior a 0.1 microgramo por cigarro para la persona que lo consume y del 0.4 a 0.7 microgramos, para el fumador pasivo que se encuentra al lado del fumador.

Finalmente, el tiempo de vida media del cadmio en la sangre es de aproximadamente de 2.5 meses (Kjellstrom, 1977).

#### **Dermal**

No existe evidencia importante que establezca que el cadmio se absorba por la piel.

## **Carga total del cuerpo y balance**

De acuerdo con estudios realizados por Snyder en 1975, el balance de cadmio para un hombre de 70 kg. en microgramos / día es:

- Ingestión 150 de comida y fluidos
- Menos de 1 de aire
- Pérdidas 100 de la orina y 50 de materia fecal. (La excreción vía orina aumenta con la edad)

La carga total del cuerpo es de aproximadamente 50 mg y el doble para fumadores.

### **d.1.5.2 Metabolismo**

#### **Absorción**

Las leyes generales que gobiernan la deposición de partículas en el pulmón indican que dependiendo del tipo de partícula, entre 10 y el 50% de las partículas inhaladas se depositarán en la parte alveolar del pulmón, por otra parte, en el consumo del cigarrillo se puede mencionar que se absorbe del 25 al 50% del contenido de cadmio.

En un experimento en donde a cinco voluntarios se les dio una dosis de cadmio radioactiva por vía oral, se observó una absorción promedio de 6 % (Rahola et al., 1972), con un rango entre 4.7 y 7.0 %.

#### **Distribución**

Después de la absorción del cadmio por los pulmones, el cadmio se transporta por medio de la sangre a otras partes del cuerpo y es almacenado principalmente en el hígado y riñón. En experimentos con animales sujetos a exposición crónica, cerca del 75% inyectado o absorbido por el intestino es encontrado en el hígado y el riñón.

#### **Sangre**

Snyder y sus colaboradores, en 1975, encontraron que toda la sangre tiene 36 microgramos de cadmio tomando como referencia un hombre cuyo peso sea de 70 kg. Más del 70 % del cadmio en la sangre está relacionado con los eritrocitos. Los niveles en la sangre para aquellas personas que no están expuestas ocupacionalmente es de menos de 10 microgramos / l.

#### **Adiposo**

Snyder y sus colaboradores encontraron en 1975 que la concentración de cadmio en el tejido adiposo es de aproximadamente 0.05 microgramos / g, tomando como referencia a un hombre.

#### **Excreción**

El cadmio es excretado en la orina y en la materia fecal. Pequeñas cantidades de cadmio son excretadas por el pelo (Stokinger, 1981).

## **Tiempo medio biológico**

El tiempo medio biológico del cadmio en la sangre es de 2.5 meses.

A muy altas exposiciones de concentraciones de cadmio se tienen niveles altos en la orina excretada.

### **d.1.5.3 Efectos**

#### ***Exposición aguda***

##### **Inhalación**

Los síntomas pueden no aparecer hasta 24 horas después de que ha terminado la exposición, por lo que es muy difícil obtener un apropiado diagnóstico (Friberg et ál.,- 1974). Los síntomas y signos predominantes son deficiencia para respirar, debilidad general, fiebre y en casos severos insuficiencia respiratoria con shock y muerte. El cadmio puede causar edema pulmonar.

Este tipo de efectos generalmente son resultado de la inhalación de vapores generados por soldar materiales que contienen cadmio bajo condiciones pobres de ventilación.

Aproximadamente, 5 mg / m<sup>3</sup> inhalado durante un tiempo de 8 horas puede ser letal y aproximadamente 1 mg / m<sup>3</sup> inhalado durante el mismo período puede provocar los síntomas antes mencionados.

##### **Ingestión**

Los síntomas y signos son náusea, vómito, calambre abdominal y dolor de cabeza. En casos severos se tiene diarrea y se puede desarrollar un shock. Los síntomas se presentan minutos después de la ingestión de cadmio con los alimentos. Este tipo de envenenamiento se da como resultado de comida y agua contaminada por cadmio de soldaduras en tuberías de agua o de la disolución de cadmio de cerámica, alfarería y vasijas de barro. Se ha prohibido en algunos países el recubrimiento con cadmio de algunos utensilios de cocina que pueden causar envenenamiento agudo por cadmio.

#### ***Exposición crónica***

##### **Oral**

La ingestión excesiva de cadmio durante largo tiempo sólo se ha presentado en Japón. Presenta la enfermedad tubular renal del mismo tipo de la que se presenta en la exposición crónica industrial y también presenta una enfermedad en los huesos conocida como la enfermedad *Itai-itai*. Los pacientes pueden tener cambios gastrointestinales, anemia y deficiencia del hígado.

##### **Inhalación**

La intoxicación industrial por cadmio debido a la exposición crónica, consiste en enfisema pulmonar y la enfermedad tubular renal. El daño causado al riñón y el pulmón dependerá de la intensidad de la exposición, de tal forma que a mayor exposición se puede observar mayor daño al riñón y el pulmón. Además de anemia, se han observado daños al hígado y cambios en el metabolismo mineral de los huesos.

#### **d.1.5.4 Organos y sistemas específicos**

##### **Riñón**

El sintoma más relevante de intoxicación crónica de cadmio es el daño al riñón. El primer signo es un aumento en la excreción de proteínas de bajo peso molecular, conocido como proteinuria tubular. Normalmente, estas proteínas ocurren en el plasma, son filtradas en el glomeruli, y son reabsorbidas casi completamente. En trabajadores expuestos a cadmio la excreción de proteína puede aumentar cerca de 10 veces arriba de lo normal.

Los efectos posteriores son aminoaciduria, glucosuria y fosfaturia. Un desorden en el manejo renal de fósforo y calcio pueden causar resorción de minerales del hueso. El daño causado al riñón por el cadmio es irreversible.

##### **Pulmón**

La inhalación crónica de cadmio produce enfisema pulmonar.

##### **Corazón y sistema cardiovascular**

Se ha visto anemia en personas que han sido expuestas a cadmio durante algunos años. El cadmio interfiere con la absorción de hierro de la comida, produciendo disminución en el aprovechamiento del hierro del tuétano del hueso. No existe relación entre el cadmio y las enfermedades cardiovasculares, especialmente hipertensión.

##### **Huesos**

Como se ha mencionado anteriormente, el daño renal perturba el metabolismo de los minerales del hueso. Algunos datos experimentales sugieren que el cadmio afecta el metabolismo del calcio antes de que ocurra el daño al riñón.

##### **Teratología**

En la mayoría de los estudios hechos sobre animales se reportó que el cadmio era teratogénico. Se piensa que esos efectos se deben a una deficiencia de cinc debido a que el cadmio induce a la deficiencia de cinc en la madre y en el feto.

En las mujeres afectadas por la enfermedad Itai-itai no se observaron defectos en el feto.

##### **Carcinología**

El cadmio puede causar cáncer en la próstata en hombres pero no existe evidencia de esto aún.

##### **Mutagenología**

No existe evidencia de que el cadmio es mutágeno.

#### **d.1.5.5 Medidas de seguridad y salud**

Se debe tener buena ventilación en el ambiente de trabajo para evitar altas concentraciones de cadmio debido a sus vapores y polvo. Cuando no se puede mantener una buena ventilación durante el soldado y cortado, se deben utilizar respiradores para evitar inhalar altas concentraciones de cadmio. En zonas donde se tienen tanques de galvanizado se debe tener cuidado en la protección de ojos, cara, brazos, manos, y también usar ropa impermeable.

Se debe prohibir comer, fumar y tomar en áreas de trabajo. Personas con problemas respiratorios y de riñón deberían estar excluidas de trabajos en donde existan concentraciones de cadmio.

Las personas que han ingerido este elemento deberían ser obligadas a provocarse el vómito y a un lavado gástrico. Las personas que han inhalado cadmio deben retirarse del lugar y posteriormente se les debe dar una terapia de oxígeno, de ser necesario.

## **Anexo E**

## **Anexo E**

### **e.1 Legislación mexicana**

#### **e.1.1 Marco Normativo**

Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al ambiente [SEMARNAP, 1997]

#### **TITULO TERCERO**

Aprovechamiento sustentable de los elementos naturales

##### ***Capítulo II Preservación y Aprovechamiento Sustentable del Suelo y sus Recursos***

Artículo 98.- Para la preservación y aprovechamiento sustentable del suelo se considerarán los siguientes criterios:

- I.- El uso del suelo debe ser compatible con su vocación natural y no debe alterar el equilibrio de los ecosistemas;
- II.- El uso de los suelos debe hacerse de manera que éstos mantengan su integridad física y su capacidad productiva;
- IV.- En las acciones de preservación y aprovechamiento sustentable del suelo, deberán considerarse las medidas necesarias para prevenir o reducir su erosión, deterioro de las propiedades físicas, químicas o biológicas del suelo y la pérdida duradera de la vegetación natural;
- VI.- La realización de las obras públicas o privadas que por sí mismas puedan provocar deterioro severo de los suelos deben incluir acciones equivalentes de regeneración, recuperación y restablecimiento de su vocación natural.

#### **TITULO CUARTO**

Protección al ambiente

##### ***Capítulo IV Prevención y Control de la Contaminación del Suelo***

Artículo 134.- Para la prevención y control de la contaminación del suelo, se considerarán los siguientes criterios:

- I.- Corresponde al estado y la sociedad prevenir la contaminación del suelo.
- II.- Deben ser controlados los residuos en tanto que constituyen una principal fuente de contaminación de los suelos.
- III.- Es necesario prevenir y reducir la generación de residuos sólidos, municipales e industriales; incorporar técnicas y procedimientos para su reuso y reciclaje, así como regular su manejo y disposición final eficientes.

V.- En los suelos contaminados por la presencia de materiales o residuos peligrosos, deberán llevarse a cabo las acciones necesarias para recuperar o restablecer sus condiciones, de tal manera que puedan ser utilizados en cualquier tipo de actividad prevista por el programa de desarrollo urbano o de ordenamiento ecológico que resulte aplicable.

Artículo 135.- Los criterios para prevenir y controlar la contaminación del suelo se considerarán, en los siguientes casos:

- I.- La ordenación y regulación de desarrollo urbano;
- II.- La operación de los sistemas de limpia y de disposición final de residuos municipales en rellenos sanitarios;
- III.- La generación, manejo y disposición final de residuos sólidos, industriales y peligrosos, así como en las autorizaciones y permisos que al efecto se otorguen.

Artículo 136.- Los residuos que se acumulen o puedan acumularse y se depositen o infiltren en los suelos deberán reunir las condiciones necesarias para prevenir o evitar:

- I.- La contaminación del suelo.
- II.- Las alteraciones nocivas en el proceso biológico de los suelos.
- III.- Las alteraciones en el suelo que perjudiquen su aprovechamiento, uso o explotación, y
- IV.- Riesgos y problemas de salud.

Artículo 139.- Toda descarga, depósito o infiltración de sustancias o materiales contaminantes en los suelos se sujetará a lo que disponga esta Ley, la Ley de Aguas Nacionales, sus disposiciones reglamentarias y las Normas Oficiales Mexicanas que para tal efecto expida la Secretaría.

Artículo 142.- En ningún caso podrá autorizarse la importación de residuos para su derrame, depósito, confinamiento, almacenamiento, incineración o cualquier tratamiento para su destrucción o disposición final en el territorio nacional o en las zonas en las que la nación ejerce su soberanía y jurisdicción. Las autorizaciones para el tránsito por el territorio nacional de residuos no peligrosos con destino a otra Nación, sólo podrán otorgarse cuando exista previo consentimiento de ésta.

## **Anexo F**

## **Anexo F**

### **f.1 Sorción**

La sorción se define como el proceso en el que el soluto es atrapado por las partículas del suelo. La interacción entre el sorbato (metal) y el sorbente (suelo) es conocido como sorción. Es relativamente difícil reconocer la adsorción de la absorción, por lo que se usa el término sorción en forma genérica para la denominación de cualquiera de éstos.

Existen distintos métodos para medir la influencia de la sorción; uno de los más usados en el laboratorio es el de las isothermas de adsorción que se utilizan en experimentos realizados a temperatura constante en que se relaciona la concentración del compuesto en solución con su concentración en la fase sólida.

El grado de adsorción depende de las propiedades físicas y químicas de las sustancias disueltas (solutos) y de las características del suelo (sorbente). En suelos arenosos en general, la adsorción es relativamente baja con respecto a la de suelos arcillosos y limosos, o bien en suelos ricos en sedimentos orgánicos. Asimismo, las características geoquímicas y las propiedades físicas del suelo influyen en el grado de adsorción, por ejemplo: pH, temperatura, contenido de materia orgánica, etc.

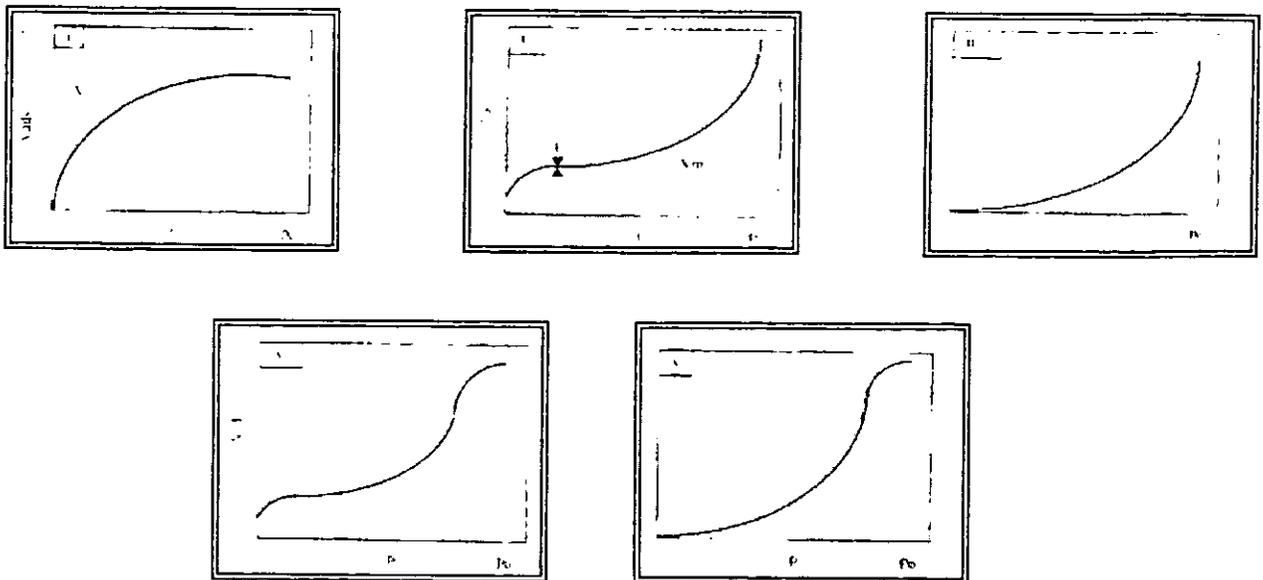
El origen de las fuerzas que actúan en la superficie de un sólido y acusan este fenómeno es el mismo que las que generan la tensión superficial en los líquidos y otras de tipo interfásial, que son el resultado de un desequilibrio de las fuerzas de atracción intermoleculares o interatómicas, en un medio líquido preponderantemente fuerzas de Vander Waals, que hay en la superficie de la interfase.

El grado de atracción sorbente-sorbato puede tener valores muy diferentes. Cuando las fuerzas de unión entre éstos no se especifica y es de la magnitud de las interacciones del tipo Vander Waals, se dice que la adsorción es de tipo física. Si las atracciones son específicas y su magnitud energética es semejante a la que ocurre en los enlaces químicos, se tiene el fenómeno de quimisorción [Suzan, 1998].

### **f.2 Isothermas de adsorción**

Es la ecuación que muestra la relación entre la cantidad de sustancia adsorbida y la que existe en la fase principal. Existe un estado de equilibrio entre el número de moléculas adsorbidas en la superficie de la partícula y el número de moléculas que existen en el medio líquido. Debido a los movimientos de los iones adsorbidos y de los electrólitos libres difundidos, debe existir un intercambio continuo de iones entre la fase sólida y la solución.

Se han observado 5 tipos de isothermas de adsorción [Voice, 1983], las cuales se muestran en la figura f.1.



**Figura f.1** Representación gráfica de los modelos de isotermas de adsorción

Se observa que la cantidad de moles de sorbato por una masa "a" se incrementa al aumentar la concentración del soluto en equilibrio de adsorción con el sorbente, c.

Las gráficas describen el comportamiento experimental del fenómeno de adsorción cuando el sistema está en equilibrio. El desarrollo de expresiones matemáticas que predicen el comportamiento experimental puede seguir dos caminos: el cinético y el termodinámico estadístico.

En la isoterma I se observa que hay gran afinidad entre el sorbente y el soluto hasta la formación de la capa de grosor monomolecular, tal que el incremento relativo de la concentración del sorbato es mayor que el incremento relativo de la concentración del soluto. Este tipo de isoterma se le da el nombre de isotermas de Langmuir y se manifiesta frecuentemente en la quimisorción en sólidos porosos de superficies muy grandes por unidad de peso. En la isoterma III ocurre lo contrario, mostrando poca afinidad entre sorbente y soluto.

Las isotermas II, IV y V son isotermas compuestas de las dos anteriores. A la isoterma II se le denomina sigmoide y se encuentra con frecuencia; representa la adsorción física en multicapas sobre sólidos poco porosos. Muestra gran afinidad hasta la formación de la capa monomolecular, en el punto de inflexión B pero la superficie cubierta muestra una afinidad menor. La isoterma V, por el contrario, muestra que el sólido tiene poca afinidad por el soluto, pero la afinidad crece al aumentar la cobertura, parece reflejar el fenómeno de condensación capilar en sólidos porosos, donde el límite superior de la condensación viene regido por el volumen de los poros. Las isotermas del tipo III y IV, muestran la deficiente afinidad del sólido por el sorbato, principalmente en la primera capa molecular; estas isotermas son poco frecuentes. La Isoterma IV, muestra la formación de una doble capa de grosor monomolecular con afinidad relativamente constante. Esta isoterma deja de crecer cerca de la concentración de saturación. El límite superior de adsorción se rige principalmente por el volumen total de poros del adsorbente.

Los procesos de adsorción de líquidos o gases en superficies sólidas se pueden describir mediante las isothermas de adsorción de *FREUNDLICH Y LANGMUIR*.

Estas isothermas implican la existencia de un límite en la cantidad de sustancia adsorbible o adsorbida en una superficie determinada.

### Isoterma de Langmuir

Langmuir en 1918 propuso una ecuación para la adsorción de una capa monomolecular de un gas por un sólido. Esta ecuación se puede emplear para expresar la adsorción de iones intercambiables (en solución) por los suelos.

En este modelo se establece un equilibrio entre el soluto, los centros activos y el sorbato:



El modelo de Langmuir establece:

- Todos los centros activos son igualmente accesibles y su ocupación es aleatoria
- El calor de adsorción es independiente de la cobertura, lo que significa que las interacciones sorbato-sorbato y sorbato-sorbente son muy débiles.
- Las fuerzas de adsorción son débiles y cada sorbato estará formado por un centro activo y una sola molécula adherida, esto es, la adsorción es de capa simple.

La ecuación f.1 se conoce como Isoterma de Langmuir.

$$K = \frac{\theta}{C \theta_0} = \frac{\theta}{C (1 - \theta)} \quad (\text{f.1})$$

Donde:

C = Concentración del soluto en la fase libre

K = Constante de equilibrio, a una temperatura constante

$\theta$  = Representa la fracción de superficie cubierta

### Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich es un modelo empírico que relaciona la variación de la adsorción con la concentración, o presión en el caso de gases, representándose por la ecuación f.2:

$$a = k C^{1/n} \quad (\text{f.2})$$

Donde:

k y n = Son constantes, k, esta relacionada con la extensión de superficie

a = Es la cantidad de adsorbato unido a la superficie por unidad de masa de adsorbente

C = Es la concentración del soluto en equilibrio con la superficie

### f.3 Modelos de Asociación Ión-Sólido Hidratado

Un problema en la adsorción de especies metálicas en solución sobre interfases de óxidos sólidos, es que no es posible identificar la naturaleza exacta de todos los complejos superficiales mediante técnicas espectroscópicas, por lo que se proponen modelos razonables de las especies superficiales presentes, las cuales son imposibles de verificar inequívocamente.

El modelo más simple que describe las curvas de titulación ácido-base de los óxidos metálicos sólidos a diferentes niveles de concentración salina son los llamados niveles de Stern (modelo de una capa compacta) de un pK. Este modelo es esencialmente una extensión del modelo de Langmuir con interacción electrostática, desarrollada por Stern. La energía libre de adsorción global contiene un término específico y otros coulombico.

En el modelo Básico de Stern (BS), se supone que se forman una capa cargada adyacente a la superficie (capa de Stern).

Stern introdujo una corrección al modelo de Gouy-Chapman de doble capa difusa (figura 3.f.a), el cual supone cargas puntuales, suposición que conduce a un cálculo de concentraciones iónicas, absurdamente altas en la proximidad de la superficie cargada para el tamaño finito de los iones en la primera capa adyacente a la superficie cargada y, consideró la posibilidad de que una adsorción iónica específica diera una capa compacta de contra-iones pegados a la superficie por fuerzas electrostáticas y de Van der Waals lo suficientemente fuertes para compensar la agitación térmica.

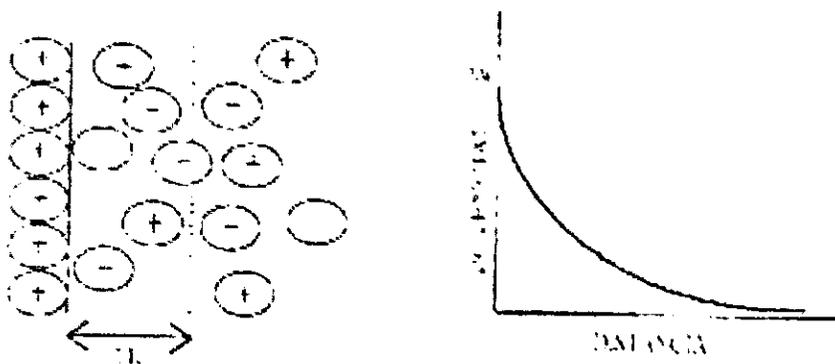


Figura f.3.a Representación de la Doble Capa difusa de Gouy-Chapman

La doble capa total se considera, entonces, dividida en dos partes que están en equilibrio con una capa compacta de Stern en la que el potencial varía representada en la figura 3.f.b,  $\psi_0$  a  $\psi_\delta$  y una capa difusa en la que el potencial disminuye hasta cero.

La variación del potencial en la capa de Stern aumenta al incrementar la concentración de los electrolitos.

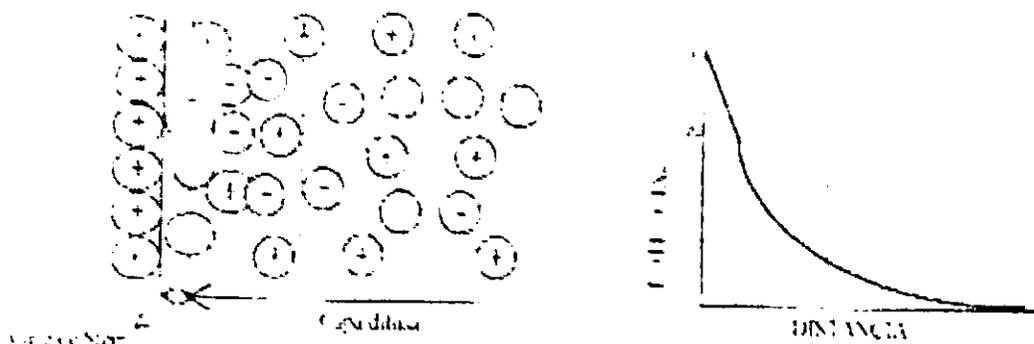
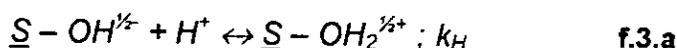


Figura f.3.b Representación de la Doble Capa del modelo de Stern

En ausencia de la formación de pares con los iones del electrolito, el modelo BS de un-pK, tiene sólo un parámetro ajustable que es la capacitancia de la capa de Stern, el valor de pK se obtiene del llamado punto de carga cero primario (PCCP); el cual es una cantidad experimental que se maneja al calcular la superficie de óxidos metálicos cuando se utilizan ecuaciones del tipo Freundlich y en los que se incorpora la interacción electrostática, así como el número total de sitios  $N_s$ , en mol / m<sup>2</sup>, esto se puede estimar independientemente de consideraciones cristalográficas o de datos de intercambio de hidrógeno marcado (tritio).

Un postulado básico de un pK es la superficie reactiva del óxido consiste de un empaquetamiento denso de átomos de oxígeno, monocoordinado, que en el PCCP está homogéneamente distribuido sobre los sitios  $\underline{S}-OH$  y  $\underline{S}-OH_2$ . La superficie estará positivamente cargada cuando el número de sitios  $\underline{S}-OH_2$  sea mayor que el de  $\underline{S}-OH$ . La carga de los sitios se obtiene de consideraciones cristalográficas y es igual a  $-1/2$  ó  $+1/2$ , respectivamente.

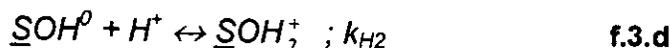
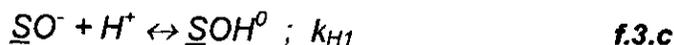
La distribución de protones sobre ambos sitios activos esta dada por el equilibrio,



Los protones involucrados en esta reacción están hipotéticamente en una capa infinitesimalmente pequeña adyacente a la superficie, de aquí que, la definición de  $k_H$  debe darse en términos de actividad, concentración del protón dentro de esa capa. Esta concentración está relacionada con la del seno del fluido mediante un factor de Boltzman dependiente del potencial superficial  $\psi_0$ . La fracción de grupos superficiales que han reaccionado con un protón y cuya composición es  $\underline{S}-OH_2^{1/2+}$  es igual a:

$$\Theta_H = \frac{k_H (H^+) e^{-\psi_0}}{1 + k_H (H^+) e^{-\psi_0}} \quad \text{f.3.b}$$

Otro modelo más común, es el BS dos-pK. En este caso se supone que los sitios superficiales tienen tres tipos de centros, el  $\underline{SO}^-$ , el  $\underline{SOH}^0$  y el  $\underline{SOH}_2^+$  obtenidos mediante dos etapas de protonación.



Tomados literalmente, la imagen dada por las ecuaciones f.3.c y f.3.d, debe ser inalcanzable, al menos para óxidos con arreglo octaédrico para el metal. En este caso, sólo los átomos de O que están doblemente coordinados al ion metálico podrían seguir estaciones anteriores, estos átomos de O son precisamente, experimentalmente inactivos desde el punto de vista químico. El O reactivo está unocoordinado al metal y estos grupos deben seguir a la ecuación f.3.c.

### Adsorción de Iones Metálicos

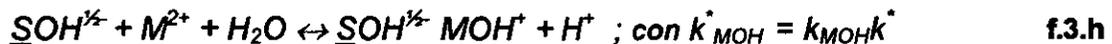
Para el modelo de un - pK, la adsorción de  $M^{2+}$  puede ser descrita:



La ecuación f.3.f puede ser combinada con la primera constante de hidrólisis del M



para obtener:



donde, \* denota la constante de hidrólisis de la  $M^{2+}$ .

La última ecuación enfatiza que  $M^{2+}$  es la especie predominante en solución en los valores de pH trabajados,  $k^*$  puede ser encontrado en la literatura. Como consecuencia de la adsorción de  $M^{2+}$  según las ecuaciones 3.17 y 3.18, el modelo de un-pK se convierte en un modelo de tres-pK. Sin embargo, para este trabajo se puede usar el modelo un-pK, aún en el caso de adsorción de iones metálicos, para indicar que solo es suficiente un valor de pK para caracterizar la reacción de protones con la superficie.

Una suposición adicional se relaciona con el plano donde el ion metálico es adsorbido.

Existen, en general, cuatro posibilidades:

1. En la superficie donde el protón es adsorbido.
2. En el plano donde la capa difusa empieza, es decir, el modelo BS corresponde a la capa externa de Helmholtz, CEH, a una distancia  $d$  y a un potencial  $\psi_d$ .
3. En la capa interna de Helmholtz, CIH en el caso de formar la triple capa, TC, con una CIH para adsorción específica de todos los iones.
4. En algún plano particular del ion, que obviamente introduce una nueva distancia ajustable al mismo tiempo. En el caso BS-TC, la localización de los CIH y CEH puede ser discriminada mediante la titulación a-b en ausencia de iones metálicos.

La aproximación al modelaje de la adsorción de iones metálicos sobre óxidos es considerar que el ion metálico entra en competencia con el protón por los mismos sitios reactivos, formando un complejo superficial. Una aproximación distinta fue propuesta por Bowden et al., donde ellos consideran un conjunto de sitios independientes.

#### f.4 Precipitación

La precipitación es el proceso químico mediante el cual los iones disueltos, bajo condiciones específicas (temperatura, pH, etc) forman complejos y compuestos insolubles con los aniones presentes en solución.

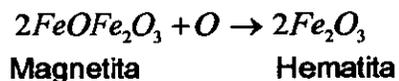
Es posible que se manifieste la precipitación de un ion formando un compuesto cuando su concentración es superior a la concentración de saturación del compuesto en la solución, es decir, la solución está sobresaturada. En el equilibrio la disolución o precipitación de un compuesto esta definido por la reacción:

#### f.5 Intemperismo químico (descomposición)

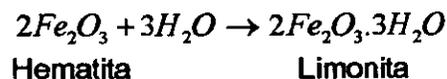
Los procesos de descomposición operan con mayor rapidez que las fuerzas de desintegración. Entre mayor sea el área superficial, mayor será la actividad de los procesos. Estos son: hidrólisis, hidratación, carbonatación, oxidación, reducción, sorción y formación de arcilla.

1. Hidrólisis.- El agua es una sustancia reaccionante muy activa. El H<sup>+</sup> del agua tiende a intercambiarse con el ion positivo (cation) de muchas sustancias formando así dos nuevos compuestos. Este proceso se desarrolla extensivamente con minerales que contienen elementos fuertemente básicos parte de los cuales son intercambiados por H<sup>+</sup>.
2. Hidratación.- La unión del agua con los minerales del agua con los minerales del suelo se ilustra con la hidratación del óxido férrico.

##### Proceso de oxidación



##### Proceso de hidratación



La hidratación es un proceso común en la descomposición de las rocas. No solamente los minerales de hierro se oxidan y llegan a hidratarse aumentando su tamaño y suavidad, sino también muchos otros compuestos como SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y aluminio-silicatos así como sustancias orgánicas. La hidratación también interviene en la desintegración física de la roca porque los compuestos hidratados ocupan más espacio y desempeñan un papel activo en el intemperismo.

## **Anexo G**

## Anexo G

### RESULTADOS

#### g.1 Difracción de rayos X

Del análisis cualitativo de difracción de rayos X, se obtuvo la identificación de los elementos y especies minerales obtenidos de los difractogramas. A continuación se anotan en orden decreciente de acuerdo a su grado de cristalización:

##### **Suelo**

Las especies determinadas en este estudio fueron: Calcita, Feldespatos, Mica y Cristobalita, las cuales se definen de la siguiente manera:

- La calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) es un mineral relativamente soluble. Efervece fácilmente con ácidos fríos.
- Feldepatos; aluminio-silicatos con bases de K, Na y Ca. Constituyen el 60% de la corteza terrestre. Como consecuencia del intemperismo químico forman minerales de la arcilla.
- Mica.- aluminosilicatos con bases de K, Mg y Fe. Se intemperizan fácilmente y forman minerales de arcilla. Si persisten en los suelos son reconocidos por su brillo [Ortiz, 1980].
- Critobalita ( $\text{SiO}_2$ ). Es un mineral del suelo perteneciente a la clase de los silicatos y a la subclase de los tectosilicatos (grupo del cuarzo), es inestables en condiciones ambientales. Su color es blanco, grisáceo; cristales: polimorfo, octaédrico; de dureza 7.0 y peso específico 2.27.

##### **Hematita,**

**Contiene** :Magnetita, Hematita, Cuarzo, Calcita, definiendose como:

- La Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y la magnetita ( $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) son óxido de hierro, formado a través del intemperismo químico. La hematita es responsable de la coloración roja en muchos suelos por lo que su color es rojizo, café, gris metálico a negro; son cristales trigonales, con una dureza de 5 a 6 y de peso específico de 4.9 a 5.3. La magnetita es de color negro, amarillo, cristales cúbicos, con brillo semimetálico, con dureza de 5.5 a 6.0 y de peso específico de 4.9 a 5.2.

##### **Cascarón:**

Contiene calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) es un mineral relativamente soluble. Efervece fácilmente con ácidos fríos.

Nota: La definición de los compuestos se obtuvieron de las siguientes bibliografías:Fassbender, (1987) y en Ortiz, (1980).

### g.2 Resultados del Procedimiento de Extracciones Secuenciales

CONCENTRACIÓN PROMEDIO DE METALES EN LAS DIFERENTES FRACCIONES DEL SUELO, mg/l						
Fracción	Cadmio	Cobre	Plomo	Cinc	Hierro (g/l)	Manganeso
F1	0.055	2.229	0.000	0.000	0.000	5.9
F2	0.019	1.005	0.050	0.325	0.003	8.0
F3	0.008	0.240	0.000	17.340	0.003	4.7
F4	0.000	7.365	0.115	0.067	1.521	12.1
F5	0.148	6.005	0.285	10.431	2.024	124.8
F6	0.889	8.500	3.550	38.727	7.526	71.9

### g.3 Pruebas de pH

#### g.3.a. Pruebas de precipitación

pH	Cd Limite de solubilidad de Cd	Cd adicionado	Cd equilibrio
	Log [Cd <sup>2+</sup> ], ppm	Log [Cd <sup>2+</sup> ], ppm	Log [Cd <sup>2+</sup> ], ppm
6	7.448	2.641	2.625
6.5	6.442	2.641	
7	5.448	2.641	2.5156
7.5	4.448	2.641	
8	3.448	2.641	
8.1	3.248	2.641	2.270
8.5	2.448	2.641	
9	1.448	2.641	
9.3	0.848	2.641	0.701
9.5	0.448	2.641	
10	-0.551	2.641	
10.4	-1.351	2.641	-1.298
10.5	-1.551	2.641	
11	-2.551	2.641	
11.3	-3.151	2.641	-3.011

g.3.b. Resultados de las pruebas de amortiguamiento

BLANCO		SUELO		SUELO LAVADO		CASCARON DE HUEVO	
mg de NaOH	pH	mg de NaOH	pH	mg de NaOH	pH	mg de NaOH	pH
210.74	11.4	0.00	7.55	0.00	6.35	0.00	6.8
145.90	11.35	3.24	9.2	3.24	8.1	3.24	7.9
81.05	11.2	6.48	10	6.48	9.3	6.48	9.4
48.63	11.1	12.97	10.7	9.73	9.8	12.97	10
32.42	11	16.21	10.85	12.97	10.05	29.18	10.5
22.70	10.85	19.45	11	16.21	10.2	61.60	10.8
16.21	10.7	22.70	11.05	32.42	10.7	94.02	11
12.97	10.6	25.94	11.1	64.84	11.1	158.87	11.2
9.73	10.4	32.42	11.3	113.48	11.35	<b>mg de HCl</b>	
6.48	9.35	42.15	11.35	145.90	11.5	0.00	6.8
3.24	8	58.36	11.4	162.11	11.5	7.99	5.15
<b>mg de HCl</b>		90.78	11.5	<b>mg de HCl</b>		15.98	4.7
0.00	5.7	123.20	11.65	0.00	6.35	23.97	4.4
0.00	5.7	171.83	11.8	7.99	5.9	31.96	4.2
7.99	3.2	236.68	11.85	15.98	5.7	47.93	4
15.98	2.9	301.52	11.9	23.97	5.6	55.92	3.9
23.97	2.8	<b>mg de HCl</b>		39.95	5.3	79.89	3.8
39.95	2.6	0.00	7.55	79.89	5.15	127.82	3.7
47.93	2.5	7.99	6.2	119.84	5.1	207.72	3.6
55.92	2.45	15.98	6.2	239.67	4.85	247.66	3
71.90	2.35	23.97	6.1	319.56	4.6	287.61	2.5
95.87	2.25	31.96	5.9	399.45	4	367.50	2.5
135.81	2.1	39.95	5.85	439.40	2.8	447.39	2.2
175.76	2.05	47.93	5.9	519.29	2.2	527.28	1.95
255.65	1.95	55.92	6	599.18	2	687.06	1.75
335.54	1.9	63.91	5.9	758.96	1.8		
455.38	1.8	71.90	5.8				
615.16	1.8	87.88	5.7				
854.83	1.7	95.87	5.8				
		135.81	5.4				
		175.76	5.6				
		255.65	5.4				
		335.54	4.1				
		375.48	3.5				
		415.43	2.7				
		455.38	2.4				
		543.25	2.1				
		663.09	1.95				

...g.3.b continuación

CARBONATO DE CALCIO		HEMATITA	
mg de NaOH	pH	mg de NaOH	pH
0.00	5.7	0.00	6.65
6.48	8.7	3.24	7.35
9.73	9.8	6.48	8.25
12.97	10.2	9.73	9.3
16.21	10.4	12.97	9.6
19.45	10.5	16.21	9.8
35.66	10.9	32.42	10.3
51.87	11.05	48.63	10.6
84.30	11.3	81.05	10.9
132.93	11.45	113.48	11.05
197.77	11.6	162.11	11.2
<b>mg de HCl</b>		210.74	11.3
0.00	5.7	<b>mg de HCl</b>	
7.99	5.55	0.00	6.65
15.98	5.5	7.99	3.3
23.97	5.4	15.98	2.9
63.91	5.2	31.96	2.55
143.80	5.2	39.95	2.4
263.64	5.2	79.89	2.1
423.42	5.2	159.78	1.8
663.09	5.3	239.67	1.6
902.76	5.2	399.45	1.5
1022.60	5.2		
1262.27	5.1		
1677.70	5.2		
1837.48	5.3		
2077.15	4.8		
2157.04	3.4		
2165.03	3		
2204.98	2.3		
2244.92	2		
2324.81	1.75		

**g.4 Resultados de las isotermas de adsorción para los diferentes materiales**

**g.4.a Isotermas de adsorción**

<b>SUELO LAVADO</b>		<b>SUELO</b>	
<b>Ce (mol/l)</b>	<b>Cantidad adsorbida q(mol)=X</b>	<b>Ce (mol/l)</b>	<b>Cantidad adsorbida q(mol)=X</b>
2.19E-06	3.11E-02	1.32E-05	3.48E-02
6.63E-06	6.09E-02	2.63E-05	7.50E-02
2.70E-05	8.93E-02	2.76E-05	1.09E-01
9.51E-05	1.16E-01	4.22E-05	1.47E-01
3.08E-04	1.43E-01	5.36E-05	1.52E-01
<b>CARBONATO DE CALCIO</b>		<b>HEMATITA</b>	
<b>Ce (mol/l)</b>	<b>Cantidad adsorbida q(mol)=X</b>	<b>Ce (mol/l)</b>	<b>Cantidad adsorbida q(mol)=X</b>
4.19E-04	1.85E-02	4.02E-04	1.92E-02
1.50E-03	1.61E-02	1.44E-03	1.84E-02
2.26E-03	1.97E-02	2.34E-03	1.64E-02
3.25E-03	1.88E-02	3.20E-03	2.08E-02
3.41E-03	1.79E-02	3.38E-03	1.92E-02
<b>CASCARON</b>		<b>MAGNETITA</b>	
<b>Ce (mol/l)</b>	<b>Cantidad adsorbida q(mol)=X</b>	<b>Ce (mol/l)</b>	<b>Cantidad adsorbida q(mol)=X</b>
1.73E-04	2.84E-02	3.26E-04	2.23E-02
9.82E-04	3.67E-02	1.05E-03	3.39E-02
1.95E-03	3.20E-02	1.78E-03	3.86E-02
2.68E-03	4.15E-02	2.65E-03	4.28E-02
2.86E-03	4.01E-02	2.81E-03	4.19E-02

g.4.b Isotermas de adsorción de Freundlich

SUELO LAVADO		SUELO	
Log Ce	log a	Log Ce	log a
-8.66E+00	-1.81E+00	7.88E+00	1.76E+00
-8.18E+00	-1.52E+00	7.58E+00	1.43E+00
-7.57E+00	-1.35E+00	7.56E+00	1.26E+00
-7.02E+00	-1.24E+00	7.37E+00	1.13E+00
-6.51E+00	-1.15E+00	7.27E+00	1.12E+00
CARBONATO DE CALCIO		HEMATITA	
6.38E+00	2.03E+00	6.40E+00	2.02E+00
5.82E+00	2.09E+00	5.84E+00	2.04E+00
5.65E+00	2.01E+00	5.63E+00	2.09E+00
5.49E+00	2.03E+00	5.50E+00	1.98E+00
5.47E+00	2.05E+00	5.47E+00	2.02E+00
CASCARÓN		MAGNETITA	
6.76E+00	1.85E+00	-6.49E+00	-1.95E+00
6.01E+00	1.74E+00	-5.98E+00	-1.77E+00
5.71E+00	1.80E+00	-5.75E+00	-1.71E+00
5.57E+00	1.68E+00	-5.58E+00	-1.67E+00
5.54E+00	1.70E+00	-5.55E+00	-1.68E+00

g.4.c Isotermas de adsorción de Langmuir

SUELO LAVADO		SUELO	
1/Ce (l/mol)	1/a (g/mol)	1/Ce (l/mol)	1/a (g/mol)
4.57E+05	6.44E+01	7.60E+04	5.75E+01
1.51E+05	3.28E+01	3.80E+04	2.67E+01
3.71E+04	2.24E+01	3.63E+04	1.84E+01
1.05E+04	1.72E+01	2.37E+04	1.36E+01
3.25E+03	1.40E+01	1.87E+04	1.31E+01
CARBONATO DE CALCIO		HEMATITA	
2.39E+03	1.08E+02	2.49E+03	1.04E+02
6.67E+02	1.24E+02	6.95E+02	1.08E+02
4.43E+02	1.02E+02	4.28E+02	1.22E+02
3.08E+02	1.06E+02	3.13E+02	9.62E+01
2.93E+02	1.12E+02	2.96E+02	1.04E+02
CASCARÓN		MAGNETITA	
5.77E+03	7.05E+01	3.07E+03	8.98E+01
1.02E+03	5.45E+01	9.49E+02	5.90E+01
5.14E+02	6.24E+01	5.61E+02	5.17E+01
3.73E+02	4.82E+01	3.78E+02	4.68E+01
3.50E+02	4.98E+01	3.55E+02	4.77E+01

g.4.d.- pH iniciales y finales de las muestras que se trabajaron para isotermas

<i>Suelo lavado</i>			<i>Cascarón</i>		<i>Magnetita</i>	
No. Muestra	pH inicial	pH final	pH inicial	pH final	pH inicial	pH final
1.1	5.4	7.5	5.5	6.7	5.5	8.8
1.2	5.4	7.5	5.5	6.7	5.5	8.9
2.1	5	7.3	5.55	6.2	5.55	8.2
2.2	5	7.3	5.55	6.2		
3.1	5.3	6.7	5.5	6.3	5.5	8
3.2	5.3	6.8	5.5	6.3	5.5	8
4.1	5.45	6.8	5.6	6.35	5.6	7.6
4.2	5.45	6.8	5.6	6.35	5.6	7.8
5.1	5.45	6.65	5.5	6.4	5.5	7.7
5.2	5.45	6.6	5.5	6.4	5.5	7.8
<i>Suelo</i>			<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>		<i>CaCO<sub>3</sub></i>	
No. Muestra	pH inicial	pH final	pH inicial	pH final	pH inicial	pH final
1.1	5.5	9.2	5.5	5.8	5.5	5.9
1.2	5.5	9.2	5.5	5.9	5.5	6
2.1	5.55	8.95	5.55	5.75	5.55	5.85
2.2	5.55	8.85	5.55	5.8	5.55	5.9
3.1	5.5	8.4	5.5	5.75	5.5	5.9
3.2	5.5	8.3	5.5	5.85	5.5	5.85
4.1	5.6	7.5	5.6	5.9	5.6	5.95
4.2	5.6	7.55	5.6	6	5.6	6
5.1	5.5	7.4	5.5	5.85	5.5	5.85
5.2	5.5	7.5	5.5	5.8	5.5	5.85

### g.5 Porcentaje de cadmio adsorbido a diferentes pH's

#### Suelo

Material	Suelo				
pH inicial	5.9	6.9	9.2	10	11
pH final	5.9	6.4	7.1	9.2	10.7
% de cadmio adsorbido	83.62	97.81	99.49	99.67	98.09

#### Suelo lavado

Material	Suelo lavado				
pH inicial	4.8	5.3	6.2	8.1	9.3
pH final	6.3	6.6	6.7	7.0	7.6
% de cadmio adsorbido	40.03	80.65	85.35	95.96	99.81

#### Cascarón

Material	Cascarón de huevo				
pH inicial	5.1	6.1	7.9	9.4	10.5
pH final	5.9	6.0	6.3	9.0	10.7
% de cadmio adsorbido	19.15	29.89	80.74	99.40	98.69

#### Hematita

Material	Hematita				
pH inicial	2.6	3.3	4.5	5.3	8.25
pH final	2.85	3.0	4.0	5.0	5.9
% de cadmio adsorbido	3.93	25	65	70	81.14

#### CaCO<sub>3</sub>

Material	Carbonato de Calcio				
pH inicial	5.0	5.2	6.2	8.7	9.8
pH final	6.0	6.1	6.6	7.3	10.4
% de cadmio adsorbido	11.3	22.9	95.87	99.98	99.57

## g.6 Análisis de varianza

g.6.a Resumen de resultados de las pruebas preliminares de materiales a diferentes condiciones de pH final.

Para la HEMATITA se observa un mayor "q" a pH básico

pH=5.5			pH=8.1			pH=3.1		
pH	Ce	q	pH	Ce	Q	pH	Ce	q
5.85	0.3026	2.628	6	0.192	4.912	6	0.373	1.282
5.8	0.2346	3.9888	6.1	0.189	4.9557	6.1	0.334	1.662

Para la MAGNETITA se observa un gran incremento de "q" a pH básico

pH=5.5			pH=8.1			pH=3.1		
pH	Ce	q	pH	Ce	q	pH	Ce	q
7.7	0.309	2.5	6	0.192	4.912	6	0.373	1.282
7.8	0.316	2.356	6.1	0.189	4.957	6.1	0.334	1.662

Para el CASCARÓN DE HUEVO, a pH básico, también se observa un aumento radical de "q" de aproximadamente 4 veces mayor en comparación con pH ácido

pH=5.5			pH=8.1			pH=3.1		
pH	Ce	q	PH	Ce	q	pH	Ce	q
6.4	0.3188	2.304	7	0.0705	70342	6.75	0.3352	2.047
6.4	0.3212	2.256	7.1	0.0742	7.267	6.75	0.3132	2.487

Para el CARBONATO DE CALCIO, se observó un aumento considerable a un pH básico

pH=5.5			pH=8.1			pH=3.1		
pH	Ce	q	pH	Ce	q	pH	Ce	q
5.85	0.3772	1.136	7	0.2107	4.537	6.1	0.4067	0.617
5.85	0.2848	2.984	7.1	0.1955	4.84	6.15	0.4135	0.482

En SUELO, no se observa un cambio considerable en el "q" ya que a pH de 7 puede suponerse que "q" es mayor

pH=5.5			pH=8.1			pH=3.1		
pH	Ce	q	pH	Ce	q	pH	Ce	q
7.4	0.0057	8.5640	9.0	0.0128	8.490	7.6	0.0066	8.6188
7.5	0.0060	8.5596	9.1	0.0114	8.522	7.7	0.0056	8.6400

En SUELO LAVADO, se observa un ligero aumento de "q" cuando se incremento el pH de 6 a 8

pH=5.5			pH=8.1			pH=3.1		
pH	Ce	q	pH	Ce	q	pH	Ce	q
6.65	0.0334	8.049	8.0	0.0061	8.628	6.8	0.0316	8.1196
6.6	0.0345	8.048	8.0	0.0062	8.626	6.8	0.0344	8.0636

g.6.b Resultados de los cálculos del análisis de varianza

Tipo de material (A)	pH bajo	pH medio	pH alto	yi..	(yi..) <sup>2</sup>	suma (yij.) <sup>2</sup>
Suelo	12.448	17.3922	19.4939	49.3341	2433.85	22249.98
	154.952	302.488	380.012	837.453		
Cascaión	11.7	16.382	19.9768	48.0588	2309.64	
	136.89	268.369	399.072	2309.64		
hematita	13.708	18.796	19.8318	52.3358	2739.03	
	187.909	353.289	393.300	2739.03		
Suelo + cascaión (1:1)*	12.952	17.4626	17.614	48.0286	2306.74	
	167.754	304.942	310.252	2306.74		
Suelo + cascaión (1:2)*	8.956	13.812	19.342	42.11	1773.25	
	80.209	190.771	374.112	1773.25		
Suelo + cascaión (1:3)*	18.448	12.408	7.752	38.608	1490.57	
	340.328	153.958	60.093	1490.57		
Suelo + hematita (1:1)*	12.036	17.204	19.28	48.52	2354.19	
	144.865	295.977	371.71	2354.19		
Suelo + hematita (1:2)*	11.828	16.648	19.177	47.653	2270.80	
	139.901	277.155	367.757	2270.80		
Suelo + hematita (1:3)*	12.128	16.678	19.065	47.871	2291.63	
	147.088	278.155	363.474	2291.63		
Suelo + cascaión + hematita (1:1:1)*	10.024	14.904	19.5604	44.4884	1979.21	
	100.480	222.129	382.609	1979.21		
Suelo + cascaión + hematita (1:2:1)*	8.656	15.136	19.7674	43.5594	1897.42	
	74.926	229.098	390.750	1897.42		
Suelo + cascaión + hematita (1:1:2)*	9.92	13.316	19.0315	42.26	1786.54	
					$\Sigma = 25632.92$	

Resultados de sumas de cuadrados y cuadrados medios para el Análisis de Varianza

SSA=Sum(yi..) <sup>2</sup> /bn=	27.3474467
SSsub=(yij.) <sup>2</sup> /n-C	6880.18533
SSE=SST-Ssub=	6628.20335
SSAB=SSsub-SSA-SSB	6726.88855
SST=(yijk) <sup>2</sup> -C=	251.98198
SSB(A)=SSB+SSAB=	6852.83789
MSA=27.3474467/11=	2.48613152
MSB(A)=6852.83789/5=	1370.56758