



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

REMEDIACIÓN DE SUELOS IMPACTADOS POR CADMIO

TESIS

QUE PRESENTA:

EDITH ALICIA LÓPEZ MIGUEL

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADA EN QUÍMICA

ASESOR:

CENICEROS GOMEZ AGUEDA ELENA



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX. 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO:

PRESIDENTE: Profesor FLORES HERNANDEZ RICARDO

VOCAL: Profesor SANCHEZ MENDOZA ERNESTO

SECRETARIO: Profesor CENICEROS GOMEZ AGUEDA ELENA

SUPLENTE 1: Profesor SIFUENTES VAZQUEZ LUIS DANIEL

SUPLENTE 2: Profesor SANCHEZ GARCIA JESSICA JAZMIN

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE BIOGEOQUÍMICA AMBIENTAL (LABQA), FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

CENICEROS GOMEZ AGUEDA ELENA

SUSTENTANTE:

LÓPEZ MIGUEL EDITH ALICIA

Agradecimientos:

A la responsable de LABQA; Dra. Margarita Gutiérrez, por permitirme el uso de las instalaciones para realizar la parte experimental.

Al M. en C. Esaú Jiménez Ocampo por el apoyo en las determinaciones por ICP y el tiempo de enseñanza de los equipos.

A la QFB Reyna Roldán Armas por el apoyo técnico en general, las determinaciones en FRX y la paciencia en la enseñanza del sistema ocupado en el laboratorio.

Al Laboratorio de Geoquímica Ambiental del Instituto de Geología, en especial al Dr. Gerardo Martínez por las determinaciones de DRX, el préstamo de las celdas de lavado y el suelo biótico.

Especialmente, a la Dra. Agueda E. Ceniceros Gómez, por su paciencia y dedicación en la enseñanza, por darme la oportunidad de realizar el servicio social y titulación bajo su asesoría.

Al Dr. Ricardo Flores Hernández y Dr. Ernesto Sánchez Mendoza por sus revisiones y correcciones en el trabajo escrito.

Y a Daniel Villegas por el apoyo en la discusión de la interpretación de los fenómenos probables, en los resultados.

Dedicatorias:

A mis padres: Isabel y Emilio, por darme la oportunidad y motivarme para cursar una carrera universitaria. Gracias por todo su apoyo y comprensión en todo momento, aun en la distancia.

A mis hermanos: Jacqueline, Edmar y Oscar, por sus consejos, su compañía y su apoyo en todos los momentos buenos y malos.

A Daniel, por su infinita paciencia y su apoyo en la discusión de los resultados. Gracias por acompañarme en todos los tramites de titulación y en todo este camino de la Facultad de Química.

A mi abuela q.e.p.d., por brindarme un techo, a mis tíos y primos por sus enseñanzas y apoyo.

A mis compañeros y amigos de la facultad Karen, Susana, Citlali, Eduardo y Alan, por su compañía y apoyo.

Contenido

1	INTRODUCCION.....	7
2	OBJETIVOS.....	9
2.1	Objetivo general.....	9
2.2	Objetivos particulares.....	9
3	HIPÓTESIS	9
4	MARCO TEÓRICO.....	10
4.1	CADMIO.....	10
4.2	PROCEDENCIA DE CADMIO EN EL MEDIO AMBIENTE.....	10
4.3	TOXICIDAD DE CADMIO	12
4.4	GEOQUÍMICA DEL CADMIO.....	14
4.5	MÉTODOS DE REMEDIACIÓN E IMPACTO AMBIENTAL.....	19
4.5.1	Métodos de remediación conforme a la técnica.....	19
4.5.2	Métodos de remediación conforme el lugar.....	20
4.5.2.1	MÉTODOS IN SITU.....	20
4.5.2.2	MÉTODOS EX SITU.....	25
4.5.3	Métodos de remediación empleados.....	27
4.6	NORMATIVIDAD MEXICANA.....	32
4.6.1	NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.....	32
4.7	TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA CARACTERIZAR LOS SUELOS.....	34
4.7.1	Potencial de neutralización.....	34
4.7.2	Espectrometría de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES).....	35
4.7.3	Fluorescencia de Rayos X (FRX).....	37
5	METODOLOGÍA.....	38
5.1	Elección de muestras.....	39
5.2	Caracterización de suelos.....	39
5.2.1	Caracterización física: pH y conductividad eléctrica.....	39
5.2.2	Caracterización química: concentración total y concentración soluble.....	40
5.3	Ejecución de propuestas de remediación.....	40
5.3.1	Inmovilización por pH.....	40
5.3.2	Inmovilización con materia orgánica	42

5.3.3	Lavado de suelo con EDTA y Ácido Cítrico	43
6	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	45
6.1	Caracterización de suelos.....	45
6.1.1	Caracterización física: pH y conductividad eléctrica.....	46
6.1.2	Caracterización química: concentración total y concentración soluble.	46
6.2	Ejecución de propuestas de remediación.....	47
6.2.1	Inmovilización por pH.....	47
6.2.2	Inmovilización con materia orgánica.	57
6.2.3	Lavado de suelo con EDTA y Ácido Cítrico	62
6.3	Comparativa de metodologías de remediación empleadas.	70
7	CONCLUSIONES.....	72
8	REFERENCIAS	74
9	ANEXOS	77
9.1	Concentración total de metales, obtenida mediante Fluorescencia de Rayos X en mg/Kg.....	77
9.2	Concentración soluble de todos los metales después del procedimiento de inmovilización con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y MO, obtenida por Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente en mg/L.....	78
9.3	Concentración soluble de todos los metales después de los lavados con EDTA y Ácido cítrico, obtenida por Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente en mg/L.....	80
9.4	Constante del producto de solubilidad metal-hidróxido.....	82

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Concentración de cadmio en suelos afectados por actividades industriales.	11
Tabla 2. Contenido de cadmio en minerales.	14
Tabla 3. Concentraciones de referencia totales (C_{RT}) permitidas conforme el uso del suelo.	33
Tabla 4. Concentraciones de referencia solubles (C_{RS}) permitidas.	33
Tabla 5. Masa de las muestras de suelos contaminados con Cd utilizadas para la valoración volumétrica.	41
Tabla 6. Masas de suelo y $Ca(OH)_2$ utilizadas en la inmovilización de cadmio.	41
Tabla 7. Masa de suelo y MO utilizada para la inmovilización de cadmio.	42
Tabla 8. Masa de cada muestra de suelo utilizada para los lavados químicos.	44
Tabla 9. Conductividad eléctrica, pH y masa para las muestras 726-18 y 727-18.	46
Tabla 10. Concentración total, concentración soluble y % de Cd geodisponible contenido en las muestras 726-18 y 217-18.	47
Tabla 11. Volumen de NaOH vs pH obtenidos para la muestra 727-18 y su duplicado (727-18 DUP).	48
Tabla 12. Volumen de NaOH vs pH para la muestra 726-18 y su duplicado (726-18 DUP).	49
Tabla 13. Volumen de $Ca(OH)_2$ añadido vs pH para la muestra 727-18 y su duplicado (727-18 DUP).	51
Tabla 14. Cantidad de NaOH requerido para llegar a pH= 9 y 9.5 en cada muestra.	53
Tabla 15. Cantidad de $Ca(OH)_2$ requerido para llegar a pH= 9 y 9.5 en la muestra 727-18.	53
Tabla 16. Concentraciones de metales que reaccionan con hidróxidos, encontrados al realizar FRX, en las muestras 726-18 y 727-18.	54
Tabla 17. Concentración soluble de Cadmio a un mes de envejecimiento después de la adición de $Ca(OH)_2$ de forma sólida.	55
Tabla 18. Concentración soluble de Cadmio después de un mes de añadir Enmienda Orgánica o Carbón Activado al 1.5, 5 y 10%, a las muestras 726-18 y 727-18 de forma sólida.	58
Tabla 19. Concentración soluble de cadmio determinadas en la disolución de lavado después del tratamiento por ICP-OES.	62
Tabla 20. Porcentaje extraído de cadmio total en cada lavado y por cada concentración de quelante utilizado en la muestra 726-18 y 727-18.	66
Tabla 21. Concentración soluble de cadmio después de los lavados medidas en las muestras 727-18 y 726-18.	69
Tabla 22. Porcentaje de inmovilización/extracción del cadmio en las muestras 726-18 y 727-18 al aplicar la propuesta de remediación listada.	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Especiación y ciclo del cadmio en el medio ambiente.....	15
Figura 2. Diagrama Eh vs. pH para cadmio.....	16
Figura 3. Distribución de cadmio en el suelo conforme a su movilidad.....	17
Figura 4. Métodos de remediación de suelos clasificados por técnica.....	20
Figura 5. Diferentes mecanismos de adsorción de los metales al biocarbón.....	29
Figura 6. Esquema general de una valoración volumétrica.....	34
Figura 7. Esquema general del equipo de ICP-OES.....	36
Figura 8. Esquema de la composición de un equipo de FRX portátil.....	38
Figura 9. Mapa de concentraciones de cadmio superficial obtenidas por FPXRF	45
Figura 10. Gráfica de pH vs volumen de NaOH obtenidos en la muestra 726-18.	50
Figura 11. Gráfica de pH vs volumen de NaOH obtenidos en la muestra 727-18.	50
Figura 12. Gráfica de pH vs volumen de Ca(OH) ₂ vs pH obtenidos en la muestra 727-18.....	52
Figura 13. Gráfica % Cd soluble vs Ca(OH) ₂ en la muestra 726-18.....	56
Figura 14. Gráfica Cd soluble vs % Ca(OH) ₂ en la muestra 727-18.....	56
Figura 15. Gráfica del porcentaje de inmovilización de cadmio en las muestras 727.-18 y 726-18 vs % Ca(OH) ₂ sólido añadido a las muestras.....	57
Figura 166. Gráfica de Cd soluble vs porcentaje de materia orgánica para la muestra 726-18.....	60
Figura 177. Gráfica del Cd soluble vs porcentaje de materia orgánica para la muestra 727-18.....	60
Figura 188. Gráfica del porcentaje de inmovilización de cadmio vs porcentaje de carbón activado añadido.....	61
Figura 1919. Gráfica del porcentaje de inmovilización de cadmio vs porcentaje de enmienda orgánica añadida.....	61
Figura 20. Gráfica concentración soluble de cadmio vs número de lavado, después del tratamiento en la muestra 726-18.....	64
Figura 212. Especiación de EDTA y AC en función del pH.....	65
Figura 22. Gráfico de concentración soluble de cadmio medida en el suelo de la muestra 727-18 después de realizar los lavados.....	68
Figura 233. Gráfico de concentración soluble de cadmio medida en el suelo de la muestra 726-18 después de realizar los lavados.....	68

1 INTRODUCCION

Debido a las actividades antropogénicas tales como la minería, fundición, desecho de baterías Cd-Ni, riego con aguas residuales, uso de fertilizantes fosfatados entre otras, se observan concentraciones de metales pesados en el medio ambiente que no son usuales de forma natural, uno de estos metales que es muy tóxico y móvil es el cadmio (Cd), del cual su solubilidad se ve afectada por el pH, este puede pasar del suelo a agua subterránea, así como a la fauna y flora del medio y debido al consumo de estos puede llegar al ser humano, dando paso a la intoxicación crónica por Cd catalogada como *itai-itai*, la cual causa disfunción tubular renal, osteomalacia y osteoporosis, ya que el Cd puede reemplazar al Ca en el cuerpo y en concentraciones mayores es cancerígeno.

En este trabajo se plantean 4 métodos de remediación para Cd en muestras de suelos impactados dentro de una planta de zinc tomando en cuenta la NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 la cual establece los criterios para la caracterización y determinación de concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio, vanadio y sus compuestos inorgánicos; así como los criterios de remediación, en la cual se plantea que las concentraciones de referencia totales (CR_T) objetivo para Cd al momento de la remediación son de 37 mg/kg para suelos de uso agrícola, residencial y comercial y de 450 mg/kg para uso industrial y para las concentraciones de referencia solubles (CR_s) se plantea 0.100 mg/L, considerando estos valores como el valor máximo para evitar riesgos al medio ambiente.

De 14 muestras, de suelos seleccionadas del sitio impactado, se clasificaron en dos grupos con las concentraciones totales de Cd más altas (el primer grupo de 450-757 mg/Kg y el segundo con concentraciones mayores que 1000 mg/Kg) para evaluar las opciones de remediación. En las muestras de suelos se realizó la caracterización física (conductividad eléctrica y pH) y química (concentración total de Cd (Fluorescencia de Rayos X) y concentración soluble de Cd (Espectroscopia de emisión atómica con detector óptico (ICP-OES))). De los resultados de la caracterización se eligieron dos muestras representativas para los estudios de remediación, la muestra 727-18 con la más alta concentración total de Cd y la geodisponibilidad más alta, la muestra 726-18 con concentración media-alta y con alta geodisponibilidad.

Se propuso una inmovilización del Cd aumentando el pH del suelo con disoluciones de NaOH y $Ca(OH)_2$, en primer lugar, determinando el volumen requerido de estas para obtener pH de 9.0 y 9.5. Adicionalmente se propuso una precipitación de $Cd(OH)_2$ con hidróxido de calcio.

El otro tipo de inmovilización que se evaluó fue utilizando adsorbentes de cationes como la materia orgánica, en este caso se utilizaron carbón activado, y una enmienda orgánica (suelo biótico). En estos experimentos se utilizaron 3 concentraciones diferentes de cada propuesta y se dejó envejecer, para posteriormente determinar su geodisponibilidad esperando que haya disminuido, y así obtener la concentración soluble objetivo indicada en la norma de 0.100 mg/L.

Finalmente, se propuso un lavado químico con EDTA y ácido cítrico para remover el Cd de los suelos impactados, con el cual se espera que se complejen los metales contenidos en los suelos, descontaminando así el suelo y que se cumpla el límite establecido en la norma para concentraciones totales de 37 mg/Kg para suelos de uso agrícola, residencial y comercial o de 450 mg/kg para uso industrial y/o concentración soluble indicada en la norma de 0.100 mg/L.

2 OBJETIVOS.

2.1 Objetivo general.

Plantear una propuesta de remediación para suelos impactados con cadmio provenientes de un predio utilizado en una planta de zinc, cumpliendo con el límite máximo permisible de cadmio soluble conforme a la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, evitando alterar la calidad del suelo.

2.2 Objetivos particulares.

- Caracterizar fisicoquímicamente los suelos impactados con cadmio para plantear las estrategias de remediación.
- Evaluar la remediación de los suelos impactados mediante una inmovilización química, con NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$, para obtener en el suelo un pH=9.5.
- Evaluar la remediación de los suelos impactados mediante la inmovilización del cadmio fijándolo con materia orgánica: carbón activado y enmienda orgánica.
- Evaluar la remediación de los suelos impactados mediante un lavado químico, extrayendo el cadmio, con agentes quelantes: EDTA y Ácido Cítrico.
- Proponer la técnica de remediación más viable, que afecte la calidad del suelo lo más mínimo posible.

3 HIPÓTESIS

Los suelos impactados con cadmio se pueden remediar por medio de la inmovilización por precipitación al aumentar el pH, usando adsorbentes o por medio del lavado de suelos con agentes quelatantes logrando las concentraciones establecidas en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

4 MARCO TEÓRICO

4.1 CADMIO

El cadmio (Cd) es un oligoelemento, es decir se encuentra en pequeñas cantidades en los seres vivos y su ausencia o exceso pueden ser perjudiciales. Este oligoelemento no es esencial en las plantas y se encuentra presente en todo el medio ambiente (Fasih, 2021). Ha sido considerado un contaminante extremadamente alarmante debido a su alta toxicidad y gran solubilidad en el agua, es sumamente peligroso debido a su alta movilidad y los efectos que causa aun con concentraciones pequeñas (P. Das, 1997). El contenido medio de Cd de la corteza es de 0,2 mg / kg. En los suelos, el Cd se encuentra en concentraciones de 0.01 a 1 mg / kg con una media mundial de 0.36 mg/kg (Andreas, 2019). La mayoría del Cd se usa para la producción de baterías (83%), mientras que el resto se usa para aleaciones, recubrimientos, enchapados y un estabilizador para plásticos (Zhang, 2019).

4.2 PROCEDENCIA DE CADMIO EN EL MEDIO AMBIENTE.

Las actividades antropogénicas (actividades realizadas por los seres humanos como minería, fundición, desechos urbanos, fabricación de metales, desecho de baterías Cd-Ni combustión de carbono, riego con aguas residuales, derrames petroquímicos y uso de fertilizantes fosfatados) aumentan la concentración de Cd en el medio ambiente y al no eliminarse mediante procesos químicos o actividad microbiana su concentración persiste durante periodos largos de tiempo (Fasih, 2021). La contaminación de metales daña los ecosistemas y la salud humana por la ingestión directa de alimentos contaminados, el contacto físico con el suelo contaminado, a través de la cadena alimentaria (suelo-planta-humano o suelo-planta-animal-humano), el consumo de agua contaminada, la reducción de la calidad de los alimentos y también la reducción de tierras aptas para la agricultura. El cadmio es altamente tóxico para los organismos vivos y los seres humanos, afectando la actividad biológica en organismos terrestres y acuáticos (Fasih, 2021).

La fracción de Cd ambientalmente móvil consiste en Cd soluble en agua, Cd adsorbido inespecífico y complejos organometálicos. En cuanto al agua subterránea, del 55 al 90% del cadmio soluble se encuentra como ion divalente (Cd^{2+}), mientras que el cadmio restante se encuentra como complejos orgánicos e inorgánicos (CdCl^+ , CdCl_2 , CdCl_3^- , $\text{Cd}(\text{SO}_4)_2^{2-}$, CdSO_4 , CdHCO_3^- , CdCO_3 , $\text{Cd}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, CdOH^+ , $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cd}_2\text{OH}^{3+}$, CdNO_3^+). (Andreas, 2019).

En la tabla 1, se presenta la distribución general de concentración promedio de Cd medida en suelos contaminados por actividades antropogénicas (Andreas, 2019).

Tabla 1. Concentración de cadmio en suelos afectados por actividades industriales.

Procedencia	Concentración de Cd promedio (mg/kg)	Concentración de Cd máxima (mg/kg)
Industria minera y metálica	37.6	289
Producción de fertilizantes, químicos y petróleo	0.51	2.13
Textiles	42	83.6
Pieles	0.63	1.26
Productos no metálicos	25.8	72

NOTA Fuente: Andreas, 2019

Las formas en las que se introduce el cadmio al medio ambiente se pueden agrupar en 3 grupos generales:

- I. "Origen natural y liberación de Cd". Las concentraciones elevadas de cadmio en el agua subterránea están relacionadas con tipos de rocas con mayor contenido de Cd, por ejemplo, sulfuros. El cadmio se libera en el contexto de la meteorización (descomposición de minerales o rocas en la superficie) o la acidificación causada naturalmente (p. ej. lluvia acida).
- II. "Liberación inducida antropogénicamente de Cd natural". En este caso, el cadmio tiene origen en fuentes naturales, pero su liberación es causada por influencias antropogénicas, por ejemplo, deposición atmosférica o acidificación ligada a la desnitrificación de fertilizantes nitrogenados (oxidándose y formando ácido nítrico).
- III. "Entrada de Cd antropogénico". La razón más probable del cadmio elevado en las aguas subterráneas es debido a la deposición atmosférica y los fertilizantes fosfatados (ya que el Cd puede reemplazar al Ca en minerales de fosfato y en las rocas fosfóricas, la cual se utiliza en la producción de fertilizantes). Otras entradas están vinculadas a las actividades industriales y al tráfico. (Andreas, 2019)

En el grupo I y II, el cadmio se introduce en el medio ambiente principalmente por sorción o precipitación debido a los minerales de sulfuro, carbonato y fosfato.

4.3 TOXICIDAD DE CADMIO

La Agencia de Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades de los Estados Unidos publica periódicamente una lista de sustancias tóxicas orgánicas e inorgánicas, ordenadas según su toxicidad inherente y su diseminación, es decir, su potencial de impacto ambiental. En 2019, el arsénico, el plomo y el mercurio ocuparon los tres primeros puestos, siendo el cadmio el séptimo (Nurchi, 2020).

Toxicidad en el ser humano.

La toxicidad del Cd afecta a múltiples órganos del cuerpo humano, este entra generalmente con la dieta humana como en vegetales, se acumula principalmente en los riñones y causa daños graves, que incluyen enfisema pulmonar, daño tubular renal y cálculos renales, en cantidades mayores produce cáncer. Aproximadamente la mitad del Cd total que ingresa al cuerpo se almacena en los riñones y llega a tener una vida dentro de este de 10 años (Khan, 2017).

La recomendación de la OMS (organización mundial de la salud) para la cantidad de cadmio en agua de calidad para consumo es menor a 3 µg/L (Andreas, 2019).

El cadmio puede reemplazar al calcio (Ca), debido a que tiene una carga idéntica y un radio iónico y un comportamiento químico similares (Ullah, 2021), puede transferirse fácilmente al cuerpo humano y almacenarse en varios órganos (Fasih, 2021). La intoxicación crónica por cadmio se conoce como *itai-itai*, la cual causa disfunción tubular renal, osteomalacia y osteoporosis. La ingesta mensual tolerable de Cd es de 25 µg/kg de peso corporal debido a su larga vida media biológica en humanos de 10 a 35 años (Andreas, 2019). El Cd se ha clasificado como carcinógeno humano por la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) (Khan, 2017).

Toxicidad en plantas.

En las plantas, al haber una concentración elevada de cadmio, se inhibe el crecimiento de las plantas y conduce a la necrosis, el cadmio además inhibe la fijación de carbono y disminuye el contenido de clorofila, así como la producción de oxígeno y la actividad fotosintética, la clorosis (insuficiencia de clorofila por alteraciones de las proporciones de Fe:Zn), y el crecimiento desviado son síntomas fácilmente identificables causados por la toxicidad del cadmio (P. Das, 1997). En las raíces, la absorción de cadmio puede ocurrir como complejos inorgánicos, es decir, CdSO₄, CdCl⁺ y CdCl₂ (Ullah, 2021). La exposición al cadmio en el suelo induce estrés osmótico en las plantas al minimizar el contenido relativo de agua de las hojas, la conductancia estomática y la transpiración, lo que resulta en daños

fisiológicos a las plantas, también provoca la sobreproducción de especies reactivas de oxígeno y da como resultado daños en las membranas de las plantas y destrucción de biomoléculas y orgánulos celulares (Fasih, 2021). El cadmio interfiere con la absorción, transporte y uso de elementos como calcio (Ca), magnesio (Mg), fósforo (P) y potasio (K), debido a similitudes químicas que tienen entre ellos, también interfiere con el metabolismo del agua. La acidificación del suelo mejora la biodisponibilidad de cadmio para las plantas y los exudados de las raíces mejoran su solubilidad (Ullah, 2021).

Comportamiento y toxicidad del cadmio en suelos.

La biodisponibilidad es un factor importante que rige la toxicidad del Cd en el suelo (Khan, 2017). El Cd absorbido por la materia orgánica, las arcillas y el óxido hidratado de Fe, Mn y Al provocan que la actividad del metal sea considerablemente más baja que los valores de equilibrio de los compuestos inorgánicos conocidos. Los quelatos de metales solubles de bajo peso molecular se forman en la solución del suelo; esto mantiene baja la actividad del metal libre, pero aumenta muchas veces la concentración de metal soluble. Tanto la adsorción como la quelación se ven fuertemente afectadas por el pH del suelo, en los suelos que tienen mayor capacidad de absorción de metales tendremos la disminución de absorción del metal para las plantas. La fitotoxicidad de los metales (grado de efecto tóxico producido por un compuesto sobre el crecimiento de las plantas) solo puede producirse si los metales pueden pasar del suelo a las raíces de la planta, se ha encontrado que el Cd se acumula con mayor frecuencia en las plantas con raíces numerosas y delgadas en contraste con las plantas con pocas raíces gruesas (P. Das, 1997).

El cadmio puede sustituir a los cationes divalentes, como Ca, Fe, Zn, Pb y Co en varios minerales debido a su radio iónico similar, de igual manera el Cd tiene propiedades similares a calcio y magnesio (Khan, 2017), también puede constituir algunos minerales como se muestra en la Tabla 2.

Los contenidos elevados de Cd en suelos y sedimentos generalmente están relacionados con la abundancia de minerales arcillosos, carbonatos, materia orgánica y óxidos hidratados, así como ciertas condiciones fisicoquímicas, como pH elevado y / o condiciones anóxicas, mientras que el Cd a menudo se une a la fracción intercambiable o menos estable, carbonatos y óxidos hidratados. Otros metales pesados, como Pb y Cu, se unen más fuerte a la fracción orgánica y sulfídica, esta es una probable explicación del comportamiento hidroquímico y la fácil movilización del Cd, en comparación con otros metales pesados. (Andreas, 2019). El Cd se puede encontrar en todos los tipos de minerales de zinc (Zn) como elemento invitado debido a la similitud geoquímica (Khan, 2017).

Tabla 2. Contenido de cadmio en minerales.

Mineral	Composición	Concentración
Esfalerita	(Zn,Cd)S	<2%
Greenockita	CdS	77.80%
Calcopirita	CuFeS ₂	<110
Marcasita	FeS ₂	<50
Arsenopirita	FeAsS	<5
Galena	PbS	<3000
Tetraedrita	(Cu,Fe,Zn,Ag) ₁₂ SbAs ₄ S ₁₃	80 a 2000
Magnetita	Fe ₃ O ₄	<0.31
Limonita	Óxidos de hierro hidratados	<1000
Óxidos de manganeso	Óxidos de manganeso hidratados	<1000
Anglesita	PbSO ₄	120 a >1000
Calcita	CaCO ₃	<1 a 23
Smithsonita	ZnCO ₃	<2.35%
Otavita	CdCO ₃	65.18 %
Piromorfita	Pb ₅ Cl(PO ₄) ₃	<1 a 8
Escorodita	FeAsO ₄ 2H ₂ O	<1 a 5.8
Apatita	Ca ₅ (F,Cl)(PO ₄) ₃	0.14 A 0.15
Bindheimita	Pb ₂ Sb ₂ O ₆ (O,OH)	100 a 1000
Silicatos		0.03 a 5.8

Nota Fuente: Andreas, 2019

Concentración dada en mg/kg, excepto cuando se indica porcentaje.

4.4 GEOQUÍMICA DEL CADMIO.

La deposición de Cd en plantas y suelos contaminados con cadmio plantea serios problemas para la salud de animales y humanos debido a su alta movilidad en estos medios, de igual manera es sumamente biopersistente, puede permanecer residiendo o generando sus efectos toxicológicos durante muchos años después de ser absorbidos por los organismos. (Fasih, 2021). La mayoría de los contaminantes inorgánicos en los suelos no sufren degradación química o microbiana y su concentración persiste en el suelo por largos períodos de tiempo después de su ingreso al suelo. Los metales pesados en los suelos se encuentran predominantemente absorbidos, sin embargo, puede haber cambios en la biodisponibilidad y las formas químicas de los contaminantes metálicos (Ullah, 2021 y Nurchi, 2020).

La especiación (forma química) del metal en la solución del suelo dependerá del elemento metálico, el pH y la presencia de otros iones; las acciones tóxicas de los iones de metales pesados se llevan a cabo principalmente en enzimas, la inhibición

de estas en algunos casos es resultado de grupos catalíticamente activos o por la desnaturalización de proteínas (P. Das, 1997).

El cadmio tiene una selectividad diferente a la de otros metales pesados, ya que forma principalmente complejos con la fracción de materia orgánica disuelta hidrofílica y neutra, mientras que otros metales pesados se unen a fracciones de materia orgánica disuelta hidrófobas ácidas e hidrofílicas ácidas. Generalmente se encuentra como Cd^{2+} (uno de los metales pesados más móviles del medio ambiente) y se moviliza en condiciones ácidas y oxidantes. El nivel de movilidad de los metales pesados en solución en términos de variación de pH y fuerza iónica es del siguiente orden: $Cd^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+}$ (Andreas, 2019).

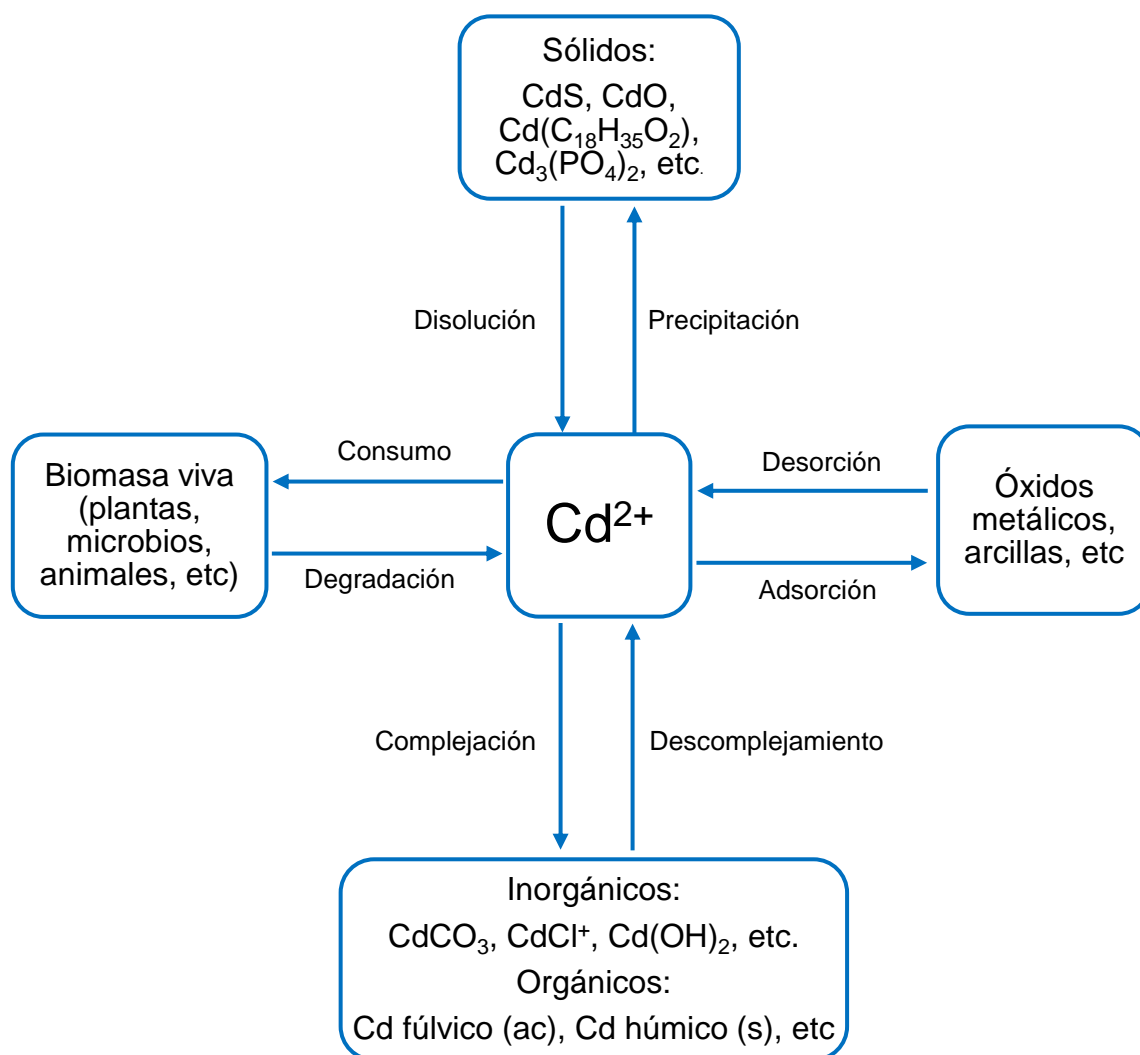


Figura 1. Especiación y ciclo del cadmio en el medio ambiente.

NOTA Fuente: Zhang, 2019

En la naturaleza, los compuestos de Cd pueden existir en varias fases y se pueden encontrar en el aire, el agua y los sedimentos. Estas fases son intercambiables a través de reacciones tales como quelación, adsorción/desorción y precipitación/disolución, en la Figura 1 se muestra de forma resumida los intercambios que se pueden efectuar (Zhang, 2019).

La sorción de cadmio se incrementa por la presencia de grandes cantidades de óxidos hidratados, minerales arcillosos y materia orgánica. De igual manera se puede encontrar como complejo soluble en agua como CdCl^+ y $\text{Cd}(\text{SO}_4)_2^{2-}$, los complejos de Cd más estables son con los aniones cloruro, carbonato, sulfato y bisulfuro como ligantes (Andreas, 2019).

Los ligandos orgánicos e inorgánicos en las soluciones del suelo, como la materia orgánica disuelta y los iones de cloruro, pueden formar complejos con Cd, promoviendo así la disolución de Cd (Yuan, 2021).

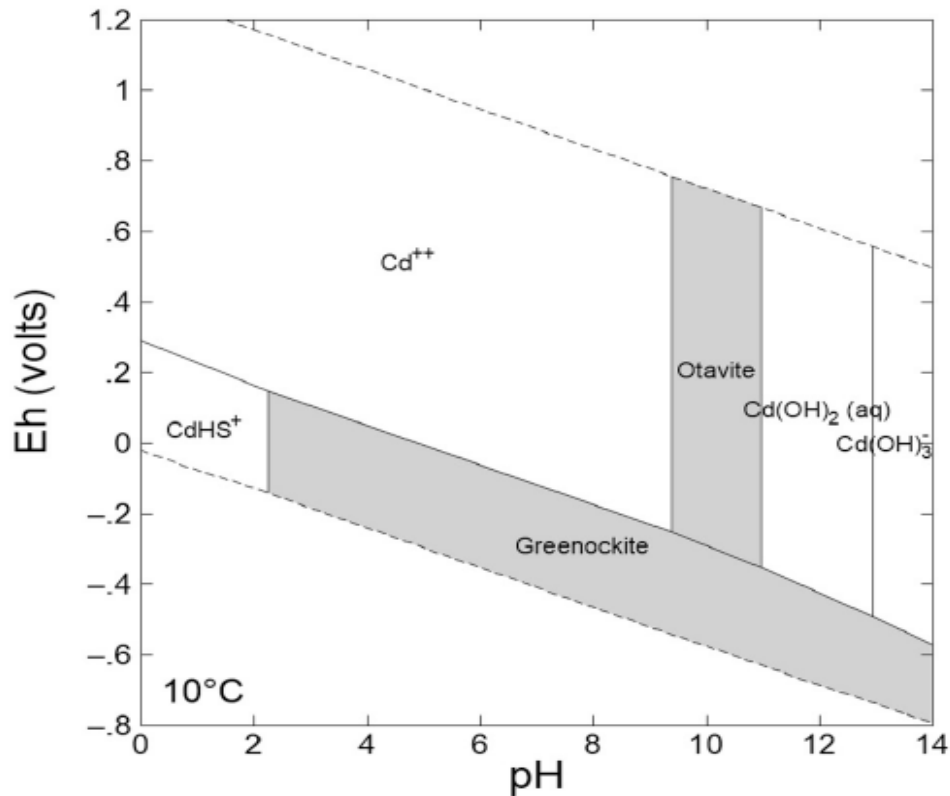


Figura 2. Diagrama Eh vs. pH para cadmio.

NOTA Fuente: Andreas, 2019

Las concentraciones de las especies disueltas son $[\text{Cd}^{2+}] = 10^{-8}$ M, $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-3}$ M, $[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-3}$ M

La fase adsorbida consiste en Cd unido a superficies minerales o unido débilmente como complejos organometálicos insolubles. Los principales mecanismos involucrados en la adsorción de metales traza son la formación de complejos superficiales y el intercambio iónico (Ullah, 2021). El pH, en la solución del suelo, influye en la movilidad del Cd debido a la hidrólisis del metal, la formación de pares iónicos, la solubilidad de la materia orgánica, la carga superficial de oxihidróxidos, la materia orgánica y los bordes en materiales arcillosos. Con el aumento del pH, la retención de metales en las superficies minerales aumenta a través de la adsorción y la precipitación. Para cationes de metales pesados y de transición con carga divalente, como en el caso de Cd^{2+} , se absorben formando complejos de esfera interna y su absorción es más fuerte en comparación con cationes alcalinotérreos. (Sparks, 2003). Se puede apreciar la distribución de algunas especies solubles y no solubles de Cd en el ambiente en función del potencial y el pH (Figura 2).

Por otro lado, tenemos dividido al Cd que se puede movilizar en el ambiente en Cd soluble en agua, Cd absorbido en superficies minerales o complejado débilmente en compuestos organometálicos y Cd complejado con moléculas orgánicas. La fracción estable de Cd está asociada con la matriz del suelo o unida como complejos superficiales en oxihidróxidos, materia orgánica, silicatos, sulfuros u otros minerales estables (Figura 3).

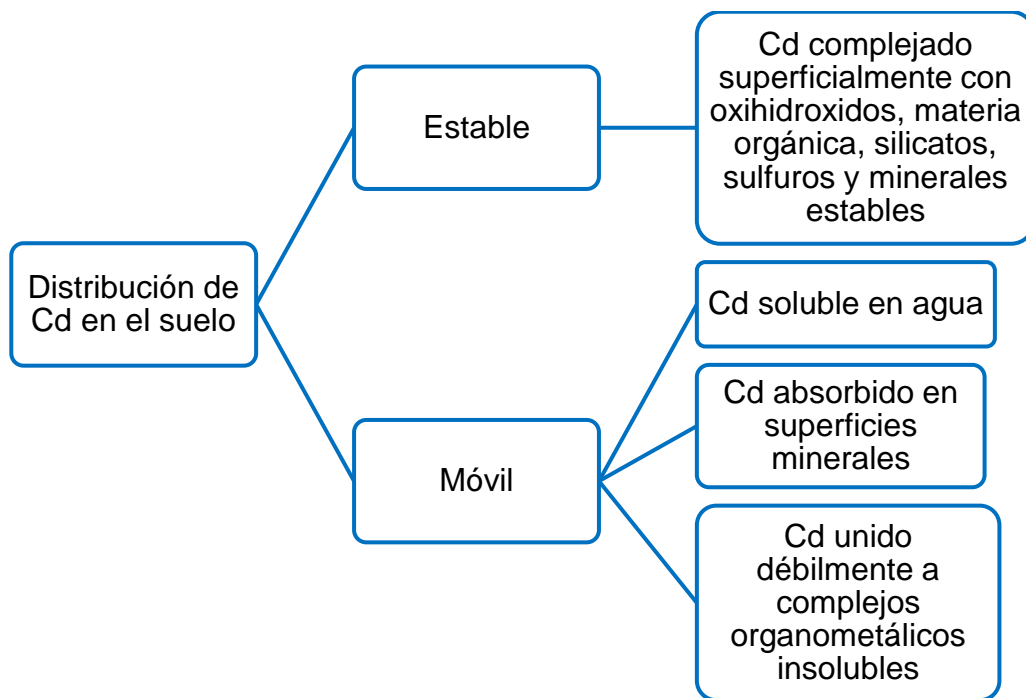


Figura 3. Distribución de cadmio en el suelo conforme a su movilidad.

Por lo general, el cadmio móvil se introduce artificialmente mediante deposición; mientras que el Cd originado a partir de materiales geogénicos suele estar presente en la fracción insoluble residual, lo que significara estabilidad en el ambiente.

Los parámetros más importantes que controlan la solubilidad y movilidad del Cd en ambientes acuáticos son el pH, la concentración de carbono orgánico e inorgánico disuelto y la presencia de arcilla y oxihidróxidos de Fe, Mn y Al. Las concentraciones de cadmio en el agua subterránea a menudo se controlan por sorción y coprecipitación más que por equilibrio químico (Andreas, 2017).

A pesar de que el cadmio forma varios complejos (con aminas, azufre, cloro y quelatos), el contenido de materia orgánica es otro factor que influye en su comportamiento químico, ya que las sustancias orgánicas con una alta masa molecular tienen una alta afinidad con los metales pesados y forman complejos insolubles en agua. En general la distribución de los metales pesados y metaloides es alta en la capa superior del suelo y disminuye a medida que aumenta la profundidad (Raffa, 2021). Las enmiendas orgánicas como la composta, el estiércol de granja, los residuos de cultivos y los desechos biosólidos reducen efectivamente la disponibilidad de cadmio para las plantas, incluso en suelos contaminados con alto contenido de este metal (Ullah, 2021).

La forma que se ve afectado el coeficiente de distribución K_d de Cd se relaciona con los siguientes parámetros en el orden: pH > capacidad de intercambio catiónico > oxihidróxidos > arcilla > materia orgánica.

La sorción de Cd disminuye con el aumento de la fuerza iónica debido a la competencia con otros cationes disminuye la actividad de Cd^{2+} , la formación de pares/complejos de iones con menor afinidad de sorción, menor pH y cambios en el potencial electrostático. La sorción de Cd a valores de pH por debajo del punto de carga cero es una indicación de la fijación a través de la complejación de la superficie de la esfera interna o la adsorción a sitios de unión negativos permanentes, mientras que la fijación de Cd sigue el modelo de sorción de dos sitios el Cd se adsorbe en sitios de unión altamente energéticos, el segundo paso implica una difusión lenta y dependiente del tiempo de Cd en la matriz mineral. La sorción en materia orgánica se produce con grupos carboxilo o fenol negativos, pero también a través de la formación de complejos de quelatos, para el carbono orgánico disuelto la sorción de Cd depende del pH y se produce a pH > 4; mientras que la sorción sobre la arcilla es independiente del pH, la desorción de cadmio aumenta con la disminución del pH y la concentración de ligandos orgánicos en solución, por ejemplo, citrato, lo que mejora la desorción debido a la formación de complejos. En el rango de pH de 3 a 8, se produce la liberación de Cd adsorbido inespecífico, que aumenta con el aumento de la salinidad. (Andreas, 2019).

Aunque la mayor parte de la movilidad de metales pesados en suelos observada de forma experimental parece depender del pH de la solución y la carga total de metales, también se ha encontrado que la materia orgánica disuelta es significativa para esta movilidad (Sauvé, 2000).

4.5 MÉTODOS DE REMEDIACIÓN E IMPACTO AMBIENTAL.

En la legislación mexicana (NOM-138-Semarnat-2003), el término remediación de suelos se entiende como el conjunto de acciones necesarias para recuperar y reestablecer sus condiciones, con el propósito de que éste pueda ser destinado a alguna de las actividades previstas en el programa de desarrollo urbano o de ordenamiento ecológico que resulte aplicable para la zona respectiva (INECC, 2017).

Al efectuar una remediación ambiental se busca realizar acciones que remuevan, neutralicen o inmovilicen los elementos contaminantes del medio ambiente. Dado que los metales no pueden descomponerse por vía biológica, física ni química, la remediación de sitios contaminados con metales o metaloides se limita a la alteración de su solubilidad, movilidad y/o toxicidad (INECC, 2017).

Los métodos de remediación se pueden clasificar aproximadamente en dos categorías (Nurchi, 2020):

- I. Aquellos que dejan los elementos tóxicos en el suelo, inmovilizándolos para evitar su migración.
- II. Aquellos que eliminan los contaminantes del suelo, reservándolos potencialmente para usos futuros.

4.5.1 Métodos de remediación conforme a la técnica.

Los métodos de remediación se pueden clasificar mediante la técnica empleada, estas técnicas se basan en procesos físicos, químicos y biológicos. Los métodos físicos son muy eficientes para tratar los suelos removidos y para grandes cantidades de suelo en el sitio, pero son muy costosos. Los métodos químicos también son muy efectivos, pero pueden dar pauta a una nueva contaminación debido a la presencia de los agentes químicos empleados. Los métodos fisicoquímicos son simples y fáciles de aplicar, pero son muy costosos. Los métodos de biorremediación son respetuosos con el medio ambiente y rentables, pero el tiempo de degradación es muy lento (Raffa, 2021). En la Figura 4 se mencionan diferentes técnicas utilizadas para remediación de suelos.

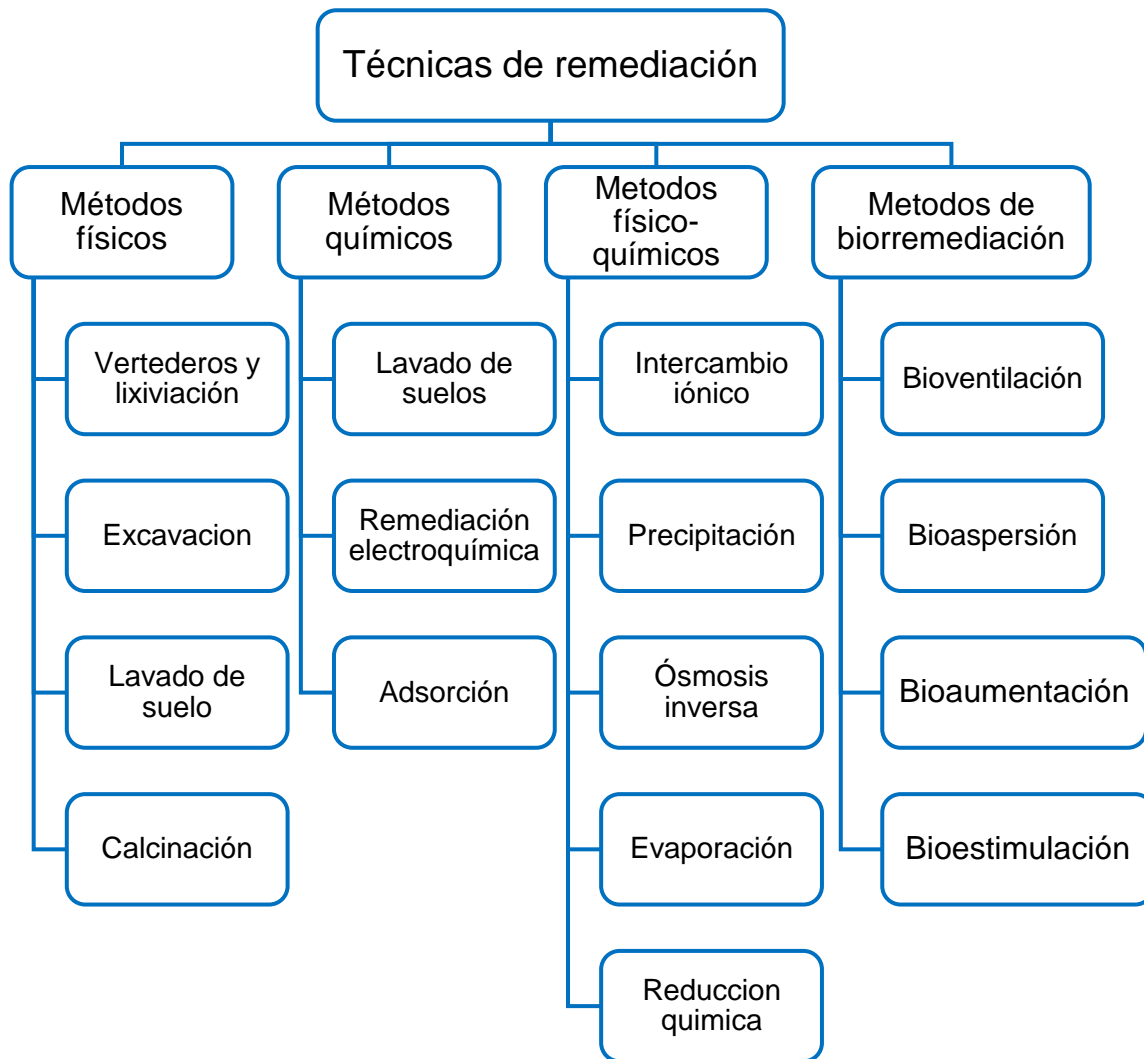


Figura 4. Métodos de remediación de suelos clasificados por técnica.

4.5.2 Métodos de remediación conforme el lugar.

Dependiendo del lugar en donde se lleva a cabo el tratamiento de un suelo, el tipo de remediación se pueden clasificar en *in situ* y *ex situ*.

4.5.2.1 MÉTODOS *IN SITU*.

Los métodos de remediación *in situ* se realizan en el lugar de la contaminación, no es necesario excavar el suelo, minimizando las vías de exposición. A continuación, se mencionan técnicas de remediación *in situ*.

Volatilización. Se efectúa la extracción mecánica por ventilación del aire a través del suelo contaminado (de compuestos orgánicos volátiles). Con ayuda de un ventilador de tiro, se provoca el flujo del aire a través del suelo mediante una tubería ranurada o una malla, protegiendo el arrastre de partículas del suelo (Sparks, 2003).

Inmovilización. La inmovilización química in situ es una tecnología de remediación apropiada para la situación actual de la mayoría de los suelos contaminados con cadmio, y se puede lograr cambiando los patrones de cadmio en los ambientes del suelo mediante el uso de enmiendas o agentes de inmovilización para inhibir la movilidad y la biodisponibilidad del cadmio, siendo rentables y amigables con el medio ambiente, varios materiales orgánicos naturales (residuos de plantas y estiércol animal) y procesados (biocarbón). Esta técnica minimiza el riesgo de contaminación de la cadena alimentaria al reducir la absorción de metales por parte de las plantas y la contaminación fuera del sitio a través de la erosión y la lixiviación, entre las diferentes enmiendas orgánicas, el biocarbón de lodos de depuradora, la composta de desechos sólidos y los fertilizantes orgánicos han mostrado resultados prometedores para la producción de plantas, mientras que el estiércol animal, el aserrín, el biocarbón y la cáscara de arroz reducen significativamente la bioacumulación de Cd (Khan, 2017).

Al utilizar enmiendas orgánicas los mecanismos de inmovilización involucran: el intercambio de iones (como Ca^{2+} , Mg^{2+} y otros cationes), la reacción de complejación en la superficie y la sorción de coloides del suelo (Zhang, 2021).

Las desventajas de este método es que es posible que se liberen trazas de metales pesados estabilizados, una vez que cambien las condiciones del campo (Xu, 2021) y que el envejecimiento apenas logra la fijación de Cd, la mayor parte del Cd en el suelo puede liberarse fácilmente, la composta generalmente contiene una alta concentración de metales pesados, por lo que existe un posible riesgo de acumulación de metales en el suelo con el uso repetido de la composta (se debe evaluar la concentración total de Cd y las fracciones biodisponibles de Cd en las enmiendas orgánicas) o puede liberar ácidos orgánicos causando el efecto contrario deseado (Yuan, 2021 y (Khan, 2017)), la materia orgánica en el suelo convierte el Cd soluble/intercambiable en una fracción de enlace orgánico, lo que reduce la absorción y por último, la concentración de Cd en el suelo no disminuye con el uso de enmiendas orgánicas, pero reduce su biodisponibilidad (Khan, 2017) y los efectos secundarios de toxicidad, así como a la mejora de la calidad del suelo (Hazrati, 2020).

Biodegradación. Se efectúa la degradación de los contaminantes del suelo. Primeramente, se realiza la optimización de microorganismos naturales para cada elemento, se deben cuidar parámetros como pH (5.5-8.0), temperatura (293-313 K) y condiciones aeróbicas. Hay que tener en cuenta que algunos microorganismos podrán degradar alguna forma o especie de un contaminante y no necesariamente todas sus formas (Sparks, 2003).

Fitorremediación. Se efectúa una desintoxicación de los suelos y agua mediante el uso de plantas. Las plantas pueden interceptar, absorber, acumular, adsorber o estabilizar contaminantes, este proceso tiene como objetivo secuestrar los contaminantes a través de las raíces de las plantas en elementos menos tóxicos o absorberlos en las raíces o los brotes. El proceso es lento, por lo que, si una planta tiene raíces y/o brotes grandes, se pueden acumular grandes cantidades de contaminantes. Dependiendo del tipo de contaminantes, plantas y mecanismo de eliminación, las técnicas de fitorremediación se pueden dividir en fitoestabilización (las plantas previenen la movilidad y la bioacumulación de metales pesados y metaloides), fitoevaporación (los metales pesados y los metaloides se unen a compuestos orgánicos volátiles que luego se liberan a la atmósfera a través del proceso de transpiración de las plantas) y fitoextracción (se absorben los metales pesados y metaloides del suelo a través de las raíces y se acumulan en los brotes) (Sparks, 2003 y Raffa, 2021), *dendranthema indicum* (CRISANTEMO INDICO) podría ser un buen acumulador de Cd (Xu, 2021).

Lixiviación. Se efectúa la lixiviación del suelo con agua y generalmente un tensoactivo para eliminar los contaminantes. El lixiviado se recolecta aguas abajo para realizar un tratamiento y/o eliminación. Usualmente se utilizan grandes cantidades de agua, obteniendo desechos bastante voluminosos y su costo llega a ser elevado. De igual manera la efectividad variara dependiendo de la permeabilidad, porosidad, homogeneidad, textura y mineralogía del suelo (Sparks, 2003).

Lavado de suelos. Se efectúa un lavado o enjuague de suelos in situ mediante un sistema de inyección/recirculación. El proceso comienza con la perforación de pozos de inyección y pozos de extracción en el suelo, donde se encontraron los contaminantes, y el sistema de tratamiento de las soluciones de lavado utilizadas debe ser móvil o construido en el sitio. A medida que la solución pasa por el área contaminada, los contaminantes del suelo se movilizan posteriormente la solución que contiene contaminantes y el agua subterránea se bombean a través de pozos de extracción y luego se llevan a la superficie para su eliminación, recirculación o

tratamiento y reinyección *in situ*. El lavado del suelo funciona con agua o soluciones de agentes quelantes, entre sus principales objetivos se encuentran:

- I. Desagregar el suelo tratado
- II. Suspender las partículas del suelo en equipos de separación
- III. Disolver o solubilizar contaminantes en el suelo

En general, se desarrollaron muchos sistemas diferentes de lavado de suelos, y los sistemas pueden variar de un sitio a otro debido a las limitaciones específicas de la ubicación para los suelos o los contaminantes (Gusiatin, 2020).

Los ácidos fuertes pueden atacar y degradar la estructura del suelo, por lo que a menudo se prefiere el uso de ácidos orgánicos débiles o agentes quelantes para emplearse como agentes de lavado (Nurchi, 2020).

Vitrificación. Se efectúa una solidificación de los contaminantes calentando el suelo con una corriente eléctrica, una fuente de calor extrema o mediante el plasma de gas inducido por descarga eléctrica, logrando así su inmovilización. La vitrificación (fundición hasta lava) puede inmovilizar a los contaminantes hasta por 10,000 años. Esta técnica es costosa ya que requiere de una gran cantidad de electricidad (Sparks, 2003). Es un método muy eficiente, pero destruye el suelo. Esta técnica no es viable para suelos con alto contenido en materia orgánica, humedad, compuestos volátiles (Raffa, 2021).

Aislamiento. Se efectúa una inmovilización de los contaminantes del sitio, mediante barreras físicas subterráneas para evitar la migración lateral, estas barreras pueden ser de arcilla, también se añaden tensoactivos en los minerales arcillosos de la barrera (Sparks, 2003).

Remediación pasiva o atenuación natural. Se efectúa un monitoreo del sitio a los procesos naturales, tales como volatilización, aireación, biodegradación y fotólisis, los cuales pueden causar la descontaminación. Es una técnica muy económica, pero a largo plazo. (Sparks, 2003).

Solidificación/estabilización. La solidificación es una técnica química en la que se agrega un agente aglutinante, comúnmente cemento, asfalto, cenizas volantes o arcilla, a una zona contaminada para formar un bloque sólido que evita la lixiviación de metales pesados/metaloides. Las dos técnicas químicas (estabilización y solidificación) se pueden usar juntas para lograr y mantener las propiedades físicas

deseadas del suelo y estabilizar químicamente los contaminantes en una fase sólida. La estabilización/solidificación es menos dañina para el medio ambiente y la biota ya que los reactivos químicos permanecen solo en el área tratada. El primer paso es la estabilización para reducir la movilidad de los contaminantes con los agentes químicos, y luego se agregan los agentes solidificantes para evitar la difusión de contaminantes al entorno en el futuro (Raffa, 2021).

Remediación electroquímica. La remediación electroquímica promueve la migración de metales pesados y metaloides a electrodos de carga opuesta bajo un campo eléctrico de corriente continua. La tecnología electrocinética implica el transporte de especies químicas cargadas en un fluido (electromigración), el movimiento de un fluido (electroósmosis), el movimiento de partículas cargadas (electroforesis) y las reacciones químicas asociadas con una corriente eléctrica (electrólisis). Los electrodos generalmente se sumergen en pozos que contienen una solución electrolítica y se insertan en el área a tratar, se genera un gradiente de campo eléctrico para que los iones metálicos migren hacia los electrodos de carga opuesta. Luego, los contaminantes que se acumulan en los electrodos son tratados y eliminados con varios enfoques fisicoquímicos (galvanoplastia, precipitación, bombeo y tratamiento del agua cerca de los electrodos o sorción con resinas de intercambio iónico). La remediación electroquímica es bastante eficiente, especialmente en suelos arcillosos saturados, pero es bastante compleja de llevar a cabo y la regeneración vegetal del suelo podría verse limitada o dificultada (Raffa, 2021).

Biosorción. En el proceso de biosorción, los metales pesados se inmovilizan en la estructura celular de los microorganismos. Esto es posible gracias a la unión extracelular creada entre la superficie celular (aniones) y los iones metálicos (cationes). Los materiales extracelulares tienen grupos funcionales activos que promueven los mecanismos de unión. El mecanismo de biosorción es complejo y puede incluir adsorción física, intercambio iónico, formación de complejos, reducción y precipitación. Los bioadsorbentes típicos son las bacterias, los hongos y las algas (Raffa, 2021).

Biolixiviación. El proceso de biolixiviación reduce la movilidad y estabiliza los contaminantes utilizando la capacidad de los microorganismos para producir secreciones, como ácidos orgánicos de bajo peso molecular, que pueden disolver metales pesados y partículas del suelo que contienen minerales de metales pesados. De esta forma, los metales pesados son solubilizados directamente por el metabolismo de los microorganismos o indirectamente por sus metabolitos. Los agentes que promueven la lixiviación son los biosurfactantes, polisacáridos, lípidos

y lipopéptidos, producidos por microorganismos, con una alta actividad superficial que permite la formación de metales quelantes y la unión de iones metálicos. Este método ha sido ampliamente estudiado ya que es una técnica económica y respetuosa con el medio ambiente (Raffa, 2021).

4.5.2.2 MÉTODOS *EX SITU*.

Los métodos de remediación *ex situ* se llevan a cabo una vez removido el suelo del sitio contaminado, generalmente se realiza mediante la excavación y se transporta al sitio donde se ejecutará el tratamiento. La desventaja de este método es la exposición a los contaminantes al momento del traslado y en el transporte. A continuación, se mencionan algunos métodos *ex situ*.

Tratamiento de suelo. Se efectúa la excavación del suelo contaminado y se esparce por el terreno para que ocurran procesos naturales descontaminantes como la biodegradación o fotodegradación, el área se delimita con bermas, el pH del sitio se ajusta a 7 para inmovilizar metales pesados y mejorar la actividad de los microbios (Sparks, 2003).

Tratamiento térmico. Se efectúa la exposición del suelo excavado a altas temperaturas en un incinerador térmico. Mediante este tratamiento se descomponen los contaminantes y los que se volatilizan se recolectan para volver a quemarlos o para recuperar los solventes (Sparks, 2003). Esta técnica es muy utilizada para tratar suelos contaminados con mercurio, ya que ebulle a 357°C.

Incorporación de asfalto. Se efectúa la mezcla entre el suelo contaminado y asfalto caliente, la cual posteriormente se utiliza para pavimentación. La temperatura del asfalto al momento de la mezcla provoca la volatilización o descomposición de algunos contaminantes y el resto de ellos se inmovilizan entre el asfalto (Sparks, 2003).

Estabilización. Se efectúa la adición de un aditivo al suelo contaminado excavado, el cual busca la precipitación, formación de complejos o adsorción de los contaminantes del suelo, esta mezcla se deposita en vertederos. Los contaminantes no se destruyen, simplemente se inmovilizan (Sparks, 2003). Los agentes quelantes con grupos funcionales capaces de donar átomos de nitrógeno, oxígeno, azufre o fósforo pueden reaccionar con mayor probabilidad con iones de metales pesados,

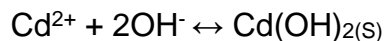
como alternativa de bajo costo, los fosfatos y carbonatos han demostrado ser eficientes. Hoy en día, uno de los objetivos es utilizar recursos derivados de residuos, que sean rentables y respetuosos con el medio ambiente, como el biocarbón.

El biocarbón es un material carbonoso producido por pirólisis, que es capaz de estabilizar metales pesados y metaloides (Raffa, 2021), en los últimos años, la adición de biocarbón a suelos agrícolas contaminados con Cd ha adquirido mucha importancia, debido a que la incorporación de biocarbón minimiza la disponibilidad de Cd y su acumulación y toxicidad en las plantas. La incorporación de biocarbón en el suelo mejora la atracción electrostática entre el Cd, las cargas positivas y el suelo, lo que aumenta la adsorción de Cd del suelo contaminado, dicha atracción electrostática entre el Cd y el biocarbón se debe a la presencia de cargas negativas en la superficie del biocarbón. Los componentes minerales (es decir, Mg, Fe, Mn, Ca y Si) presentes en el biocarbón pueden aumentar la afinidad y la capacidad de adsorción de los metales en comparación con otros compuestos orgánicos de carbono (Ullah, 2021). A continuación, se describe el mecanismo de adsorción de cadmio utilizando biocarbón:

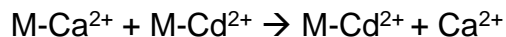
(1) Incremento del pH:



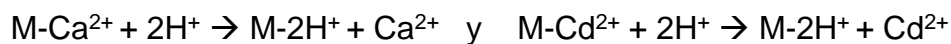
(2) Precipitación:



(3) Intercambio catiónico:



(4) Competición e inhibición:



Donde: M representa el biocarbón (Ullah, 2021)

Extracción química. Se efectúa una mezcla entre el suelo excavado y un disolvente, tensoactivo o una mezcla disolvente/tensoactivo para eliminar los contaminantes. El disolvente/tensoactivo y los contaminantes se separan del suelo, posteriormente el suelo se lava o airea para eliminar el disolvente/tensoactivo. Finalmente se filtra la solución del lavado para eliminar las partículas finas y se trata para eliminar los contaminantes. Suele ser una técnica costosa (Sparks, 2003).

Excavación. Se efectúa el confinamiento del suelo contaminado en otro lugar, generalmente un vertedero. Los vertederos suelen contener revestimientos de arcilla, los cuales disminuyen la movilidad de los contaminantes. Los costos de excavación y eliminación suelen ser elevados, también conllevan problemas de seguridad, responsabilidad civil, producción de olores y contaminaciones de aguas subterráneas (Sparks, 2003). Complementario a esto se puede reemplazar el suelo, importando suelo libre de metales pesados y metaloides tóxicos. Es importante mencionar que antes de efectuar esta técnica se debe aislar el suelo de su entorno, mediante barreras físicas, para evitar la difusión de estos compuestos, es ideal para áreas pequeñas que se encuentran severamente contaminadas (Raffa, 2021).

Lavado de suelos. El lavado de suelos puede ser también un método *ex situ*, el cual consiste en un proceso físico y/o químico que tiene como objetivo eliminar de manera efectiva los contaminantes del suelo (Gusiatin, 2020), en la cual el suelo contaminado se excava y se lava con agua o soluciones extractantes en una unidad de lavado con el fin de desorber (disolver, suspender o precipitar) el contaminante, lográndose así su transferencia a la fase acuosa (INECC, 2017).

La movilización y solubilización de los compuestos metálicos es la base principal de la técnica de lavado del suelo, la cual funciona cambiando la acidez del suelo, el potencial redox del suelo, la fuerza iónica de la solución del suelo o la complejación de los metales (Hazrati, 2020).

El lavado de suelos *ex situ* es una de las técnicas químicas más efectivas y útiles para la remediación de suelos contaminados (Hazrati, 2020). De igual manera es una de las pocas alternativas de tratamiento permanente para eliminar los metales pesados del suelo (Ke, 2020). Las plantas de lavado de suelo a gran escala existen como sitios de tratamiento permanente centralizados, donde el suelo contaminado se lleva a la planta, o como unidades móviles/transportables, donde el suelo contaminado se trata en el sitio.

4.5.3 Métodos de remediación empleados.

Inmovilización por pH

El efecto de pH domina porque tiene una gran influencia en la mayoría de las especies químicas, especialmente materia orgánica disuelta y carbonato (Sauvé, 2000). Los estudios han demostrado que, si el pH del suelo aumenta en una unidad, la adsorción de Cd por el suelo aumentará de 3 a 5 veces (Yuan, 2021).

A valores de pH muy altos, la adsorción de cationes metálicos se atribuye a la formación de especies de hidróxidos metálicos como $\text{Cd}(\text{OH})^+$ soluble y/o

precipitado insoluble de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (Tan, 2015). Se sabe que a pH mayor a 9.5 el cadmio deja de ser soluble en el medio debido a su precipitación.

Se puede considerar que los metales libres en el suelo tienen un comportamiento análogo al H^+ en este mismo entorno, ya que ambos compiten químicamente por especies similares y de esta manera al disminuir el pH en el suelo se liberan los metalesⁿ⁺.

Inmovilización con materia orgánica

El uso de enmiendas orgánicas en suelos contaminados con Cd controla la movilidad de Cd en el suelo al aumentar el pH, el aumento del pH del suelo mejora la disociación de H^+ de grupos funcionales como hidroxilo, fenólico, carbonilo y carboxilo, lo que mejora la afinidad por los iones Cd (Khan, 2017).

La materia orgánica disuelta tiene una influencia importante ya que, en la mayoría de las situaciones, la mayoría del metal disuelto se encuentra en complejos metal-orgánicos. Cuando la mayor parte del metal en solución está unido a la materia orgánica disuelta, cualquier factor que influya en la solubilidad de la materia orgánica también afectará la solubilidad del metal (Sauvé, 2000).

Debido a que la materia orgánica tiene capacidad para inmovilizar cationes por fenómenos de sorción, y estabilización, resultan eficientes para inmovilizar el cadmio y así evitar su migración. La materia orgánica puede adsorber Cd de manera efectiva debido a la presencia de grupos funcionales (grupos hidroxilo, carboxilo y fenólico) de igual manera puede mejorar la capacidad de intercambio catiónico (Hazrati, 2020).

El biocarbón es el nanomaterial más utilizado para la remediación de suelos contaminados con cadmio, el cual utiliza principalmente un mecanismo de adsorción para fijar el cadmio. En comparación con la composta y los abonos, el biocarbón tiene las ventajas de una estructura estable de carbono fijo y una alta alcalinidad típica debido a esto la adición de materia orgánica puede alterar directa o indirectamente el pH del suelo (Yuan, 2021). La gran área superficial (sitios de adsorción más abundantes) y el alto valor de pH del biocarbón debido a sus grupos funcionales superficiales son beneficiosos para la fijación efectiva de cadmio en el suelo, el cadmio se inmoviliza principalmente, por los grupos funcionales que contienen oxígeno y los componentes minerales del biocarbón (Zhang, 2021).

La aplicación de biocarbón en los suelos tiene múltiples resultados beneficiosos en la mejora del suelo, la estabilización de metales y el crecimiento de las plantas, ella que cuentan con una estructura microporosa, una gran superficie y abundantes grupos funcionales, que son favorables para la inmovilización de metales (Tan, 2015), su aplicación también puede estabilizar agregados, retener agua, nutrientes, y reducir significativamente las fracciones disponibles de cadmio (Xu, 2021).

Los posibles mecanismos de adsorción de los metales al biocarbón generalmente implican efectos integradores de varios tipos de interacciones, incluida la atracción electrostática (2), el intercambio iónico (1), la adsorción física (4), la formación de complejos superficiales (3) y/o la precipitación (5), estos mecanismos se ilustran en la Figura 5. Existen abundantes grupos funcionales de superficie (principalmente grupos que contienen oxígeno, por ejemplo, carboxilato, ACOOH e hidroxilo, AOH) en la superficie del biocarbón, que pueden tener fuertes interacciones con metales pesados, como la atracción electrostática, el intercambio iónico y la complejación de la superficie (Tan, 2015).

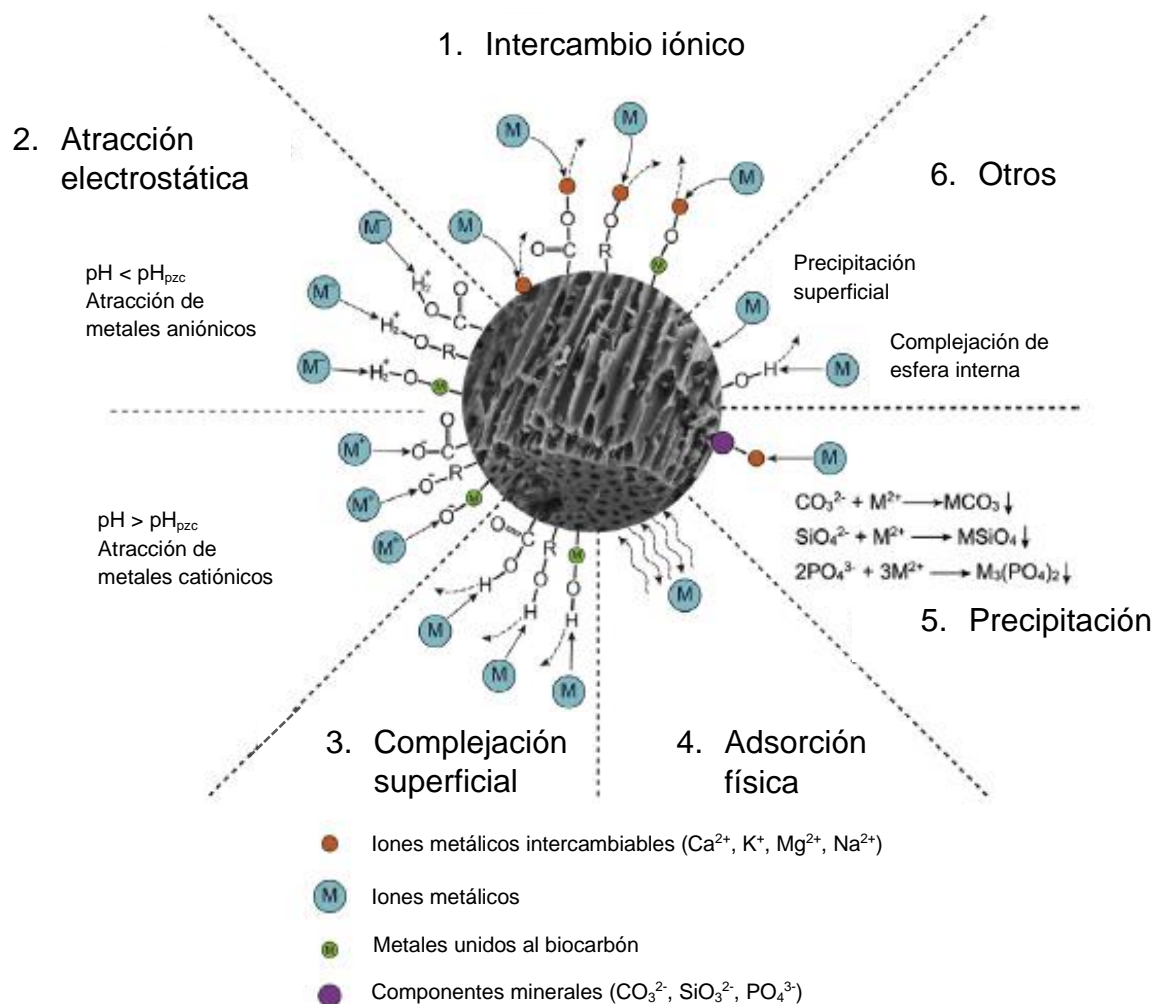


Figura 5. Diferentes mecanismos de adsorción de los metales al biocarbón.
NOTA. Fuente: Tan, 2015.

Las enmiendas orgánicas debido a la gran cantidad de materia orgánica humidificada minimizan la biodisponibilidad de los metales por adsorción (aumenta

la retención de Cd al aumentar la carga superficial) o por la formación de complejos estables con sustancias húmicas (Khan, 2017). El mecanismo de adsorción de Cd es que el Cd^{2+} se une a los átomos de oxígeno de la superficie de los grupos hidroxilo, carboxilo o fenólicos del humus u oxihidróxidos a través de la adsorción de la esfera interna (Yuan, 2021).

Lavado de suelos

El lavado/enjuague de suelos ha demostrado ser una tecnología eficaz para eliminar metales pesados de suelos contaminados que depende en gran medida de diferentes extractantes y agentes quelantes para aumentar su movilización y solubilización (Xu, 2021).

El lavado del suelo se puede realizar en una de tres variantes: separación física, extracción química o separación física seguida de extracción química. La separación física tiene como objetivo separar las partículas más contaminadas del suelo a granel y reducir el volumen de suelo contaminado a tratar. En esta etapa, el lavado del suelo con agua permite que las partículas de grano grueso se separen de las partículas finas contaminadas de las partículas finas contaminadas. La extracción química se basa en la solubilización de los contaminantes con una solución de lavado (agua con aditivos químicos) y su transferencia desde las partículas del suelo a la solución de lavado. Mientras que la extracción química se basa en la solubilización de los contaminantes con una solución de lavado (agua con aditivos químicos) y su transferencia desde las partículas del suelo a la solución de lavado. (Gusiatin, 2020)

Generalmente, el lavado del suelo basado en la separación física y la extracción química incluye seis pasos:

- I. Pretratamiento (eliminación de materiales sobredimensionados del suelo)
- II. Separación entre las partículas de suelo de grano grueso y fino en una unidad de lavado (la separación de los suelos de grano grueso se suele realizar mediante cribado mecánico, mientras que los suelos de grano fino se clasifican mediante hidrociclones u otros métodos)
- III. Tratamiento de grano grueso (por lo general, las partículas de suelo de grano grueso $> 0,05$ mm probablemente no estén contaminadas o estén mínimamente contaminadas; por lo tanto, pueden tratarse mediante desgaste superficial o lavado con agua)
- IV. Tratamiento de grano fino (debido a que las partículas finas de suelo $<0,05$ mm están altamente contaminadas, deben tratarse con una solución de lavado adecuada que contenga agua y productos químicos usando sonicación o agitación mecánica)

- V. Tratamiento de las soluciones de lavado utilizadas (tratamiento de las soluciones del lavado de partículas gruesas y finas del suelo; necesario para reutilizar las soluciones de lavado o para eliminarlas en las alcantarillas)
- VI. Gestión de residuos (materiales residuales, es decir, suelo tratado y lodo de partículas finas dispersas que se produce durante el lavado del suelo; si los residuos aún se consideran contaminados, es posible que requieran un tratamiento adicional antes de su eliminación)

Los agentes de lavado no deberían representar amenazas para los seres humanos y los ecosistemas, incluida la composición del suelo. Estos agentes o solución extractante, que puede ser agua, quelantes, ácidos orgánicos e inorgánicos o surfactantes, que también contengan el reactivo que permitirá la producción de hidróxidos, sulfuros, carbonatos y fosfatos metálicos (en caso de buscar una posterior reacción para obtener compuestos insolubles, las partículas sólidas derivadas se pueden separar mediante sedimentación o filtración al final del proceso). Esta técnica reduce los metales más móviles, el inconveniente es la posibilidad de desestabilizar algunas fracciones fuertemente unidas, comprometiendo la eficacia del proceso en sí.

El lavado del suelo dependerá de la solubilización y movilización de los metales pesados al alterar la acidez del suelo, la fuerza iónica de la solución, el potencial redox o la formación de complejos. Entre los agentes de lavado comúnmente utilizados, se encuentran los ácidos minerales (HCl, H₂SO₄, HNO₃), ácidos orgánicos de bajo peso molecular (ácidos oxálico y cítrico), agentes quelantes orgánicos sintéticos (ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA) y ácido etilendiaminodisuccínico (EDDS)), y biosurfactantes (saponina, ramnolípidos) (Gusiatin, 2020).

El quelante más utilizado es el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), que es excelente para el proceso ya que tiene una gran capacidad de extracción, pero puede causar contaminación secundaria. El EDTA es poco biodegradable y persistente en el suelo, y es perjudicial para las funciones del suelo. Los principales inconvenientes son el daño a las propiedades fisicoquímicas y biológicas del suelo y la creación de contaminación secundaria debido a la presencia de eluyentes de lixiviación sin un tratamiento y una gestión adecuados (Raffa, 2021 y Xu, 2021) de igual manera tener en cuenta que el EDTA y sus complejos son tóxicos y poco degradables, pero es uno de los agentes complejantes más efectivo especialmente para zinc, cadmio y plomo (Hazrati, 2020).

El lavado/enjuague del suelo puede ser una opción más atractiva si los agentes de lavado no son tóxicos, son biodegradables y están fácilmente disponibles. Los agentes de lavado sostenibles son aislados o extraídos de recursos geoquímicos, materiales de desecho orgánico, composta y otros. Estos agentes incluyen materia orgánica disuelta, a veces llamada materia orgánica natural, y sustancias húmicas solubles (Gusiatin, 2020).

Los ácidos orgánicos de pequeño peso molecular, aparte de eliminar de manera efectiva los metales pesados en el suelo, también son autodegradables y no causan contaminación secundaria al medio ambiente. Se pueden utilizar entonces el ácido cítrico, el cual se ha demostrado que elimina principalmente fracciones intercambiables de Cd, Pb, Cu y Zn unidas a carbonato y unidas a óxido, lo cual se logra mediante reacciones de quelación ácido cítrico- metal pesado (Ke, 2020).

4.6 NORMATIVIDAD MEXICANA.

En México la normalización se plasma en las Normas Oficiales Mexicanas (NOM) de carácter obligatorio, elaboradas por Dependencias del Gobierno Federal y las Normas Mexicanas (NMX) de ámbito primordialmente voluntario, promovidas por la Secretaría de Economía y el sector privado, a través de los Organismos Nacionales de Normalización (Secretaría de Economía, 2016).

En materia de suelos contaminados con elementos inorgánicos se cuenta con la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

4.6.1 NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004

NORMA Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio.

En esta norma se establecen diferentes alternativas para determinar concentraciones mínimas como límites máximos permisibles a las que se debe remediar el suelo. Estas concentraciones pueden ser: concentraciones de referencia (solubles y totales), concentraciones de fondo de suelo y concentraciones basadas en la biodisponibilidad de los contaminantes.

En la Tabla 3 y 4 se muestran las concentraciones de referencia totales y concentraciones de referencia de solubles máximas de contaminantes permitidas en suelos (NORMA Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004).

Tabla 3. Concentraciones de referencia totales (C_{RT}) permitidas conforme el uso del suelo.

Contaminante	Uso residencial/ agrícola/comercial (mg/kg)	Uso industrial (mg/kg)
Arsénico	22	260
Bario	5400	67000
Berilio	150	1900
Cadmio	37	450
Cromo Hexavalente	280	510
Mercurio	23	310
Níquel	1600	20000
Plata	390	5100
Plomo	400	800
Selenio	390	5100
Talio	5.2	67
Vanadio	78	1000

NOTA Fuente: NORMA Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004

Tabla 4. Concentraciones de referencia solubles (C_{RS}) permitidas.

Contaminante	Concentración (mg/L)
Arsénico	0.500
Bario	10.000
Berilio	0.122
Cadmio	0.100
Mercurio	0.020
Níquel	1.100
Plata	0.500
Plomo	0.500
Selenio	0.100
Talio	0.020
Vanadio	0.160

NOTA Fuente: NORMA Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004

4.7 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA CARACTERIZAR LOS SUELOS.

Una técnica analítica es un método que se utiliza para la determinación de la concentración y/o composición de un compuesto o elemento químico.

4.7.1 Potencial de neutralización.

El cadmio como ion cargado positivamente se adsorbe en superficies minerales cargadas negativamente hasta que se excede el punto de carga cero (potencial de neutralización), por lo tanto, el pH del agua es el factor que controla la disponibilidad de sitios de unión con la matriz (Andreas, 2019). El suelo tiene materiales consumidores de hidroxilo o lo que se conoce como potencial de neutralización para cada muestra, para ello se utiliza la valoración volumétrica.

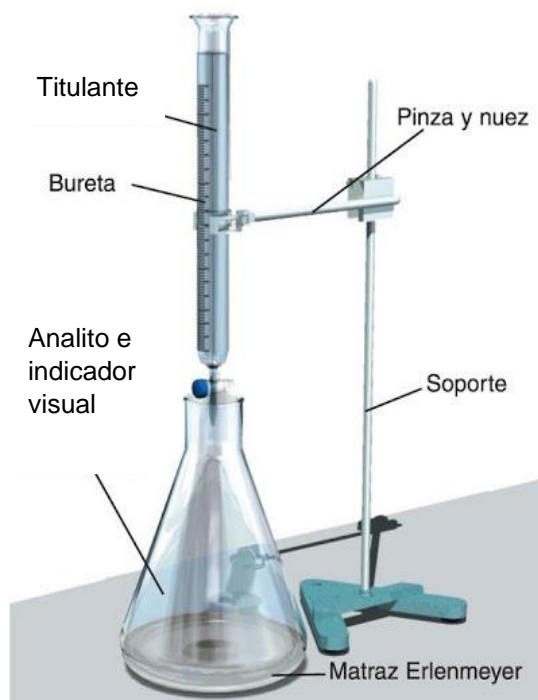


Figura 6. Esquema general de una valoración volumétrica

NOTA Fuente: Alonso, 2018

Los métodos de valoración se basan en la determinación de la cantidad de un reactivo de concentración conocida que se necesita para reaccionar completamente con el analito. Este reactivo puede ser una disolución estándar de un compuesto químico.

En las valoraciones volumétricas la cantidad que se mide es el volumen de un reactivo estándar y se basan en la reacción que se da entre un analito y un reactivo estándar conocido como titulante, esta reacción debe tener una estequiometría conocida y reproducible.

Para una valoración volumétrica se requiere una disolución de un patrón estándar o titulante estándar, el cual debe ser un reactivo de concentración conocida. Entonces la valoración se efectúa añadiendo lentamente la disolución estándar, con la ayuda de una bureta o algún aparato dispensador de líquidos (en el cual podemos medir el volumen añadido), hacia una disolución en donde se encuentra contenido el analito o muestra a estudiar (Holler, 2015), en la Figura 6 se muestra el esquema de una valoración volumétrica.

4.7.2 Espectrometría de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES).

La espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (Inductively coupled plasma - optical emission spectrometry, ICP-OES) determina elementos traza de metales en solución, es decir la muestra de suelos se digiere o los elementos se lixivian previo a la determinación, la técnica puede determinar múltiples elementos de forma simultánea.

Este método mide la luz emitida del elemento por espectroscopia óptica. Las muestras se introducen en el plasma acoplado por inducción mediante un flujo de argón, la muestra puede ser aerosol, vapor generado térmicamente o polvo fino, la manera más común es utilizando un nebulizador concéntrico de vidrio. La alta velocidad del gas divide al líquido en gotas finas de diferentes tamaños, las cuales se transportan al interior del plasma.

El plasma es una mezcla gaseosa de cationes y electrones, con carga neta de cero, la cual es conductora. Generalmente se utiliza un plasma de argón, los iones de argón son capaces de absorber grandes cantidades de energía de una fuente externa para conservar la temperatura en el nivel en que la ionización posterior mantiene al plasma, el cual alcanza temperaturas de hasta 10,000 K. (Skoog, 2018)

La fuente del plasma acoplado de forma inductiva está formada por 3 tubos de cuarzo, en los cuales fluyen las corrientes de argón, en la parte superior del tubo más grande se encuentra una bobina de inducción, la cual es alimentada por un generador de radiofrecuencias la cual se encuentra refrigerada con agua.

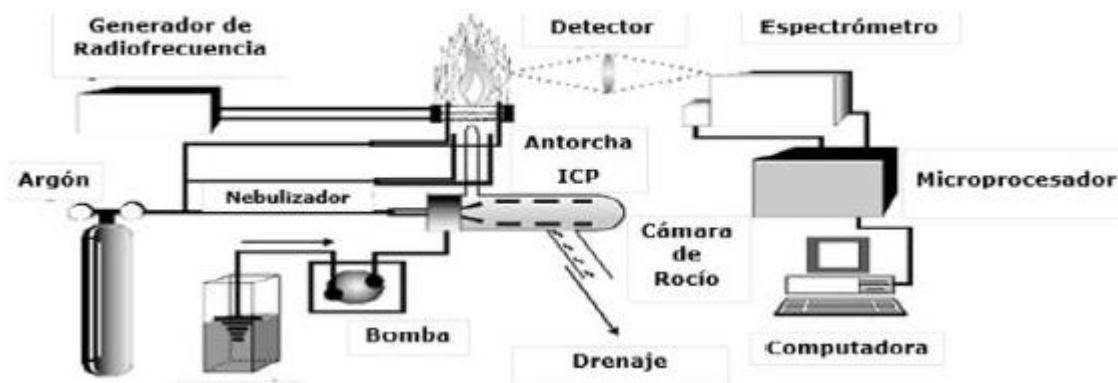


Figura 7. Esquema general del equipo de ICP-OES

NOTA Fuente: Figueroa, 2018

La ionización del argón comienza con una chispa proveniente de una bobina de Tesla, los iones y electrones resultantes se ven afectados por un campo magnético oscilante, el cual proviene de una bobina de inducción. La interacción de los iones y electrones con el campo magnético generan resistencia, de la cual se obtiene el calentamiento óhmico del plasma. (Skoog, 2018)

La radiación emitida del centro del plasma es la que se utiliza para los análisis. Las fuentes de plasma generan espectros con varias líneas de emisión, lo cual resulta conveniente para el análisis elemental cualitativo y cuantitativo, sobre todo en muestras que están en disolución o suspensión en solventes acuosos u orgánicos. (NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004).

La luz emitida por los iones y átomos excitados en el plasma es única para cada elemento, como la medición se realiza de forma simultánea en todos los elementos de la muestra, obteniendo una radiación policromática, se debe separar en longitudes de onda individuales, determinando así su intensidad. La separación de la luz por longitud de onda generalmente se realiza utilizando un monocromador, una vez separadas se pueden captar con un fotomultiplicador (Figueroa, 2018).

Para poder separar las diferentes longitudes de onda se requiere de un sistema óptico, este consta de prismas parabólicos, los cuales redireccionan la luz emitida, posteriormente la luz pasa por una rejilla de difracción, el cual tiene un espejo que normalmente tiene de 600 a 4200 líneas por milímetro, en la Figura 7 se muestra el esquema de un instrumento ICP-OES.

4.7.3 Fluorescencia de Rayos X (FRX)

La fluorescencia de rayos X o método de emisión de rayos X. Se trata de una herramienta eficaz para las determinaciones cuantitativas rápidas de todos los elementos, excepto los más ligeros, se puede realizar de forma simultánea para varios elementos a la vez. Una ventaja particular de dicho método es que no se tiene que destruir la muestra, en comparación con la mayoría de las otras técnicas de análisis elemental.

La absorción de energía, rayos x en este caso, produce iones excitados en los cuales los electrones de los niveles de mayor energía se ven alterados transitando a estados de mayor energía y debido a que estos estados son más inestables regresan a su estado fundamental, mediante una serie de transiciones electrónicas, las cuales emiten radiación X (fluorescencia), la cual es única para cada átomo particular.

La forma de excitar a los elementos se consigue irradiando la muestra con un haz de rayos X, procedente de un tubo de rayos X o una fuente radiactiva. De esta manera los elementos absorben el haz primario y emiten sus propios rayos X fluorescentes característicos.

Existen dos tipos principales de espectrómetros que podemos obtener de instrumentos de FRX dispersores de longitudes de onda y los de FRX dispersores de energía.

Para los instrumentos que dispersan la longitud de onda existen los de un solo canal o secuencial y multicanal o simultáneo. Los de un solo canal pueden ser manuales o automáticos, los manuales funcionan muy bien para las determinaciones cuantitativas de algunos elementos, mientras que los automáticos funcionan mejor para los análisis cualitativos. Los instrumentos multicanal se utilizan para determinar componentes en materiales como aceros, aleaciones, cementos, minerales y productos del petróleo y sus presentaciones pueden ser en metales, sólidos pulverizados, películas evaporadas, líquidos puros o disoluciones.

En los instrumentos dispersores de energía se componen de una fuente policromática, que puede ser un tubo de rayos X o un material radiactivo, un portamuestras, un detector semiconductor y diversos componentes electrónicos necesarios para discriminar la energía. Una ventaja de los sistemas dispersores de energía es la sencillez y ausencia de partes móviles en los componentes de excitación y detección del espectrómetro. Además, la ausencia de colimadores y de un cristal difractor, así como la cercanía entre el detector y la muestra, incrementa 100 veces o más la energía que llega al detector (Figura 8) (Skoog, 2018).

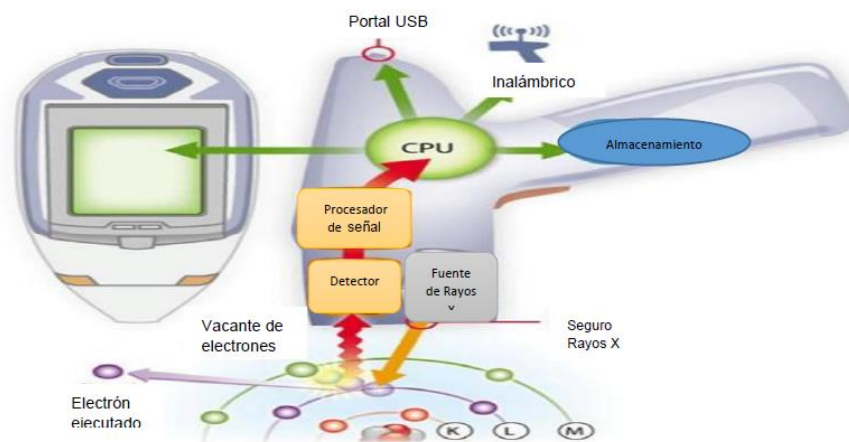


Figura 8. Esquema de la composición de un equipo de FRX portátil.

NOTA Referencia: Figueroa, 2018.

5 METODOLOGÍA

Se trabajaron con las muestras recolectadas en 2018 de suelos superficiales y subsuperficiales dentro de una planta de Zn en fase de cierre, ubicada en el municipio de San Juan de Sabinas, Coahuila.

El Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental (LABQA) generó una base de datos de las concentraciones totales de elementos (As, Cd, Cr, Cu, Mn, Pb, Sb, Zn, Ni y Fe) obtenidas por fluorescencia de rayos X (FRX), analizando la base de datos (Anexo A), se observó que las concentraciones promedio de arsénico, cadmio y plomo sobrepasaban los niveles permitidos por la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 tanto para suelos de uso industrial como residencial, siendo más de 10 veces los valores encontrados (Díaz, 2020).

La concentración de cadmio para las muestras de fondo era no detectable por la técnica FRX, mientras que en las muestras de suelos superficiales y subsuperficiales se encontraban valores de hasta 1845 mg/Kg, esto se puede atribuir totalmente a la actividad industrial efectuada en el lugar. Debido a esto se concluyó que las concentraciones mayores se encontraban a mayor profundidad, mientras que las concentraciones superficiales eran en algunos casos no detectables, confirmando así una migración vertical del cadmio en el suelo.

Se propuso plantear una remediación específica para el cadmio del suelo, lo que puede ser por medio de una disminución de la concentración total o por una inmovilización de este, buscando la manera en la cual se afecte lo menos posible la calidad del suelo.

5.1 Elección de muestras.

Se analizó la base de datos de concentraciones totales y geodisponibles (solubles) y se seleccionaron las muestras cuyas concentraciones fueran iguales o mayores de 450 mg/kg (valor mínimo permitido para uso industrial, según la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004). Se dividieron, según su concentración, en dos grupos de 450-760 mg/kg y mayores a 1000 mg/kg, ambos grupos requieren una remediación, todas las muestras que se consideraron inicialmente se muestran en el Anexo 9.1. De estos dos grupos se eligieron dos muestras representativas (727-18 con 1845.33 mg/Kg de Cd y 726-18 con 683.33 mg/Kg de Cd) tomando en cuenta las que tenían mayor geodisponibilidad de cadmio (determinada previamente por LABQA, basados en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, sección B.2.3 “Extracción de solubles con agua en equilibrio con CO₂”).

5.2 Caracterización de suelos

Se realizó una caracterización física y química completa de las muestras seleccionadas incluyendo las cantidades de cadmio totales y geodisponibles a las que nos enfrentamos. Además de realizar el seguimiento de las concentraciones para observar si cumplimos nuestros objetivos basándonos en parámetros mesurables y de igual manera entender mejor el comportamiento de cada muestra.

5.2.1 Caracterización física: pH y conductividad eléctrica.

Se tomaron 10 g de las muestras 726-18 y 727-18 por duplicado, se le añadió 30 mL de agua desionizada en frascos de 200 mL y se sometieron a agitación durante 15 minutos en el agitador orbital marca Heidolph modelo Unimax 2010, para posteriormente mantenerlas en reposo por 1 hora.

Una vez sedimentada la muestra se midió el pH con el potenciómetro OAKTON modelo 2700, calibrado previamente. La conductividad eléctrica se determinó con el conductímetro Corning modelo 441, calibrado previamente.

5.2.2 Caracterización química: concentración total y concentración soluble

Para medir la concentración total se molieron las muestras 726-18 y 727-18 de forma manual en un mortero de ágata, posteriormente se colocó la muestra en las celdas y se realizó la determinación, de concentraciones en mg/Kg, de los elementos presentes con la pistola de Fluorescencia de Rayos X OLYMPUS DELTA DP 6000, calibrado y verificado con materiales de referencia certificados (EPA 6200).

Para la determinación de las concentraciones solubles se pesaron 5.0 gramos de las muestras 726-18 y 727-18 utilizando la balanza analítica OHAUS modelo Discovery D21SCD y se añadieron 100 mL de agua desionizada con pH 5.5 ± 0.5 en botes de boca angosta de 100 mL para agitar en el lixiviador axial durante 18 horas, posteriormente se dejó sedimentar por una hora, se decantaron a jeringas con embudos swinnex, para filtrar el líquido utilizando membranas de nitrocelulosa con poro de $0.45 \mu\text{m}$, todas marca MF-Millipore. El líquido filtrado contiene los metales que son solubles en condiciones ambientales, se determinó la concentración de metales en mg/L con el equipo de Espectroscopia de Emisión con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) Agilent Technologies modelo 5100 (NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004).

5.3 Ejecución de propuestas de remediación.

Con los experimentos realizados se buscaba llegar a las concentraciones totales y/o solubles mínimas de cadmio permitidas por la Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 contenidas en los suelos o en su defecto evitar la migración del cadmio para disminuir su dispersión en el medio ambiente.

5.3.1 Inmovilización por pH

Se realizaron dos experimentos para obtener la inmovilización de cadmio aumentando el pH. Conforme a la Figura 2, se sabe que a pH mayor a 9.5 el cadmio deja de ser soluble en el medio debido a su precipitación como $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Por lo que se determinó el volumen necesario de NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.01 M para llegar al pH

mencionado por medio de una valoración volumétrica. En la tabla 5, se muestran las muestras y la masa utilizada en cada caso.

Se pesaron aproximadamente 5 g de cada muestra (Tabla 5), 727-18 (con 1845.33 mg/Kg de Cd) y 726-18 (con 683.33 mg/Kg de Cd), por duplicado y se le añadieron 15 mL de agua desionizada. Posteriormente se utilizó una bureta para dispensar la disolución de NaOH y una micropipeta para añadir las disoluciones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ambas con concentración 0.01 M, para asegurarnos de que reaccionaba toda la solución con el hidróxido añadido se utilizó agitación magnética y se midió el pH de cada disolución después de 1 minuto de la adición, se continuaron con las adiciones hasta obtener un pH de 9 y 9.5.

Tabla 5. Masa de las muestras de suelos contaminados con Cd utilizadas para la valoración volumétrica

Muestra	Masa (g)
726-18	5.00695
726-18 DUP	5.01037
727-18	5.03915
727-18 DUP	5.00362
726-18	5.05089
726-18 DUP	5.00219

Tabla 6. Masas de suelo y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ utilizadas en la inmovilización de cadmio.

Experimento	Masa suelo (g)	Masa $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (g)
727-18 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1%	5.00073	0.05592
727-18 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1.5%	5.00188	0.07651
727-18 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 3%	5.00393	0.15191
727-18 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1% DUP	5.01108	0.05223
727-18 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1.5% DUP	5.03942	0.07605
727-18 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 3% DUP	5.02161	0.16138
726-18 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1%	5.07119	0.05140
726-18 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1.5%	5.0938	0.08518
726-18 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 3%	5.07401	0.15236
726-18 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1% DUP	5.01118	0.08202
726-18 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1.5% DUP	5.07119	0.08100
726-18 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 3% DUP	5.0253	0.15187

Posteriormente, se realizaron experimentos agregando $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sólido a los suelos para lograr la inmovilización, en este caso se utilizaron también aproximadamente 5 g de cada muestra de suelo (726-18 y 727-18) y a estas se les añadieron diferentes porcentajes de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (1% m/m, 1.5% m/m y 3% m/m), y su respectivo duplicado, posteriormente se homogenizaron con la mínima cantidad posible de agua desionizada y se dejaron envejecer por un mes. En la Tabla 6 se pueden observar las masas de cada suelo y de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ añadido en cada experimento respectivamente.

Después de ese tiempo se molieron manualmente con un mortero de ágata, posteriormente se volvió a tomar 5 g de cada muestra del tratamiento de inmovilización para la determinación de elementos solubles en H_2O en equilibrio con CO_2 y posterior determinación por ICP-OES (NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004).

5.3.2 Inmovilización con materia orgánica

La materia orgánica afecta significativamente la disponibilidad de Cd en el suelo al generar cambios en las propiedades fisicoquímicas del suelo, como el pH, la CE y la concentración de macro y micronutrientes. En el ambiente del suelo, los metales forman complejos solubles o insolubles con enmiendas orgánicas (Khan, 2017).

Se evaluó materia orgánica (MO), utilizando carbón activado (CA) y un suelo biótico como enmienda orgánica (EO), se utilizaron 3 proporciones de materia orgánica/muestra (1.5% m/m, 5% m/m y 10% m/m) para cada tipo de MO. Se utilizaron aproximadamente 5 g de cada muestra de suelo: 727-18 (con 1845.33 mg/Kg de Cd) y 726-18 (con 683.33 mg/Kg de Cd) y a estas se le añadió cada masa de MO correspondiente y su respectivo duplicado, posteriormente se homogenizaron con la mínima cantidad posible de agua desionizada y se dejaron envejecer por un mes. En la Tabla 7, se puede observar la masa de cada suelo y cada materia orgánica utilizadas en cada experimento.

Después de ese tiempo se molieron manualmente con un mortero de ágata, posteriormente se volvió a determinar la geodisponibilidad de los metales tomando aproximadamente 5 g de cada muestra inmovilizada, mediante la lixiviación y posterior medición en ICP-OES (NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004).

Tabla 7. Masa de suelo y MO utilizada para la inmovilización de cadmio.

Experimento	Masa suelo (g)	Masa MO (g)
727-18 EO 1.5%	5.00335	0.07716
727-18 EO 5%	5.00556	0.25554
727-18 EO 10%	5.03111	0.50949

Experimento	Masa suelo (g)	Masa MO (g)
727-18 EO 1.5% DUP	5.01267	0.07757
727-18 EO 5% DUP	5.03675	0.25018
727-18 EO 10% DUP	5.08023	0.50993
727-18 CA 1.5%	5.00126	0.08339
727-18 CA 5%	5.05075	0.26841
727-18 CA 10%	5.00388	0.51504
727-18 CA 1.5% DUP	5.00119	0.08083
727-18 CA 5% DUP	5.06624	0.25697
727-18 CA 10% DUP	5.01743	0.5151
726-18 EO 1.5%	5.02672	0.14145
726-18 EO 5%	5.02497	0.25051
726-18 EO 10%	5.03474	0.50426
726-18 EO 1.5% DUP	5.07944	0.0771
726-18 EO 5% DUP	5.00577	0.25147
726-18 EO 10% DUP	5.0112	0.50885
726-18 CA 1.5%	5.01729	0.07861
726-18 CA 5%	5.00068	0.25117
726-18 CA 10%	5.01377	0.522
726-18 CA 1.5% DUP	5.06174	0.07637
726-18 CA 5% DUP	5.02152	0.25726
726-18 CA 10% DUP	5.05758	0.50581

5.3.3 Lavado de suelo con EDTA y Ácido Cítrico

Los agentes quelantes como EDTA y Ácido Cítrico pueden formar complejos con metales tales como cadmio, es este caso el suelo se lavó con disoluciones de EDTA y Ácido Cítrico las cuales forman complejos con el cadmio contenido en nuestras muestras.

Para lograr estos lavados se construyeron unas columnas las cuales cuentan con una llave para regular el flujo de las disoluciones, para evitar el arrastre del suelo mediante el lavado se utilizó fibra de vidrio y arena de sílice. Se realizaron 3 lavados de 50 mL c/u, para 2 concentraciones diferentes de cada agente quelante (20% y 50% de exceso de reacción de cada agente quelante respectivo a la concentración de cadmio de cada muestra) en cada una de las muestras de suelo: 727-18 (con 1845.33 mg/Kg de Cd) y 726-18 (con 683.33 mg/Kg de Cd). En la Tabla 8, se muestran los pesos de cada muestra de suelo utilizadas.

Tabla 8. Masa de cada muestra de suelo utilizada para los lavados químicos.

Experimento	Masa (g)
726-18 EDTA 20%	5.01099
726-18 EDTA 50%	5.10328
726-18 Ac Cit 20%	5.00722
726-18 Ac Cit 50%	5.03881
727-18 EDTA 20%	5.07590
727-18 EDTA 50%	5.08373
727-18 Ac Cit 20%	5.05973
727-18 Ac Cit 50%	5.00602

Posteriormente se recolectaron los lavados correspondientes a cada experimento de columna y se determinó la concentración de cadmio contenida en estas disoluciones mediante espectroscopía ICP-OES (NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004).

De igual manera el suelo que ya fue tratado se sometió al proceso de extracción de solubles y se determinó la concentración de cadmio soluble mediante espectroscopía ICP-OES (NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004).

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Caracterización de suelos

Con la información que se tenía previamente de las muestras 726-18 (NR-S-9(0-5)) y 727-18 (NR-S-9(5-35)), se sabe que ambas muestras fueron obtenidas de la zanja 9 (la cual es la zanja más contaminada por cadmio).

La muestra 726-18 es una muestra superficial ya que se recogió a una profundidad de 0 a 5 cm, mientras que la muestra 727-18 es una muestra subsuperficial obtenida entre los 5 y 35 cm de profundidad (Diaz, 2020), lo cual indica que el cadmio está migrando de la superficie hacia las profundidades, puesto que en la muestra 726-18 tiene una concentración total de cadmio de 683.33 mg/kg mientras que la muestra 727-18 contiene 1845.33 mg/Kg de cadmio total, en la Figura 9 se observa el mapa del muestreo marcando las muestras conforme a las concentraciones de cadmio total, en la parte sombreada con rojo se puede observar que es donde hay mayor concentración de cadmio que sobrepasa los 450 mg/Kg (límite máximo permisible en uso de suelo industrial) en las muestras y la parte marcada con un ovalo es donde se obtuvieron nuestras muestras.



Figura 9. Mapa de concentraciones de cadmio superficial obtenidas por FPXRF

NOTA Fuente: (Diaz, 2020)

Código de colores de las concentraciones: verde menor al valor límite para suelos de uso residencial/agrícola; amarillo menor al valor límite para suelos de uso industrial; anaranjado sobrepasa el valor permisible para suelos de uso industrial; rojo indica que la concentración es un orden de magnitud mayor que el límite permisible.

6.1.1 Caracterización física: pH y conductividad eléctrica.

En la Tabla 9, se pueden observar los resultados de las determinaciones de conductividad eléctrica y pH de las muestras 726-18 y 727-18. La muestra 726-18 tiene un pH ligeramente menor comparado con la muestra 727-18, lo cual puede implicar que en la muestra 726-18 el Cd es más soluble que 727-18, sin embargo, los pHs son cercanos entre sí. En cuanto a la conductividad eléctrica, se observa que la muestra 726-19 tiene mayor conductividad eléctrica en comparación de la muestra 727-18, con lo cual podremos suponer que en la muestra 726-18 tenemos más iones disponibles.

Tabla 9. Conductividad eléctrica, pH y masa para las muestras 726-18 y 727-18.

Muestra	pH	C. E. (μ S)
726-18	6.30	3260
726-18 DUP	6.29	3230
Promedio	6.29	3245
727-18	6.92	2810
727-18 DUP	7.01	2810
Promedio	6.96	2810

6.1.2 Caracterización química: concentración total y concentración soluble.

En la Tabla 10, se observan las concentraciones totales (C_T) y concentraciones solubles (C_S) de cadmio para las muestras 727-18 y 726-18. Se puede observar que la concentración total de la muestra 727-18 es casi el triple que la muestra 726-18, cabe destacar que la muestra 727-18 tiene la concentración total de cadmio más alta de todo el muestreo realizado en 2018. Mientras que las concentraciones solubles (geodisponibilidad) de cadmio en una relación 1:20 sólido líquido indica que en la muestra 727-18 el Cd soluble es mayor que en la muestra 726-18 casi el doble, lo cual indica que en muestra 727-18 implica mayor riesgo ambiental. Sin embargo, analizando los datos en % de Cd soluble en la muestra 726-18 es de 8.7% y en la 727-18 de 6.13% lo que indica que la muestra 726-18 es más móvil y aunque la concentración total de Cd de la muestra 727-18 es mayor es más estable ambientalmente, estos resultados nos indican las diferencias geoquímicas entre muestras.

Conforme a la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, los valores de concentraciones totales (C_T) indicados como los límites máximos permitidos de cadmio para uso residencial e industrial son de 37 y 450 (mg/Kg), respectivamente, mientras que el valor de concentración soluble (C_S) permitido para que un suelo no necesite

remediación para cadmio es de 0.10 (mg/L). La muestra que esta más cercana de cumplir con la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, es la concentración total de la muestra 726-18, aun así, debemos de recordar que es la muestra con mayor % de cadmio móvil. Este fenómeno se podría explicar recordando que la muestra 726-18 pertenece a suelo más superficial de 0-5 cm, mientras que la muestra 727-18 pertenece a suelo con una profundidad de 5.35 cm, se podría afirmar que conforme aumenta la profundidad del suelo, el cadmio se va estabilizando más logrando posiblemente una atenuación natural o que se trate de especies de cadmio químicamente diferentes

Tabla 10. Concentración total, concentración soluble y % de Cd geodisponible contenido en las muestras 726-18 y 217-18.

Muestra	C_T(mg/Kg)	C_s(mg/L)	% Cd geodisponible
726-18	683.3	2.97	8.7
727-18	1845.3	5.66	6.1

NOTA Los resultados del resto de elementos obtenidos por FRX se muestran en el ANEXO 9.1

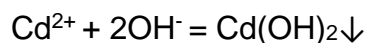
Es importante mencionar que se realizó la caracterización mineralógica por medio de (Difracción de Rayos X) DRX, sin embargo, los resultados no identificó alguna especie de cadmio debido a que el límite de detección es de 3000 mg/Kg y nuestra concentración más alta es de 1845.3 mg/Kg probablemente se encuentre como complejos orgánicos e inorgánicos (especies con cloruros, sulfatos, carbonatos, hidroxilos, nitratos, compuestos húmicos) por lo que sería necesario realizar otros experimentos para dilucidar las especies de cadmio presentes en las muestras de suelo.

6.2 Ejecución de propuestas de remediación.

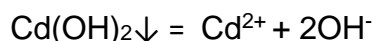
Los experimentos de remediación se realizaron a nivel laboratorio, buscando la remoción o inmovilización de cadmio más efectiva, afectando lo menos posible la calidad del suelo.

6.2.1 Inmovilización por pH

Sabemos que al añadir mayor cantidad de iones hidroxilo aseguramos la precipitación del cadmio, la reacción involucrada con la que se efectúa la precipitación y como consecuencia la inmovilización es:



$$K = 2.2 \times 10^{14} = 10^{14.35}$$



$$K_{ps} = 4.5 \times 10^{-15} = 10^{-14.35} \text{ (Holler, 2015)}$$

Observamos que la constante de formación del hidróxido de cadmio es favorable ($K = 2.2 \times 10^{14}$), con lo cual aseguramos dicha precipitación al aumentar el pH cercano a 9 para comenzar a formar el precipitado $\text{Cd}(\text{OH})_2$ el cual es estable hasta pH de 11, como se puede observar en la Figura 2. Es importante recordar que en un suelo contaminado existen diversos elementos con propiedades ácido-base que pueden reaccionar con los iones hidroxilo.

Tabla 11. Volumen de NaOH vs pH obtenidos para la muestra 727-18 y su duplicado (727-18 DUP).

MUESTRA: 727-18		MUESTRA: 727-18 DUP	
Vol NaOH 0.01 M añadido (mL)	pH registrado con 1 min agitación	Vol NaOH 0.01 M añadido (mL)	pH registrado con 1 min agitación
0.00	6.69	0.00	6.99
1.00	7.35	1.00	7.49
2.00	7.76	2.00	7.74
3.00	7.93	3.00	7.96
4.00	8.12	4.00	8.19
5.00	8.33	5.00	8.33
6.00	8.53	6.05	8.48
7.00	8.68	7.00	8.65
8.00	8.74	8.00	8.76
9.00	8.89	9.00	8.86
10.00	9.01	10.00	8.96
11.00	9.06	11.00	9.04
12.00	9.14	12.00	9.10
13.00	9.24	13.00	9.14
14.00	9.33	14.00	9.24
15.00	9.41	15.00	9.31
16.00	9.50	16.00	9.39
17.00	9.54	17.00	9.47
18.00	9.62	18.00	9.54
19.00	9.70	19.00	9.59
20.00	9.79	20.00	9.65

NOTA. En negritas se indican los volúmenes adicionados de NaOH para tener pH de 9 y 9.5 en cada determinación.

Tabla 12. Volumen de NaOH vs pH para la muestra 726-18 y su duplicado (726-18 DUP).

Muestra 726-18		Muestra 726-18 DUP	
Vol NaOH 0.01 M añadido (mL)	pH registrado con 1 min agitación	Vol NaOH 0.01 M añadido (mL)	pH registrado con 1 min agitación
0.00	6.71	0.00	6.53
2.00	6.69	2.00	6.71
4.00	6.92	4.00	6.78
6.00	6.87	6.00	6.89
8.00	7.01	8.00	6.84
10.00	7.20	10.00	6.91
12.00	7.26	12.00	7.04
14.00	7.46	14.00	7.21
16.00	7.80	16.00	7.36
18.05	8.24	18.00	7.53
20.00	8.34	20.00	7.77
22.00	8.56	22.00	8.01
24.00	8.53	24.00	8.23
26.00	8.85	26.00	8.47
28.10	9.05	28.00	8.70
30.00	9.12	30.00	8.79
32.00	9.16	32.00	8.80
34.00	9.28	34.00	8.96
36.05	9.35	36.00	9.10
38.00	9.46	38.00	9.17
40.00	9.41	40.00	9.26
42.05	9.46	42.00	9.32
44.00	9.53	44.00	9.44
46.00	9.59	46.00	9.51
48.00	9.68	48.00	9.58

NOTA. En negritas se indican los volúmenes adicionados de NaOH para tener pH de 9 y 9.5 en cada determinación.

Después de realizar los experimentos para obtener el volumen de hidróxido requerido para obtener pH 9 y 9.5 en el suelo, necesario en cada caso, se graficaron volumen vs pH para así encontrar el volumen necesario para cada pH (9.0 y 9.5), posteriormente se calculó del promedio de ambas, ya que tenían duplicado y una vez encontrado el volumen exacto se realizó el cálculo de la cantidad de hidróxido necesario en cada caso.

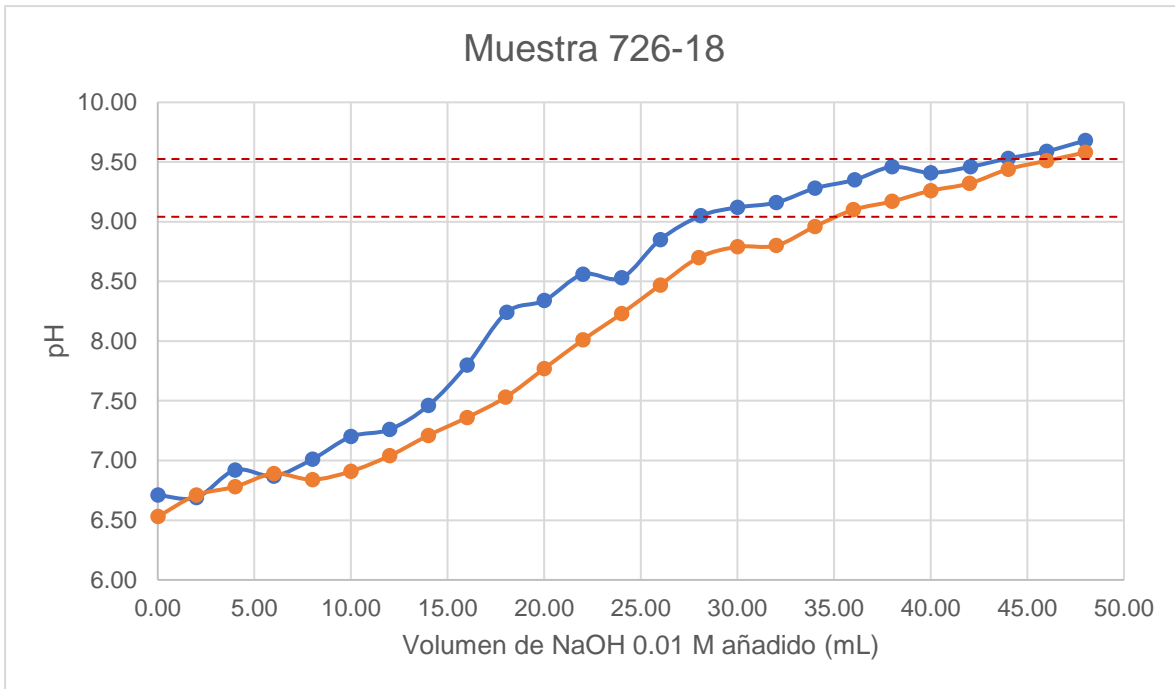


Figura 10. Grafica de pH vs volumen de NaOH obtenidos en la muestra 726-18

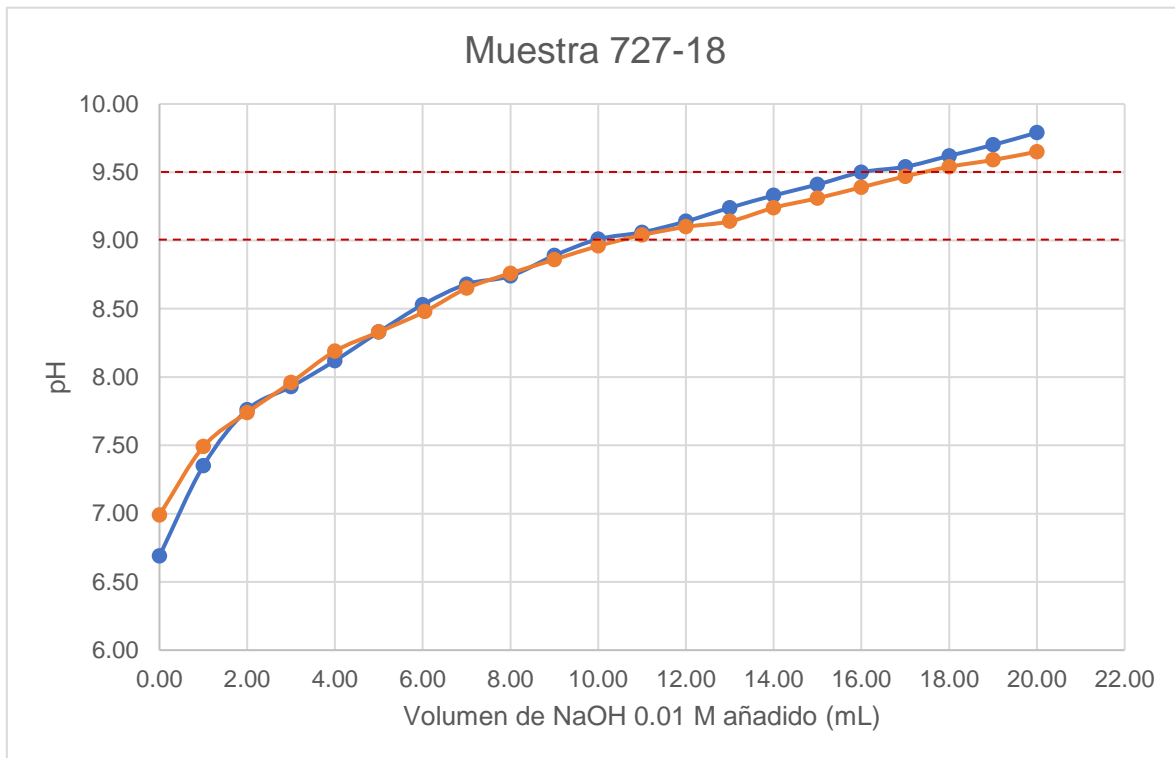


Figura 11. Grafica de pH vs volumen de NaOH obtenidos en la muestra 727-18

Posteriormente se utilizan la siguiente relación para encontrar la cantidad de hidroxilo (mol) requerido para llegar a los pH deseados en cada caso:

$$\text{Volumen de hidróxido} \left(\frac{0.01 \text{ mol hidroxilo}}{1000 \text{ mL}} \right)$$

En las Tablas 11 y 12 se muestran los resultados del pH obtenidos al agregar NaOH a las muestras 727-18 y 726-18, junto con sus duplicados.

En la Figura 10 se muestran los gráficos de los datos de la Tabla 11 para la muestra 727-18 y en la Figura 11 se muestran los gráficos de la Tabla 12 para la muestra 726-18.

Debido a la baja solubilidad de Ca(OH)_2 , esta solución se añadió utilizando una micropipeta para dispensar el hidróxido. En la Tabla 13 se muestran los pH obtenidos para la muestra 727-18 y su duplicado. Es importante el uso de hidróxido de calcio ya que el uso de cal es ampliamente usado a nivel industrial por su costo y disponibilidad.

Tabla 13. Volumen de Ca(OH)_2 añadido vs pH para la muestra 727-18 y su duplicado (727-18 DUP).

MUESTRA: 727-18		MUESTRA: 727-18 DUP	
Vol Ca(OH)_2 0.01 M añadido (mL)	pH registrado con 1 min agitación	Vol Ca(OH)_2 0.01 M añadido (mL)	pH registrado con 1 min agitación
0.00	7.00	0.00	6.88
3.00	7.22	10.00	6.94
5.00	7.24	20.00	7.70
10.00	7.60	30.00	8.22
20.00	7.92	40.00	8.89
26.00	8.28	46.00	8.94
36.00	8.56	48.00	8.99
46.00	8.99	50.00	9.08
56.00	9.35	60.00	9.40
66.00	9.51	65.00	9.48
76.00	9.73	75.00	9.73

NOTA. En negritas se indican los volúmenes adicionados de NaOH para tener pH de 9 y 9.5 en cada determinación.

En la Figura 12 se muestran los gráficos de la Tabla 13 para la muestra 727-18 y duplicado añadiendo hidróxido de sodio.

Los datos para la muestra 726-18 no se pudieron obtener de forma concisa, ya que se formaba precipitado lo que dificultaba la medición correcta del pH, ya que al tomar las mediciones los valores eran muy variables y no se observaba una tendencia. Esto nos indica que la presencia de cationes divalentes como Ca(II) reacciona con el suelo y sus componentes ocurriendo reacciones simultaneas, ácido-base y precipitación

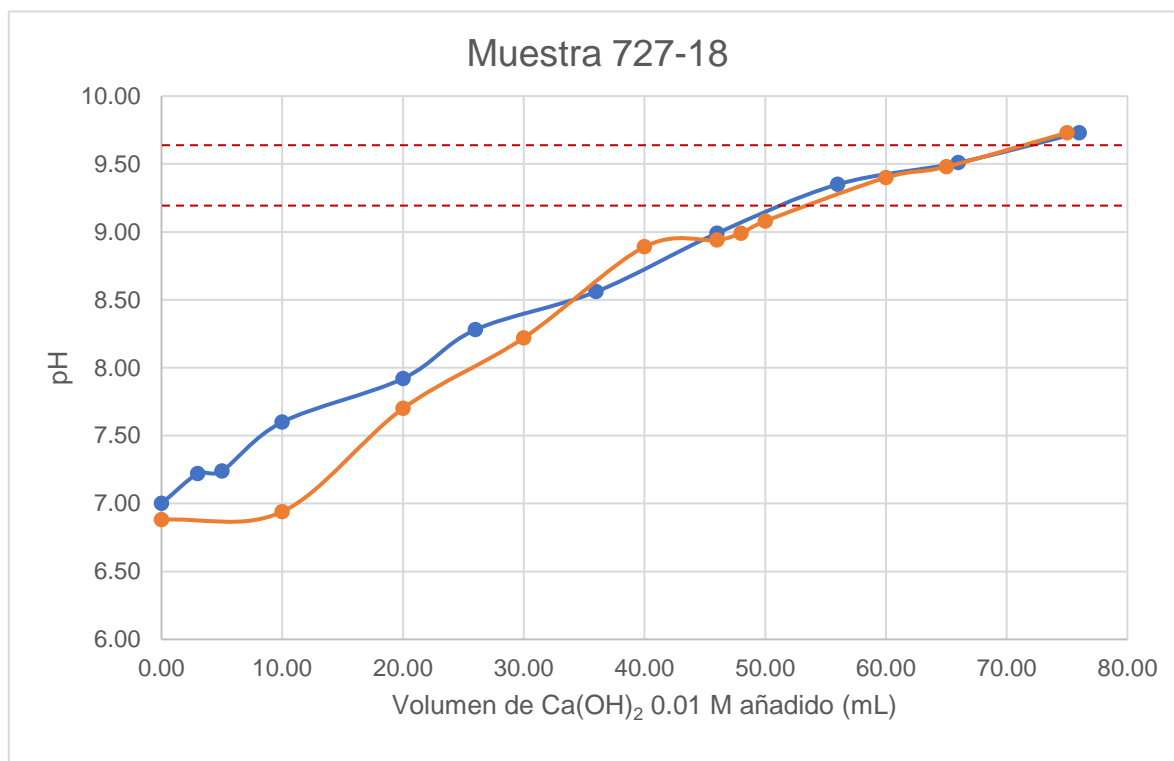


Figura 12. Grafica de pH vs volumen de Ca(OH)_2 vs pH obtenidos en la muestra 727-18

En la Tabla 14 se observan los resultados obtenidos al calcular la cantidad de mol requerida para llegar a pH de 9 y 9.5 con NaOH 0.01 M para las muestras 727-18 y 726-18, mientras que en la Tabla 15 se observa lo mismo con Ca(OH)_2 0.01 M en la muestra 727-18.

Tabla 14. Cantidad de NaOH requerido para llegar a pH= 9 y 9.5 en cada muestra.

pH	Muestra	Volumen NaOH	mol de NaOH	mol promedio
9.0	727-18	10.0	0.00010	0.00011
	727-18 DUP	11.0	0.00011	
9.5	727-18	16.0	0.00016	0.00017
	727-18 DUP	17.0	0.00017	
9.0	726-18	28.1	0.00028	0.00031
	726-18 DUP	34.0	0.00034	
9.5	726-18	44.0	0.00044	0.00045
	726-18 DUP	46.0	0.00046	

Tabla 15. Cantidad de Ca(OH)₂ requerido para llegar a pH= 9 y 9.5 en la muestra 727-18

pH	Muestra	Volumen Ca(OH) ₂	mol de Ca(OH) ₂	mol promedio
9.0	727-18	46.0	0.00046	0.00047
	727-18 DUP	48.0	0.00048	
9.5	727-18	66.0	0.00066	0.00066
	727-18 DUP	65.0	0.00065	

Se observa que en el experimento con hidróxido de sodio se requirió mayor cantidad de iones hidroxilo para llegar a los pH deseados en la muestra 726-18, casi el triple que para la muestra 727-18. Recordando el pH inicial de cada muestra, se esperaba este comportamiento, debido a que el pH inicial de la muestra 726-18 fue de ~6.3, mientras que el pH de la muestra 727-18 fue de ~7.0. En la muestra 726-18 ligeramente más ácida, se esperaba que se requiriera mayor cantidad de hidróxido para obtener pH más básico. Sin embargo, aunque la muestra 726-18 posee una menor cantidad de Cd(II) el resultado de mayor cantidad de iones hidroxilo significa que existen diversos procesos que consumen dichos iones como la precipitación de iones trivalentes como Fe(III) y Al(III). Debido al comportamiento menos soluble del hidróxido de calcio, la muestra 726-18 formo un precipitado, el cual interfirió con la correcta medición del pH.

De igual manera, tomando en cuenta la caracterización por Fluorescencia de Rayos X (FRX), Tabla 16, observamos que la muestra 726-18 contiene mayor concentración total de metales como Zn, Fe, Cu, Mn, que pueden reaccionar con los hidróxidos, por lo que se esperó que la muestra 726-18 requiera mayor cantidad de hidróxidos para obtener los pH necesarios para la inmovilización. Es importante

recordar que la muestra 726-18 tenía el mayor porcentaje de cadmio geodisponible (Tabla 10).

El suelo superficial (726-18) tiene una mayor concentración de metales Pb y Zn, lo que indica contaminación antropogénica, excepto para cadmio, con lo cual deducimos que posiblemente el cadmio se movilizó verticalmente y se observa mayor concentración de cadmio en la muestra 727-18.

Tabla 16. Concentraciones de metales que reaccionan con hidróxidos, encontrados al realizar FRX, en las muestras 726-18 y 727-18.

Muestra	Cd (mg/Kg)	Cr (mg/Kg)	Cu (mg/Kg)	Mn (mg/Kg)	Pb (mg/Kg)	Zn (mg/Kg)	Fe (mg/Kg)
726-18	683	290	7852	2646	9755	249300	61530
727-18	1845	41	823	547	3030	38934	19178

NOTA: Fragmento tomado del Anexo 9.1.

Por lo antes mencionado del costo y disponibilidad del hidróxido de calcio y tomando como base los resultados anteriores se planteó la precipitación de cadmio usando el hidróxido de calcio sólido para obtener $\text{Cd}(\text{OH})_2$ y la efectividad de la inmovilización se evaluó determinando el Cd geodisponible o soluble.

En la Tabla 17 se observan las concentraciones de cadmio soluble encontradas después del experimento añadiendo $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de forma sólida, en la Figura 13 (muestra 726-18) y Figura 14 (muestra 727-18), se observan de forma gráfica la relación de % m/m de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ añadido vs la concentración soluble remanente de cadmio, la curva naranja es la concentración soluble inicial, mientras que la curva azul corresponde al Cd soluble en función de la adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. (En el Anexo 9.2 se muestran las concentraciones solubles después de la inmovilización con $\text{Ca}(\text{OH})_2$, EO y CA).

Contrastando los valores de cadmio soluble antes de los métodos de remediación (2.97 mg/L para 726-18 y 5.66 mg/L para 727-18) y después del tratamiento se observa que si se fijó o inmovilizó el cadmio debido a que se observan concentraciones menores de cadmio soluble. Se observa la disminución de cadmio soluble desde un 70% hasta un 86% en el caso de la muestra 726-18; mientras que en la muestra 727-18 se inmovilizó desde un 91% hasta un 98% con respecto al cadmio soluble. Sin embargo, los resultados todavía son mayores al límite máximo permitido indicado en la NOM-147, por lo que no se considerarían remediados.

También se debe considerar que en las muestras de suelo estudiadas también existen otras especies que pueden consumir estos hidróxidos, tales como cromo, cobre, manganeso, hierro, plomo y zinc (concentraciones totales en la Tabla 16),

conforme a los valores de K_{ps} (Anexo 9.4), correspondientes sabemos que hierro, cromo, cobre y plomo, formaran sus hidróxidos de forma más cuantitativa que cadmio, mientras que los hidróxidos de zinc se formaran a la par que cadmio debido a la magnitud del K_{ps} .

En la Figura 15 se observa de forma gráfica el porcentaje de inmovilización (con respecto al Cd soluble de la muestra sin tratamiento) del cadmio en las muestras de suelo 727-18 y 726-18 utilizando Ca(OH)_2 sólido, para la muestra 727-18 se observa hasta un 98% de inmovilización de cadmio añadiendo el 3% de Ca(OH)_2 , mientras que en la muestra 726-18 observamos un 86% de inmovilización añadiendo el mismo 3%.

La muestra 727-18 se inmovilizó más eficientemente debido a que tenía una mayor concentración soluble de cadmio. Se obtuvo una inmovilización eficiente, pero cabe mencionar que este proceso de remediación no fue suficiente para ser conforme con la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, la cual indica 0.100 mg/L de concentración soluble para cadmio, por lo que se podrían ajustar los porcentajes de hidróxido de calcio.

Tabla 17. Concentración soluble de Cadmio a un mes de envejecimiento después de la adición de Ca(OH)_2 de forma sólida.

Muestra	Cs Cd (mg/L)	Promedio Cs Cd (mg/L)
726-18 Ca(OH)_2 1%	0.97	0.91
726-18 Ca(OH)_2 1% DUP	0.84	
726-18 Ca(OH)_2 1.5%	0.57	0.71
726-18 Ca(OH)_2 1.5% DUP	0.84	
726-18 Ca(OH)_2 3%	0.51	0.42
726-18 Ca(OH)_2 3% DUP	0.33	
727-18 Ca(OH)_2 1%	0.47	0.50
727-18 Ca(OH)_2 1% DUP	0.53	
727-18 Ca(OH)_2 1.5%	0.44	0.37
727-18 Ca(OH)_2 1.5% DUP	0.29	
727-18 Ca(OH)_2 3%	0.16	0.13
727-18 Ca(OH)_2 3% DUP	0.09	

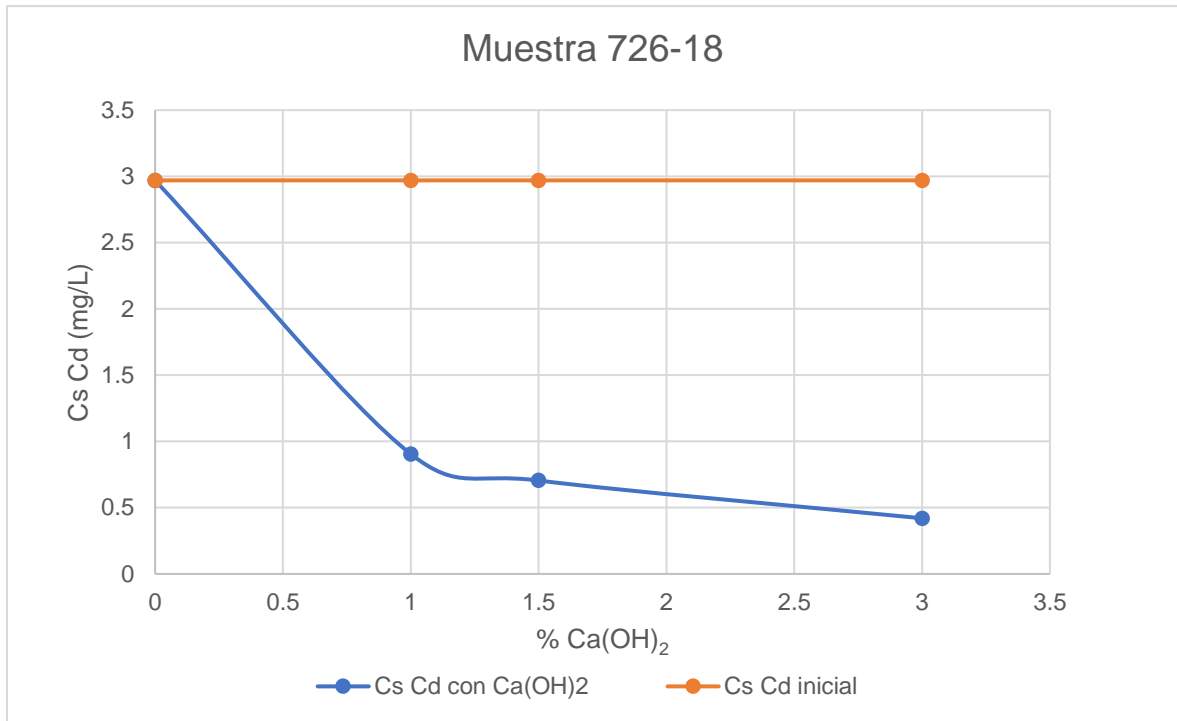


Figura 13. Gráfica % Cd soluble vs Ca(OH)₂ en la muestra 726-18.

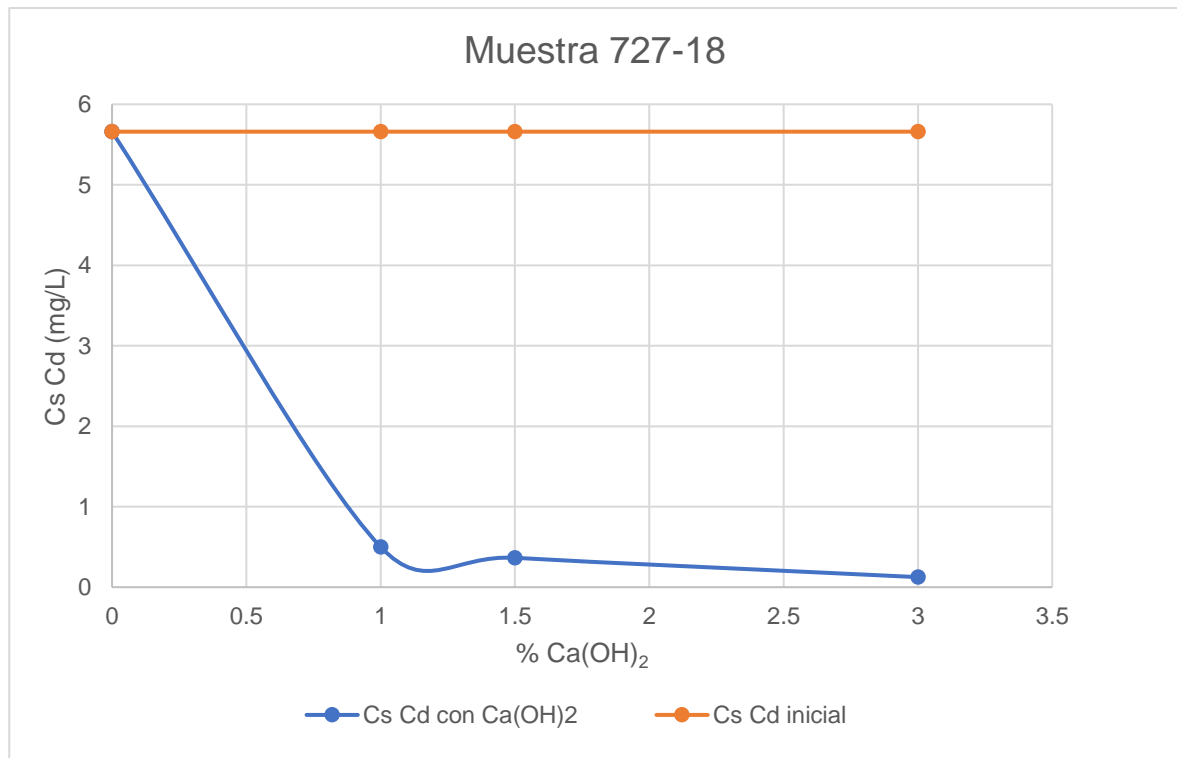


Figura 14. Gráfica Cd soluble vs % Ca(OH)₂ en la muestra 727-18.

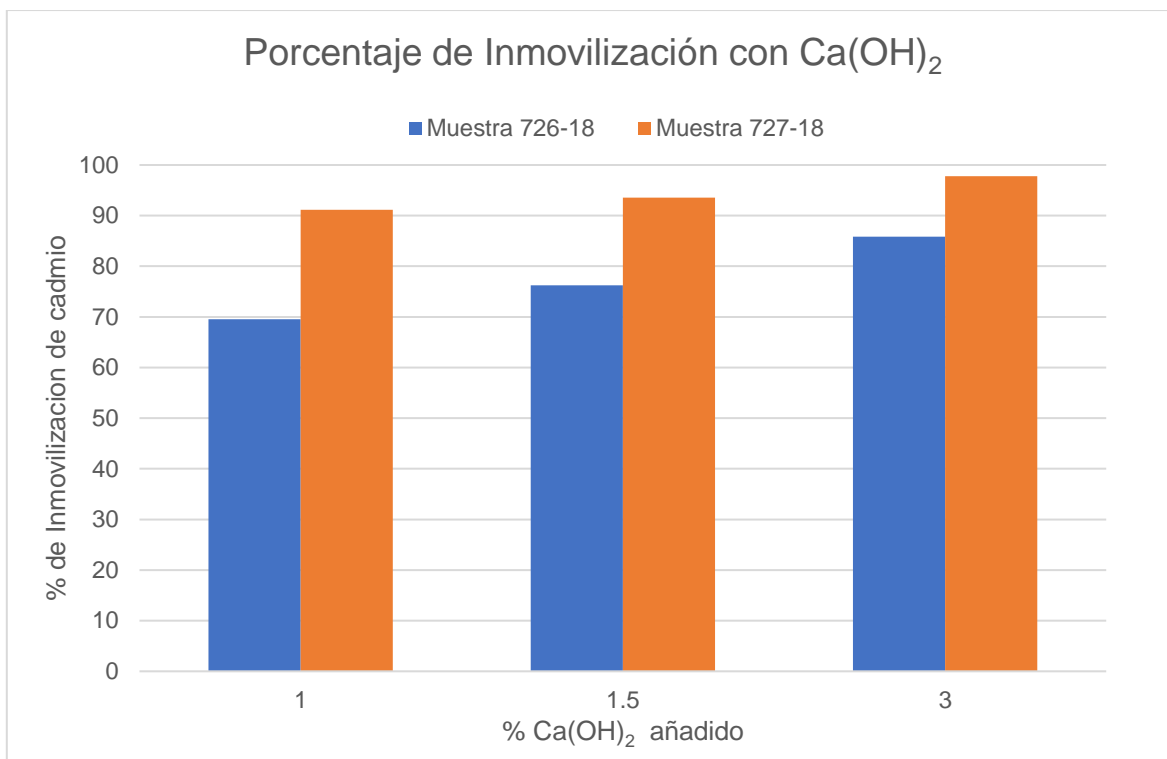


Figura 15. Gráfica del porcentaje de inmovilización de cadmio en las muestras 727.-18 y 726-18 vs % Ca(OH)₂ sólido añadido a las muestras

6.2.2 Inmovilización con materia orgánica.

Para estos experimentos se evaluaron dos fuentes de carbono, el carbón activado (CA) que es ampliamente usado como adsorbente de cationes y un suelo biótico que se utiliza como mejorador de suelo (EO) y que propicia el crecimiento de la vegetación. Se evaluaron porcentajes en masa de 1.5, 5.0 y 10 % de ambas fuentes de carbono y los experimentos se realizaron por duplicado.

En la Tabla 18, se muestran las concentraciones solubles (geodisponibilidad) de cadmio obtenidas después de los experimentos de inmovilización con materia orgánica (MO). Contrastando los valores de cadmio soluble antes (2.97 mg/L para 726-18 y 5.66 mg/L para 727-18) y después del tratamiento se observa que si se fijó el cadmio debido a que se observan concentraciones menores de cadmio soluble después de la adición de materia orgánica. Nuevamente se observa que se obtuvo una mayor inmovilización de cadmio para la muestra 727-18. Sin embargo, las concentraciones de cadmio soluble después del tratamiento no son conformes a la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 para el nivel de remediación, la cual indica 0.100 mg/L de concentración soluble de cadmio. Por lo cual se sugiere aumentar los porcentajes de ambos materiales, principalmente con EO no se tiene problemas prácticos al añadir mayor porcentaje de esta en el suelo. La EO tuvo mejores

resultados de inmovilización que CA, este último no mostró que el Cd se inmovilizará de forma eficiente por su adición como se ha publicado para el biocarbón (Tan, 2015).

Tabla 18. Concentración soluble de Cadmio después de un mes de añadir Enmienda Orgánica o Carbón Activado al 1.5, 5 y 10%, a las muestras 726-18 y 727-18 de forma sólida

Muestra	C_s Cd (mg/L)	Promedio C_s Cd (mg/L)
726-18 EO 1.5%	2.25	2.42
726-18 EO 1.5% DUP	2.58	
726-18 EO 5%	1.98	1.97
726-18 EO 5% DUP	1.96	
726-18 EO 10%	1.31	1.29
726-18 EO 10% DUP	1.27	
726-18 CA 1.5%	2.83	2.79
726-18 CA 1.5% DUP	2.75	
726-18 CA 5%	2.72	2.73
726-18 CA 5% DUP	2.73	
726-18 CA 10%	2.53	2.51
726-18 CA 10% DUP	2.49	
727-18 EO 1.5%	2.04	2.06
727-18 EO 1.5% DUP	2.08	
727-18 EO 5%	1.77	1.72
727-18 EO 5% DUP	1.67	
727-18 EO 10%	1.44	1.47
727-18 EO 10% DUP	1.50	
727-18 CA 1.5%	2.06	1.98
727-18 CA 1.5% DUP	1.90	
727-18 CA 5%	1.95	1.95
727-18 CA 5% DUP	1.94	
727-18 CA 10%	1.91	1.95
727-18 CA 10% DUP	1.99	

En las Figuras 16 y 17, se observan las comparaciones de forma gráfica, de la concentración soluble en función del %MO. Se muestra la geodisponibilidad inicial y la geodisponibilidad obtenida después del tratamiento, donde la curva naranja representa la geodisponibilidad inicial, la curva azul representa la geodisponibilidad posterior al envejecimiento adicionando carbón activado y la curva verde corresponde a la geodisponibilidad posterior al envejecimiento después de adicionar

el suelo biótico, para las muestras de suelo 726-18 y 727-18. En todos los casos se observa que si ocurrió la inmovilización del cadmio.

En la muestra 727-18 se observa un cambio más drástico en la solubilidad del cadmio tanto para EO y CA, en comparación con la muestra 726-18, esto podría deberse principalmente a la cantidad de metales presentes en cada muestra, ya que como se mostró en la Tabla 16, aunque la cantidad de cadmio es mayor en la muestra 727-18, la muestra 726-18 tiene mayor cantidad de metales lo que ocasiona que se inmovilicen junto con el cadmio, requiriendo mayor cantidad de sitios de sorción para inmovilizar todo el cadmio.

También es destacable mencionar que para la muestra 727-18 se observa un comportamiento similar para las curvas de EO y CA, mientras que en la muestra 726-18 observamos comportamientos algo diferentes, si bien en ambos casos aumenta la inmovilización (disminuye la solubilidad de cadmio), para el tratamiento con enmienda orgánica se observa que la solubilidad de cadmio disminuye en la muestra 726-18 al añadir el 10% de masa de la muestra de suelo biótico (EO), aunque esta era la más geodisponible se obtuvo una mejor inmovilización.

Algunos de los factores en los que puede contribuir la MO es aumentar el pH. Recordando el pH inicial en la muestra 727-18 era mayor a la muestra 726-18, por lo que se espera que se inmovilice mejor la muestra 727-18 ya que se favorecería la precipitación de algunos metales y a su vez también favorecería las interacciones de complejación debido a que ya no existe la competencia con los H^+ .

Retomando la Figura 16 observamos que la muestra 726-18 fue la que disminuyó la solubilidad de cadmio al añadir 10% de suelo biótico llegando a la menor concentración para este tipo de remediación evaluada, de 1.29 mg/L de Cd soluble. Sin embargo la muestra 727-18 tuvo un 70% de inmovilización de cadmio y en general con todas las proporciones probadas obtuvo mejores resultados, tanto en la inmovilización con enmienda orgánica como en el carbón activado (Figura 18 y 19), esto se puede deber a que la muestra 726-18 tiene al cadmio más geodisponible y mayor contenido de otros elementos (Tabla 16) como se discutió previamente y que compiten por sitios de sorción disponibles, aunque la muestra 727-18 contiene la mayor cantidad de cadmio total tiene menores concentraciones de los otros elementos.

Aunque se obtuvo una buena inmovilización de cadmio, en ninguno de los experimentos se obtuvo un valor menor o igual a 0.100 mg/L de cadmio soluble como lo dicta la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Como se revisó en el marco teórico, la materia orgánica en general es la menos dañina para el medio ambiente, con lo cual podríamos añadir mayor porcentaje de MO, sin obtener contaminación secundaria en los suelos.

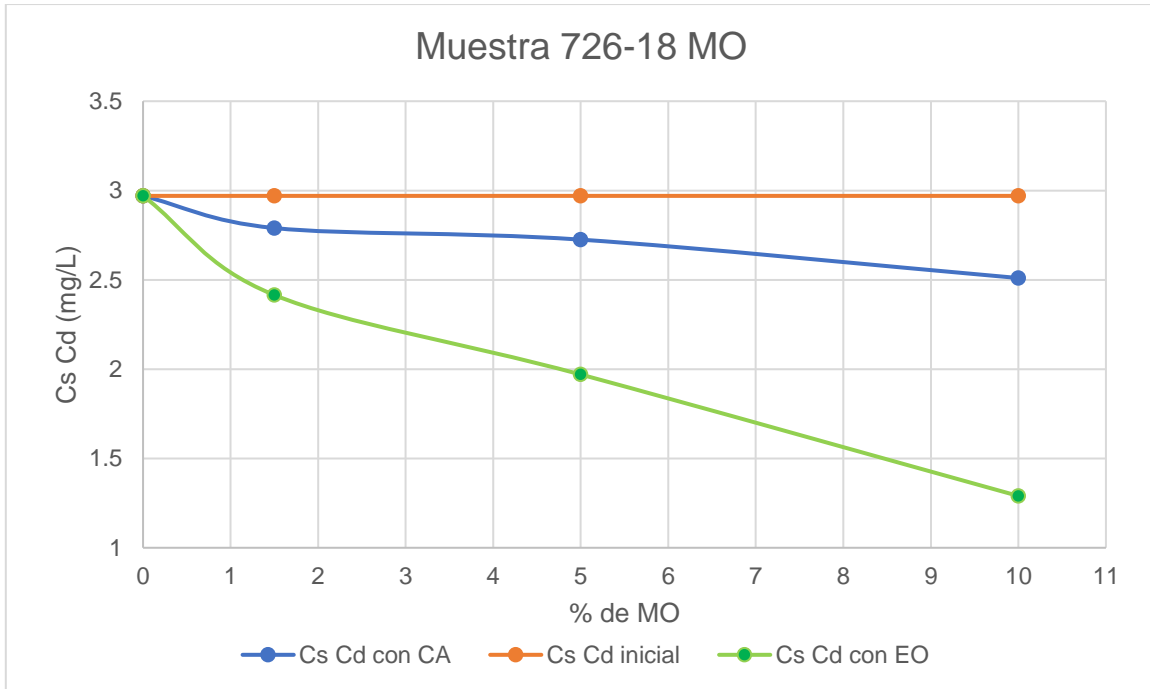


Figura 166. Gráfica de Cd soluble vs porcentaje de materia orgánica para la muestra 726-18

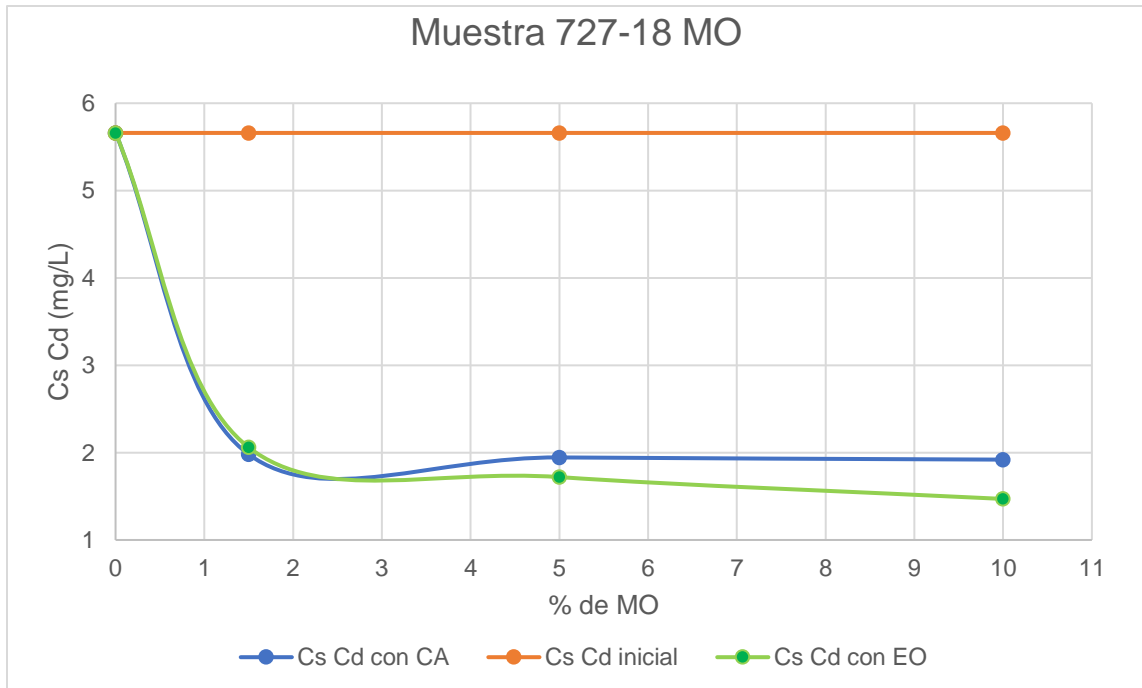


Figura 177. Gráfica del Cd soluble vs porcentaje de materia orgánica para la muestra 727-18

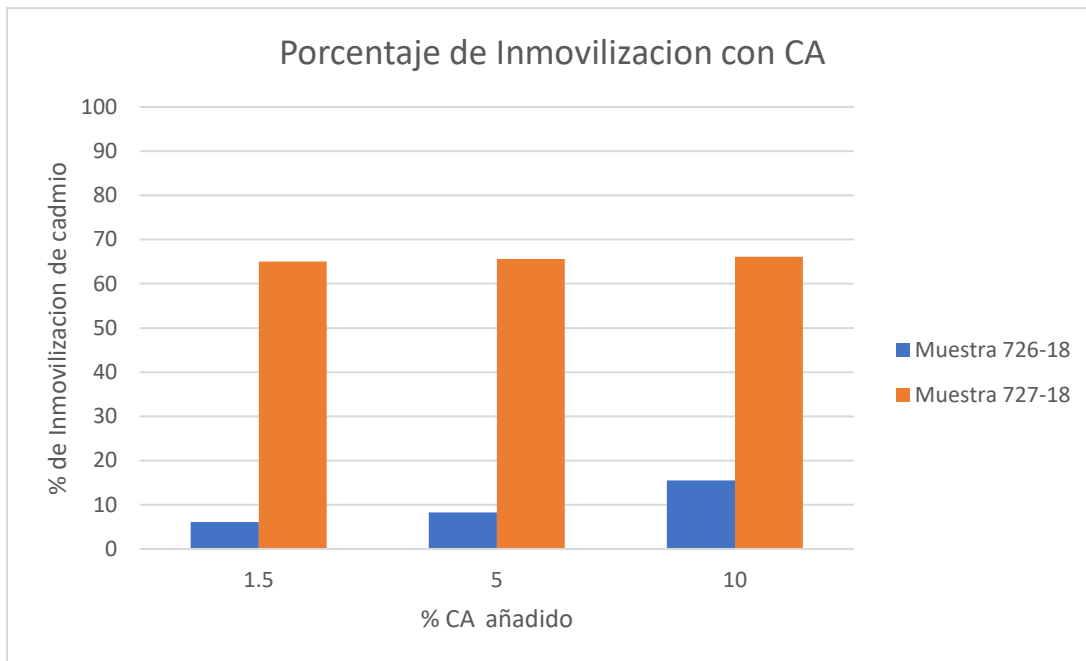


Figura 188. Gráfica del porcentaje de inmovilización de cadmio vs porcentaje de carbón activado añadido.

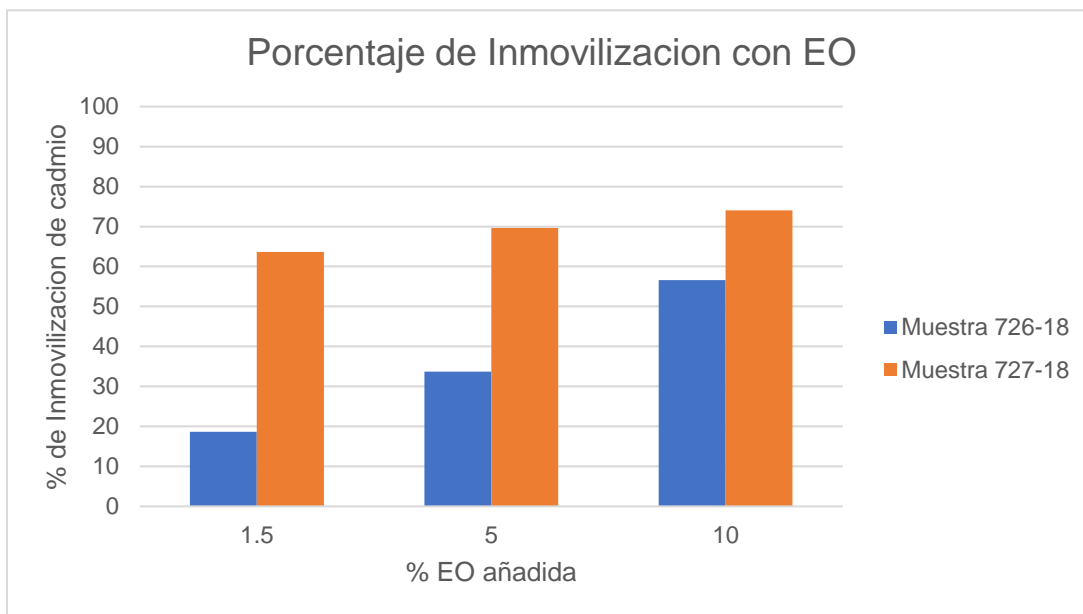


Figura 1919. Gráfica del porcentaje de inmovilización de cadmio vs porcentaje de enmienda orgánica añadida.

Se propone evaluar el uso de suelo biótico en mayor cantidad, ya que es más económico y nos dio los mejores resultados de inmovilización. Sin embargo, los procesos de inmovilización deben ser monitoreados con el tiempo para asegurar que un cambio de condiciones no libere el contaminante al ambiente.

6.2.3 Lavado de suelo con EDTA y Ácido Cítrico

Los agentes de lavado de suelo que se eligieron fueron EDTA y ácido cítrico, los experimentos se realizaron en columnas y se realizaron usando un 20% y 50% de exceso de cada agente quelatante calculado con respecto al contenido molar de metales totales obtenidos por FRX. Se realizaron 3 lavados consecutivos para cada columna y cada disolución se midió por ICP-OES.

En la Tabla 19, se muestran las concentraciones solubles de cadmio de las disoluciones obtenidas después de los lavados a las muestras 727-18 y 726-18 con los dos agentes quelatos EDTA y Ác. Cítrico. (En el Anexo 9.3 se muestran todas las concentraciones solubles de los demás metales en la muestra).

Tabla 19. Concentración soluble de cadmio determinadas en la disolución de lavado después del tratamiento por ICP-OES.

Muestra	Cs Cd (mg/L)
726-18 EDTA 20% L1	6.78
726-18 EDTA 20% L2	3.76
726-18 EDTA 20% L3	2.04
726-18 EDTA 50% L1	6.87
726-18 EDTA 50% L2	3.94
726-18 EDTA 50% L3	2.06
726-18 Ac Cit 20% L1	12.34
726-18 Ac Cit 20% L2	9.20
726-18 Ac Cit 20% L3	3.66
726-18 Ac Cit 50% L1	13.51
726-18 Ac Cit 50% L2	7.46
726-18 Ac Cit 50% L3	4.10
727-18 EDTA 20% L1	36.44
727-18 EDTA 20% L2	17.16
727-18 EDTA 20% L3	8.11
727-18 EDTA 50% L1	48.95
727-18 EDTA 50% L2	19.61
727-18 EDTA 50% L3	12.08
727-18 Ac Cit 20% L1	62.81
727-18 Ac Cit 20% L2	40.21
727-18 Ac Cit 20% L3	12.70
727-18 Ac Cit 50% L1	70.15
727-18 Ac Cit 50% L2	38.33
727-18 Ac Cit 50% L3	14.20

En las Figuras 20 y 21 se pueden observar los resultados de una forma gráfica de los lavados 1, 2 y 3 con ácido cítrico y EDTA para las muestras 726-18 y 727-18, donde se encuentran graficados la concentración de cadmio extraído (mg/L) en la disolución de lavado vs el número de lavados, es decir esta concentración corresponde a la cantidad de cadmio que se logró retirar de cada suelo, la curva azul corresponde al lavado con EDTA al 20%, la curva naranja corresponde al lavado con EDTA al 50%, la curva gris corresponde al lavado con ácido cítrico al 20% y la curva amarilla corresponde al lavado con ácido cítrico al 50%.

La tendencia en ambas gráficas fue la esperada, ya que el lavado inicial es el que es más cuantitativo, por lo que se retirará la mayor cantidad de metales, en los lavados posteriores disminuye la cuantitatividad ya que hay menos cantidad de metales.

Al lavar la muestra 726-18 se observó que ocurrió una mayor extracción de cadmio utilizando el ácido cítrico. En el caso de los lavados con EDTA se observa un comportamiento muy similar para ambas concentraciones (Figura 21).

En la muestra 727-18 se observa un comportamiento similar a la muestra 726-18, ya que el ácido cítrico es el que remueve la mayor cantidad de cadmio, siendo el experimento con el exceso del 50% el más efectivo. En los experimentos de 727 18 con EDTA si se observa una mejor cuantitatividad por parte del EDTA al 50%. (Figura 20).

Debido a que se hizo un cálculo para las soluciones de los agentes extractantes usando las concentraciones obtenidas por FRX de todos los cationes que pudieran reaccionar con EDTA y ácido cítrico, se esperaban obtener comportamientos muy similares en la extracción del cadmio con su respectivo agente extractante. Para explicar el comportamiento debemos tener en cuenta que ambas muestras contienen cantidades diferentes de metales y a su vez estos metales no reaccionaran al mismo tiempo con cada agente extractante, dependerá de su cuantitatividad individual, así como de la concentración soluble de cada metal en el suelo y las especies y procesos geoquímicos de cada elemento, ya que inicialmente no se encuentra libre todo el metal.

Otro factor es el pH inicial de cada suelo recordemos que la muestra 727-18 tenía un pH un poco más elevado que la muestra 726-18, en este caso la disponibilidad de los sitios de coordinación de los agentes quelantes se ve afectada por el pH, a mayor pH obtenemos una mejor complejación metal-quelante.

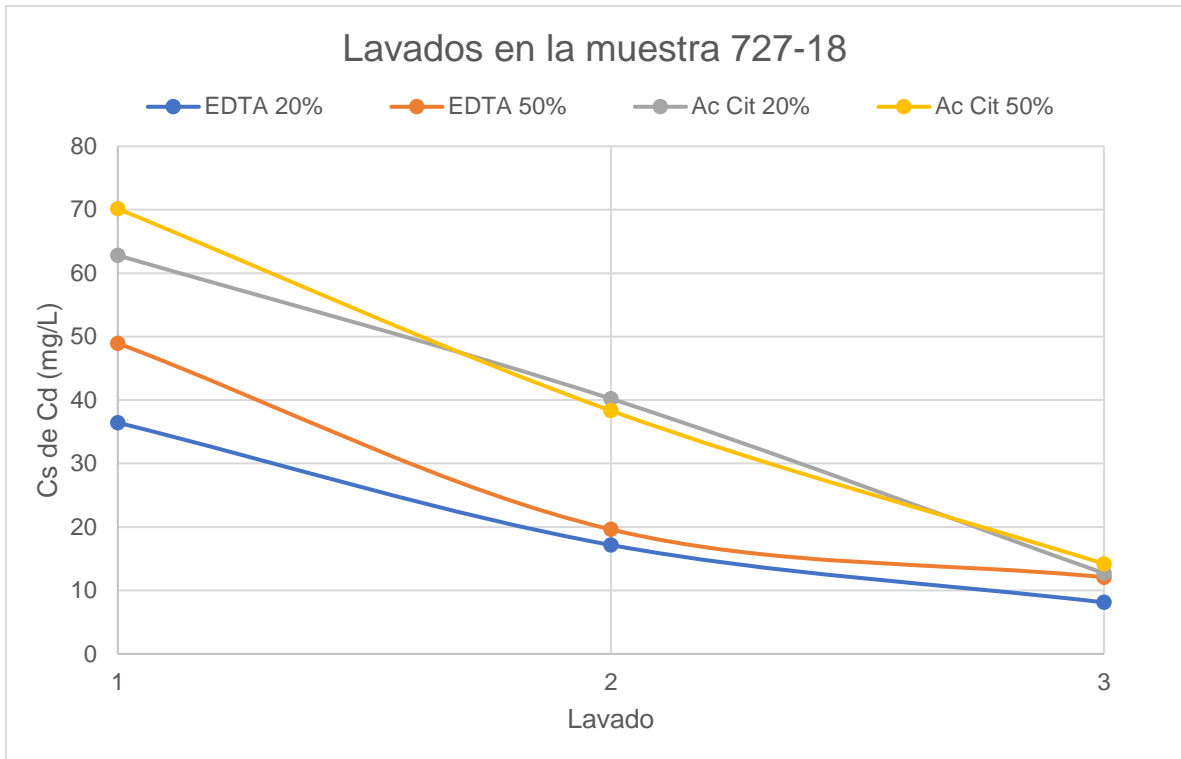


Figura 20. Gráfica concentración soluble de cadmio vs número de lavado, después del tratamiento en la muestra 727-18.

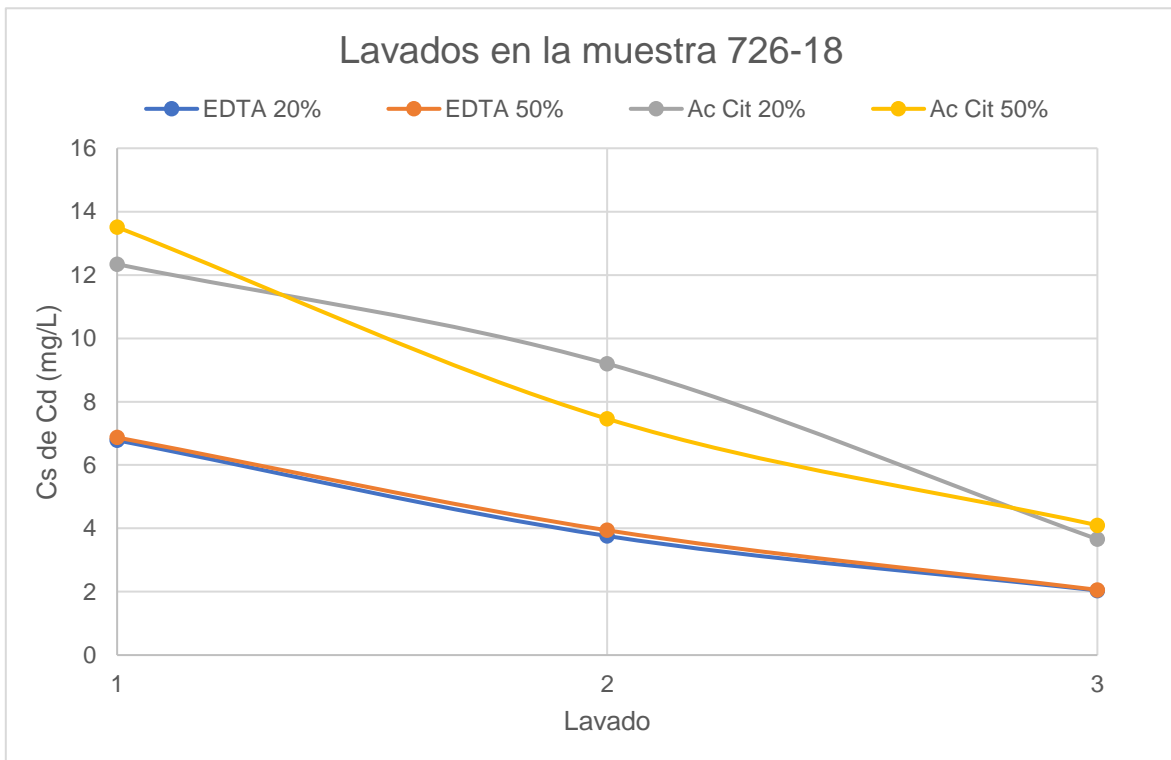


Figura 20. Gráfica concentración soluble de cadmio vs número de lavado, después del tratamiento en la muestra 726-18.

Finalmente, después de los lavados se midió la concentración soluble del suelo remanente después de su tratamiento, algo que resalta bastante es que las concentraciones solubles iniciales de cadmio son mucho menores que las que se obtuvieron después de los lavados, esto nos indica que los agentes quelantes están removiendo el cadmio total no sólo el soluble con la desventaja de que se solubilizó el cadmio que se encontraba estable. Por lo que los lavados se deben continuar hasta que el Cd soluble ya no sea detectado por el método de cuantificación

En general se observa que el ácido cítrico extrae mejor el cadmio que el EDTA, contrario a lo que se hubiera esperado ya que el EDTA tiene más sitios de coordinación en comparación del citrato, también la constante de formación del complejo CdY^- es más elevada comparada con la del complejo $CdAC^-$, al pH de nuestros suelos las especies que se encuentran disponibles son $HEDTA^{3-}$ y AC^{3-} . Las constantes se expresan a continuación:

$$K_f = \frac{[CdAC^-]}{[Cd^{2+}][AC^{3-}]} = 10^{3.65}$$

$$K_f = \frac{[CdHY^-]}{[Cd^{2+}][HY^{3-}]} = 10^{6.2}$$

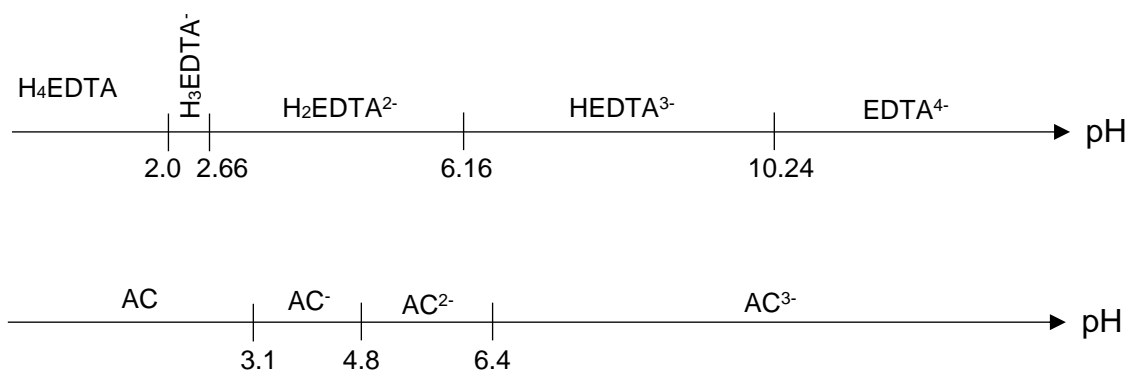


Figura 212. Especiación de EDTA y AC en función del pH.

NOTA. Fuentes: Holler, 2001 y Smith, 1989.

Donde ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y ácido cítrico (AC)

Se observa que la constante de formación de cadmio con $HEDTA^-$ es más cuantitativa en contraste con el ácido cítrico libre, esto sería teniendo los agentes complejantes en su forma libre, ya que la especiación está en función del pH (Figura 22), debemos tomar en cuenta el pH inicial de nuestras muestras de suelo. Recordemos que la muestra 726-18 tiene un pH inicial de aprox. 6.3 y la muestra 727-18 de 7.0. Entonces las especies de los ligantes que se encuentran al momento de los lavados sería $HEDTA^{3-}$ y prácticamente AC^{3-} , lo que puede hacer la reacción con EDTA menos cuantitativa debido a que todavía tiene un protón unido. En consecuencia, la reacción de complejación con el ácido cítrico se ve más favorecida

al tener al citrato con todos sus sitios de enlace libres, obteniendo una mejor extracción de cadmio con este lavado. Se puede deducir que el EDTA se está complejando, precipitando o formando otro tipo de interacciones con otros metales o minerales encontrados en nuestras muestras lo cual impide que transporte al cadmio a la solución final de lavado y permanezca en la columna.

Tabla 20. Porcentaje extraído de cadmio total en cada lavado y por cada concentración de quelante utilizado en la muestra 726-18 y 727-18.

Muestra	mol de Cd extraído	Porcentaje de Cd extraído	Porcentaje de Cd extraído total
726-18 EDTA 20% L1	3.02E-06	9.92	18.41
726-18 EDTA 20% L2	1.67E-06	5.50	
726-18 EDTA 20% L3	9.07E-07	2.99	
726-18 EDTA 50% L1	3.06E-06	10.05	18.83
726-18 EDTA 50% L2	1.75E-06	5.77	
726-18 EDTA 50% L3	9.16E-07	3.01	
726-18 Ac Cit 20% L1	5.49E-06	18.06	36.88
726-18 Ac Cit 20% L2	4.09E-06	13.46	
726-18 Ac Cit 20% L3	1.63E-06	5.36	
726-18 Ac Cit 50% L1	6.01E-06	30.88	36.69
726-18 Ac Cit 50% L2	3.32E-06	19.77	
726-18 Ac Cit 50% L3	1.82E-06	6.00	
727-18 EDTA 20% L1	1.62E-05	19.75	33.44
727-18 EDTA 20% L2	7.63E-06	9.30	
727-18 EDTA 20% L3	3.61E-06	4.39	
727-18 EDTA 50% L1	2.18E-05	26.53	43.70
727-18 EDTA 50% L2	8.72E-06	10.63	
727-18 EDTA 50% L3	5.37E-06	6.55	
727-18 Ac Cit 20% L1	2.79E-05	34.04	62.71
727-18 Ac Cit 20% L2	1.79E-05	21.79	
727-18 Ac Cit 20% L3	5.65E-06	6.88	
727-18 Ac Cit 50% L1	3.12E-05	38.01	66.48
727-18 Ac Cit 50% L2	1.71E-05	20.77	
727-18 Ac Cit 50% L3	6.32E-06	7.70	

En la Tabla 20 se muestran los porcentajes de cadmio total que se extrajeron durante los lavados, los mol iniciales se calcularon con la concentración total de cadmio inicial, obteniendo 3.04E-05 para la muestra 726-18 y 8.21E-05 para la muestra 727-18.

Es importante recordar que el lavado de suelos es un método que busca remover el contaminante del suelo y que el suelo posee de forma natural o adicionada como contaminantes gran cantidad de cationes que pueden reaccionar y competir por los ligantes. Siendo el primer lavado el que remueve el mayor porcentaje de cadmio total, en la última columna de la Tabla 20 se observan los porcentajes totales de cadmio total extraído, se observa que en la muestra 727-18 al aumentar la concentración del quelante aumenta el porcentaje de extracción de cadmio, con lo cual se esperaría que el cadmio restante en cada muestra fuera cadmio que ya no es soluble

En las Figuras 23 y 24 se observa de forma gráfica la concentración soluble que se obtuvo después del tratamiento de lavado de suelos en las muestras 726-18 y 727-18 con ácido cítrico y EDTA, en todos los casos se observa que disminuyó la concentración soluble con lo que se deduce que se removió cadmio soluble.

Las concentraciones solubles de cadmio inicialmente eran de 2.97 mg/L para la muestra 726-18 y de 5.66 mg/L para la muestra 727-18, las concentraciones totales de cadmio eran de 683.3 mg/Kg en la muestra 726-18 y de 1845.3 mg/Kg en la muestra 727-18, mientras que el % de geodisponibilidad era de 8.7% para la muestra 726-18 y 6.1% en la muestra 727-18. Como se muestra en la Tabla 20 y en las Figuras 23 y 24 se observa que al lavar las muestras 726-18 y 727-18 con ácido cítrico y EDTA, se logró extraer cadmio en porcentajes de entre 18.41% al 66.48% por lo cual disminuye la concentración total de cadmio, se logró extraer el cadmio soluble ya que se observa la disminución de cadmio soluble, sin embargo, se movilizó cadmio en otras formas geoquímicas (cadmio insoluble), ya que como se puede apreciar en la Figura 24 se extrae más Cadmio de el cadmio soluble que se tenía inicialmente.

Como se observa en la Tabla 21, el porcentaje de la geodisponibilidad para la muestra 726-18 se observa que aumentó a pesar de que disminuyó la concentración de cadmio total y el cadmio soluble. La muestra 727-18 tratada con EDTA se comportó como la muestra 726-18, pero al tratarse con ácido cítrico se observa una disminución del porcentaje de geodisponibilidad, debido a que la concentración soluble en este caso disminuyó casi hasta el valor indicado en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 de 0.100 mg/L. Esto se puede deber al efecto que tienen los agentes quelatantes al utilizarlos en los lavados de suelo como método de remediación y es que pueden solubilizar cadmio y otros cationes que inicialmente no eran solubles, como en este caso.

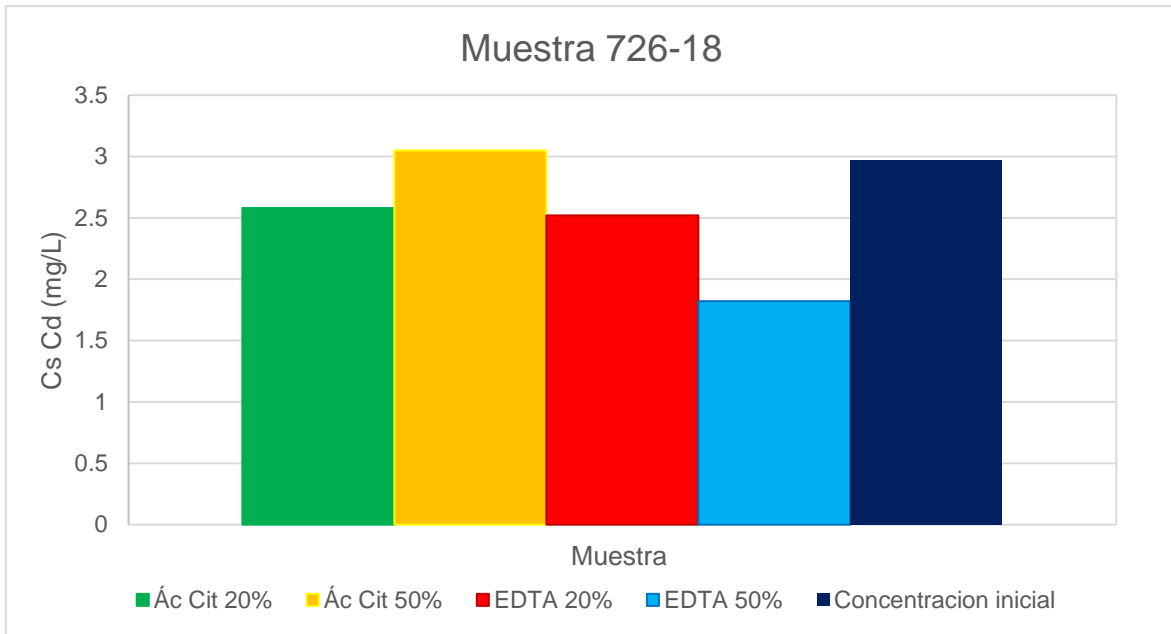


Figura 233. Gráfico de concentración soluble de cadmio medida en el suelo de la muestra 726-18 después de realizar los lavados.

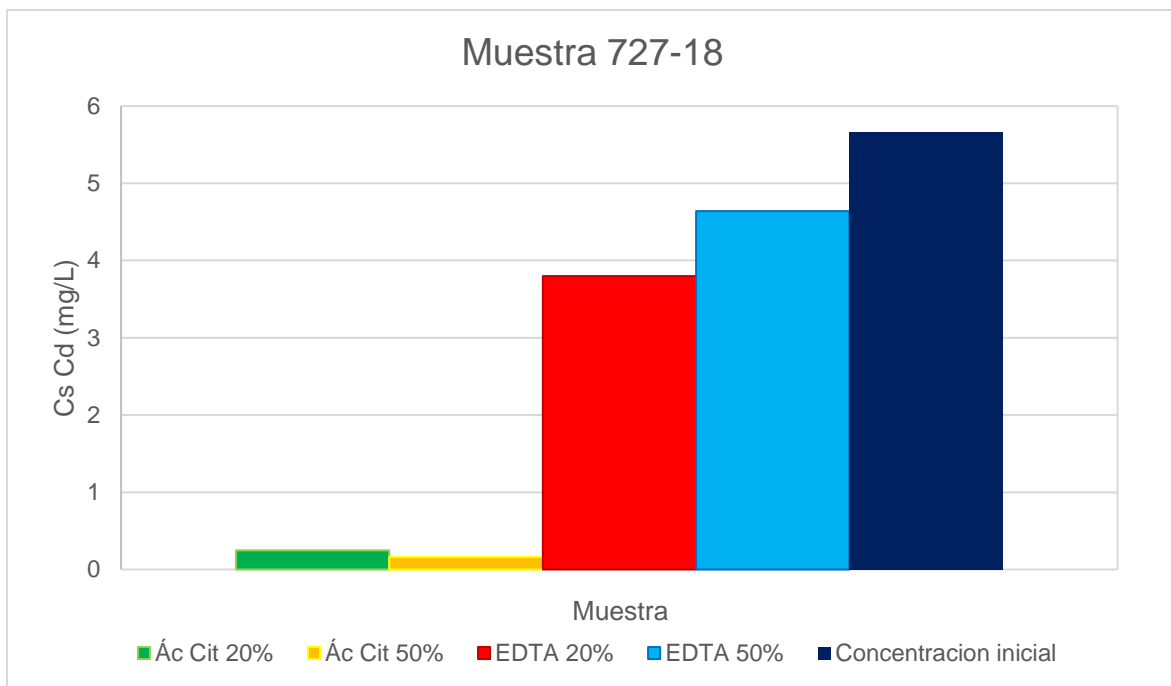


Figura 22. Gráfico de concentración soluble de cadmio medida en el suelo de la muestra 727-18 después de realizar los lavados.

No se observa una tendencia de la concentración soluble en el suelo con respecto a las concentraciones de las disoluciones quelantes conforme a la proporción de cadmio total que se extrajo, debido a que, aunque tenemos concentraciones mayores no necesariamente aumenta o disminuye la concentración soluble de cadmio de la misma forma en todos los experimentos como se puede observar en la Tabla 21.

Tabla 21. Concentración soluble de cadmio después de los lavados medidas en las muestras 727-18 y 726-18.

Muestra	C_T Cd (mg/Kg)	C_s Cd (mg/L)	% geodisponibilidad
726-18 EDTA 20%	557.53	2.52	9.04
726-18 EDTA 50%	554.63	1.82	6.56
726-18 Ac Cit 20%	431.33	2.58	11.96
726-18 Ac Cit 50%	432.63	3.05	14.10
727-18 EDTA 20%	1228.23	3.80	6.19
727-18 EDTA 50%	1038.93	4.64	8.93
727-18 Ac Cit 20%	688.13	0.25	0.73
727-18 Ac Cit 50%	618.53	0.16	0.52

No se observa una tendencia de la concentración soluble en el suelo con respecto a las concentraciones de las disoluciones quelantes conforme a la proporción de cadmio total que se extrajo, debido a que, aunque tenemos concentraciones mayores no necesariamente aumenta o disminuye la concentración soluble de cadmio de la misma forma en todos los experimentos como se puede observar en la Tabla 21.

Debido a que la concentración soluble de cadmio que marca la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 es de 0.100 mg/L, se deduce que 3 lavados consecutivos con EDTA y ácido cítrico no extraen suficiente cadmio para cumplir con la normativa, aunque en lavado con ácido cítrico al 50% para la muestra 727-18 está bastante cerca.

El ácido cítrico fue el mejor extractante, pero la concentración soluble depende de la cantidad de metales en el suelo que se está tratando, es importante recordar que la concentración total de los suelos contaminados son de 683.3 mg/Kg para la muestra 726-18 y 1845.3 mg/Kg para la muestra 727-18, las cuales son concentraciones elevadas de cadmio total, ya que la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 indica que el límite de esta concentración es de 37 mg/Kg para uso residencial/agrícola y de 450mg/Kg para uso industrial . En cuanto a los lavados con EDTA, se podrían mejorar los porcentajes fijando el pH, la desventaja de eso es que a pH alto el suelo se podría ver afectado y de igual manera se puede tener contaminación lateral con los residuos de EDTA en el suelo. Entonces los lavados con ácido cítrico serán los que extraerán más cadmio sin modificar el pH del suelo,

siendo también el más gentil con el ambiente ya que al ser un ácido orgánico se puede degradar en el medio y sus subproductos no son tóxicos para el suelo y el ambiente en general. (Ke, 2020).

6.3 Comparativa de metodologías de remediación empleadas.

En la Tabla 22, se muestran los porcentajes de inmovilización (inmovilización con materia orgánica o inmovilización por pH) y extracción (lavados con quelantes), conforme los resultados en cada caso. Adicionalmente se muestran entre paréntesis las concentraciones solubles de cadmio medidas en las muestras de suelo después del tratamiento de remediación ejecutado en cada caso.

En general se observa que en la mayoría de los tratamientos se obtuvieron mejores porcentajes de inmovilización o extracción para la muestra 727-18 en contraste con la muestra 726-18, se podría deducir que es debido a la concentración total de metales que se encontraban en cada suelo, ya que la muestra 726-18 contenía la mayor concentración total de metales, de los cuales en su mayoría tendrán el mismo estado de oxidación que cadmio con lo cual su carácter químico será muy similar y será competencia al momento de remediarlo, incluso en el caso de los métodos de lavado que se consideró la concentración de los elementos interferentes los porcentajes de remoción fueron menores a lo esperado.

El método de remediación que mejor funcionó para ambas muestras fue la inmovilización mediante pH, ya que fue en el que se obtuvo el porcentaje de inmovilización más alto en la muestra 726-18, siendo de entre 69.53% a 85.86 %, y con un porcentaje de inmovilización también alto para la muestra 727-18 de 91.17% a 97.79%, la única desventaja es que el pH del suelo sería básico.

En cuanto a la inmovilización con materia orgánica, la enmienda orgánica nos dio los mejores porcentajes de inmovilización en contraste con la inmovilización con carbón activado, de nuevo nos dio porcentajes más elevados para la muestra 727-18, se explica de igual forma por el contraste en las concentraciones totales de los otros metales presentes en las dos muestras estudiadas.

Los porcentajes más bajos de extracción/inmovilización se encontraron en su mayoría en los lavados, el que podríamos descartar sería en lavado con EDTA, ya que tuvo porcentajes bajos en general, para aumentar el porcentaje deberíamos aumentar el pH hasta 10.5, con pH menores ya obtendríamos inmovilización por pH, no valdría tanto añadir EDTA al suelo ya que no es tan amigable con el medio ambiente. A pesar de que se obtuvieron porcentajes de inmovilización bajos en la mayoría de los lavados es importante recalcar que se retiró cadmio total del suelo que se tenía inicialmente y aunque se solubilizo de nuevo si se disminuyó la cantidad de cadmio soluble que se tenía de forma inicial. Se extraen preferentemente los elementos libres.

Tabla 22. Porcentaje de inmovilización/extracción del cadmio en las muestras 726-18 y 727-18 al aplicar la propuesta de remediación listada.

Remediación	Muestra 726-18	Muestra 727-18
Ca(OH) ₂ 1.0%	69.53 (0.91)	91.17 (0.50)
Ca(OH) ₂ 1.5%	76.26 (0.71)	93.55 (0.37)
Ca(OH) ₂ 3.0%	85.86 (0.42)	97.79 (0.13)
CA 1.5%	6.06 (2.79)	65.02 (1.98)
CA 5.0%	8.25 (2.73)	65.64 (1.95)
CA 10.0%	15.49 (2.51)	66.08 (1.92)
EO 1.5%	18.69 (2.42)	63.60 (2.06)
EO 5.0%	33.67 (1.97)	69.61 (1.72)
EO 10.0%	56.57 (1.29)	74.03 (1.47)
Ác Cit 20.0%	36.88 (2.58)	62.71 (0.25)
Ác Cit 50.0%	36.69 (3.05)	66.48 (0.16)
EDTA 20.0%	18.41 (2.52)	33.44 (3.80)
EDTA 50.0%	18.83 (1.82)	43.70 (4.64)

NOTA. Donde Ca(OH)₂ es hidróxido de calcio, CA es carbón activado, EO es enmienda orgánica, Ac Cit es ácido cítrico, EDTA es ácido etilendiaminotetraacético. Los valores entre paréntesis son las concentraciones solubles (mg/L) de cadmio medidas al final de cada propuesta de remediación aplicada.

Los resultados de lavados con ácido cítrico en la muestra 727-18, arrojaron que removió la mayor cantidad de cadmio en contraste con el lavado con EDTA y sabiendo que es un ácido amigable con el ambiente se podría proponer realizar la remediación con el lavado con este ácido y posteriormente fijar aumentando el pH o usando materia orgánica, ya que esta también es amigable con el ambiente y una metodología usual en la remediación.

7 CONCLUSIONES

La caracterización fisicoquímica de las muestras de suelo 726-18 y 727-18, mostró un pH de 6.30 y 6.97 respectivamente, así como una conductividad eléctrica de 3245 μS y 2810 μS correspondientemente, la muestra 726-18 muestra mayor cantidad de iones que pueden afectar la remediación.

La caracterización química en las muestras de suelo 726-18 y 727-18 arrojó una concentración soluble de cadmio de 2.97 mg/L y 5.66 mg/L respectivamente. La concentración total de cadmio fue 683.3 mg/Kg (726-18) y 1845.3 mg/Kg (727-18).

La muestra 726-18, tiene un % de geodisponibilidad de 8.7% mientras que la muestra 727-18 de 6.1%, mostrando que el cadmio del suelo superficial contaminado es más móvil o soluble.

En la inmovilización por pH, la muestra 726-18 requirió mayor cantidad de iones hidroxilo para fijar el pH a 9.0 y 9.5 debido a que tiene más iones interferentes.

La inmovilización por pH utilizando $\text{Ca}(\text{OH})_2$ logró disminuir la concentración soluble de cadmio en ambas muestras, obteniendo más del 90% de inmovilización de cadmio soluble para la muestra 727-18 y porcentajes entre 69.5 al 85.85% en la muestra 726-18 lo que nuevamente muestra que los iones presentes interfieren con la remediación por precipitación.

El método de inmovilización por materia orgánica mostró los mejores porcentajes al utilizar la enmienda orgánica (suelo biótico), en contraste con el carbón activado, para la muestra 727-18 se obtuvieron porcentajes de hasta el 74% al inmovilizar con enmienda orgánica al 10% m/m. La muestra 726-18 resultó en 56.6% de inmovilización de cadmio soluble en la misma proporción al 10% m/m. Los mayores porcentajes de inmovilización usando carbón activado, también al 10%, fueron de 66.1% en la muestra 727-18 y 15.5% en la muestra 726-18.

La remediación por lavados con ácido cítrico y ácido etilendiaminotetraacético, redujeron la concentración soluble de Cd del suelo tratado con respecto al Cd soluble del suelo sin tratar. Los agentes quelatantes solubilizan el Cd y se extrae del suelo, los resultados mostraron que aún con 3 lavados se sigue extrayendo Cd por lo que se debe evaluar un mayor número de lavados. En cuanto al lavado con ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), en ambas muestras de suelo fueron menos efectivos que ácido cítrico, debido posiblemente a que con los pH iniciales de las muestras de suelo la especie Y^{4-} no se encuentra totalmente libre.

Se propone que se use un método combinado de lavado con ácido cítrico seguido de una inmovilización con pH o usando la enmienda orgánica que daña menos el suelo. Esta combinación de técnicas de remediación se ha recomendado al evaluarse con diferentes agentes quelantes y enmiendas orgánicas (Hazrati, 2020), su viabilidad a gran escala se ha demostrado para cada técnica obteniendo que los

mecanismos de movilización de la lixiviación en columna han estado estrechamente relacionados con los del campo (Ke, 2020), mientras que el uso de enmiendas orgánicas se ha usado de forma usual debido a que son rentables y amigables con el medio ambiente (Yuan, 2021).

8 REFERENCIAS

1. Alonso Abraham, Murillo Alejandra, **Titulación de soluciones**, <http://ciencias3458.blogspot.com/2018/10/practica-7-titulacion-de-soluciones.html>, 2018, consultado el 15/10/2021.
2. Andreas K., Richard T. Wilkin, Thomas Pichler, **Cadmium in soils and groundwater: A review**, Applied Geochemistry, Volume 108, 2019, 104388, ISSN 0883-2927, <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104388>.
3. Díaz Norma, **Determinación de concentraciones totales de elementos potencialmente tóxicos en suelos superficiales y subsuperficiales dentro de una planta de Zn utilizando Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X para evaluar su impacto ambiental**, Tesis Facultad de Química, UNAM, 2020.
4. Fasih Ullah Haider, Cai Liqun, Jeffrey A. Coulter, Sardar Alam Cheema, Jun Wu, Renzhi Zhang, Ma Wenjun, Muhammad Farooq, **Cadmium toxicity in plants: Impacts and remediation strategies**, Ecotoxicology and Environmental Safety, Volume 211, 2021, 111887, ISSN 0147-6513, <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111887>.
5. Figueroa Lucero, **Caracterización de escorias de aluminio para su recuperación a través de espectroscopia de emisión atómica con plasma por acoplamiento inductivo (ICP-OES) y fluorescencia de rayos X**, Tesis Facultad de Química, UNAM, 2018, Págs. 31-45.
6. Gusiatin Z.M., Kulikowska D., Klik B., **New-Generation Washing Agents in Remediation of Metal-Polluted Soils and Methods for Washing Effluent Treatment: A Review**, International Journal of Environmental Research and Public Health, Volume 17, 2020, 6220, <https://doi.org/10.3390/ijerph17176220>.
7. Hazrati S., Farahbakhsh M., Heydarpoor G., **Mitigation in availability and toxicity of multi-metal contaminated soil by combining soil washing and organic amendments stabilization**, Ecotoxicology and Environmental Safety, Volume 201, 2020, 110807, <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110807>.
8. Holler F. James, **Fundamentos de Química Analítica**, Cengage Learning, 9ª edición, 2015, ISBN: 978-607-519-937-6, Págs. 302-306, 537 – 550 y 567-568.

9. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC), **Tecnologías de remediación para suelos contaminados por EPT**, <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones2/libros/459/cap4.html>, noviembre 2017, consultado el 25/04/2022.
10. Khan M. A., Khan S., Khan A., Alam M., **Soil contamination with cadmium, consequences and remediation using organic amendments**, Science of the Total Environment, 601–602, 2017, 1591–1605, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.030> .
11. Ke X., Zhang F. J., Zhou Y., Zhang H. J., **Removal of Cd, Pb, Zn, Cu in smelter soil by citric acid leaching**, Chemosphere, Volume 255, 2020, 126690, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126690> .
12. Martell A. E., **Critical Stability Constants**, Springer Science, Vol. 6, 1989, ISBN 978-1-4615-6766-0, DOI 10.1007/978-1-4615-6764-6.
13. Nurchi V. M., Cappai R., Crisponi G, Sanna G., **Chelating Agents in Soil Remediation: A New Method for a Pragmatic Choice of the Right Chelator**, Frontiers in Chemistry, 2020, Volume 8, 597400, <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.597400>.
14. P. Das, S. Samantaray, G.R. Rout, **Studies on cadmium toxicity in plants: A review**, Environmental Pollution, Volume 98, Issue 1, 1997, Pages 29-36, ISSN 0269-7491, [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(97\)00110-3](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(97)00110-3).
15. Raffa, C.M.; Chiampo, F., Shanthakumar, S., **Remediation of Metal/Metalloid-Polluted Soils: A Short Review**, Applied Sciences, Volume 11, 2021, 4134, <https://doi.org/10.3390/app11094134>.
16. Sauv e S., Hendershot W., **Solid-Solution Partitioning of Metals in Contaminated Soils: Dependence on pH, Total Metal Burden, and Organic Matter**, ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY, Volume 34, No. 7, 2000, 1125-1131, <https://doi.org/10.1021/es9907764> .
17. Secretaria de medio ambiente y recursos naturales, **NORMA Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio**, Diario Oficial, segunda sección, 2007, Págs. 38-45

18. Secretaria de Economía, **Competitividad y Normatividad / Normalización**, <https://www.gob.mx/se/acciones-y-programas/competitividad-y-normatividad-normalizacion>, marzo 2016, consultado el 04/11/21.
19. Skoog Douglas A., Holler James, Crouch Stanley, **Principios de análisis instrumental**, Cengage Learning, 6ª edición, 2018, ISBN-13: 978-607-481-390-6, Págs. 254 - 276 y 303 - 328.
20. Smith Robert y Martell Arthur, **Critical Stability Constants**, Springer Science+Business Media, Volume 6: Second Supplement, 1989, ISBN 978-1-4615-6766-0, Págs. 95-99, 356-358.
21. Sparks Donald L., **Environmental Soil Chemistry**, ACADE IC PRESS, 2ª edición, 2003, ISBN: 0-12-656446-9, Págs. 23-28, 172-174
22. Tan X., Liu Y., **Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions**, Chemosphere, Volume 125, 2015, 70–85, <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.058>.
23. Ullah F.H.; Liqun C.; Coulter J. A., **Cadmium toxicity in plants: Impacts and remediation strategies**, Ecotoxicology and Environmental Safety, Volume 211, 2021, 111887, <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111887> .
24. Xu D., Fu R., Liu H., Guo X., **Current knowledge from heavy metal pollution in Chinese smelter contaminated soils, health risk implications and associated remediation progress in recent decades: A critical review**, Journal of Cleaner Production, Volume 286, 2021, 124989, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124989> .
25. Yuan C., Li Q., Sun Z., **Effects of natural organic matter on cadmium mobility in paddy soil: A review**, Journal of Environmental Sciences, Volume 104, 2021, 204–215, <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.11.016> .
26. Zhang H., Reynolds M., **Cadmium exposure in living organisms: A short review**, Science of the Total Environment, Volume 678, 2019, 761–767, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.395> .
27. Zhang Y., Udochukwu O. A., Xu X., **Research progress and mechanism of nanomaterials-mediated in-situ remediation of cadmium-contaminated soil: A critical review**, Journal of Environmental Sciences, Volume 104, 2021, 351-364, <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.12.021> .

9 ANEXOS

9.1 Concentración total de metales, obtenida mediante Fluorescencia de Rayos X en mg/Kg.

Marcadas en rojo las muestras de suelo utilizadas 726-18 y 727-18.

		As	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Sb	Zn	Ni	Fe
	Límite de detección	1-3	5-9	2-9	2-6	3-7	1-4	10-13	1-3	4-10	5-20
LABQA	Clave de campo	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Sb	Zn	Ni	Fe
694-18	NR-S-3 (70-100)	157.33	1179.7	42.00	681.33	289.67	2186.00	245.00	23035.33	ND	23114.33
726-18	NR-S-9(0-5)	1258.33	683.33	290.00	7852.33	2646.0	9755.00	584.33	249300.00	ND	61530.00
727-18	NR-S-9(5-35)	133.67	1845.3	41.33	823.00	547.33	3030.67	416.00	38934.33	ND	19178.33
728-18	NR-S-9(35-45)	1018.67	1833.0	52.00	1020.33	600.67	16222.0	463.00	44843.00	ND	19980.00
737-18	NR-S-10 (70-100)	242.67	737.00	77.00	1467.00	887.00	13362.3	924.00	37760.33	ND	47725.33
758-18	NR-S-14(0-5)	418.33	1151.7	117.67	7373.00	1506.7	2867.00	357.67	201300.00	ND	68033.33
759-18	NR-S-14(5-25)	475.00	1469.3	218.33	12182.7	4093.7	3623.00	435.67	183333.33	ND	47335.67
790-18	NR-S-19 (10-25)	601.67	680.33	125.67	353.00	275.33	1549.33	144.33	19040.67	33.33	31577.00
791-18	NR-S-19 (25-55)	851.33	546.67	82.00	423.00	374.67	2264.67	175.33	16556.33	22.00	31047.00
792-18	NR-S-19 (55-80)	805.00	509.33	73.00	1589.67	602.33	3390.33	433.67	38376.67	ND	33931.33
821-18	NR-S-24 (0-5)	114.00	1171.3	82.00	1077.00	496.33	1799.33	254.67	37591.00	23.33	33913.67
822-18	NR-S-24 (5-25)	40.67	486.67	25.20	284.00	268.33	448.67	96.33	7887.00	15.67	14907.33
863-18	NR-S-30 (40-70)	90.33	494.67	133.33	2407.00	873.67	1449.33	161.33	106300.00	ND	28843.67
897-18	NR-S-36 (0-5)	1175.33	1013.0	224.33	12218.7	1760.0	6109.67	383.67	252966.67	ND	67266.67
898-18	NR-S-36 (5-30)	828.67	758.00	194.67	8300.33	1453.7	4433.00	269.00	179400.00	ND	51133.33

9.2 Concentración soluble de todos los metales después del procedimiento de inmovilización con Ca(OH)₂ y MO, obtenida por Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente en mg/L.

Se muestran los elementos marcados en la norma. Marcadas en rojo las concentraciones tomadas de cadmio.

CLAVE	Ag 328.068	As 193.696	Ba 233.527	Be 313.042	Cd 226.502	Cr 267.716	Ni 231.604	Pb 220.353	Se 196.026	Tl 190.794	V 311.837
726-18 EO 1	<LCP	<LCP	0.07	<LCP	2.25	<LCP	<LCP	0.47	<LCP	0.02	<LCP
726-18 EO 1 DUP	<LCP	<LCP	0.07	<LCP	2.58	<LCP	<LCP	0.41	<LCP	0.02	<LCP
726-18 EO 2	<LCP	<LCP	0.08	<LCP	1.98	<LCP	<LCP	0.38	<LCP	0.02	<LCP
726-18 EO 2 DUP	<LCP	<LCP	0.08	<LCP	1.96	<LCP	<LCP	0.43	<LCP	<LCP	<LCP
726-18 EO 3	<LCP	<LCP	0.09	<LCP	1.31	<LCP	<LCP	0.24	<LCP	0.02	<LCP
726-18 EO 3 DUP	<LCP	<LCP	0.08	<LCP	1.27	<LCP	<LCP	0.23	<LCP	<LCP	<LCP
726-18 CA 1	<LCP	<LCP	0.07	<LCP	2.83	<LCP	<LCP	0.86	<LCP	0.02	<LCP
726-18 CA 1 DUP	<LCP	<LCP	0.07	<LCP	2.75	<LCP	<LCP	0.66	<LCP	<LCP	<LCP
726-18 CA 2	<LCP	<LCP	0.07	<LCP	2.72	<LCP	<LCP	0.72	<LCP	<LCP	<LCP
726-18 CA 2 DUP	<LCP	<LCP	0.07	<LCP	2.73	<LCP	<LCP	0.64	<LCP	0.02	<LCP
726-18 CA 3	<LCP	<LCP	0.06	<LCP	2.53	<LCP	<LCP	0.66	<LCP	<LCP	<LCP
726-18 CA 3 DUP	<LCP	<LCP	0.07	<LCP	2.49	<LCP	<LCP	0.69	<LCP	<LCP	<LCP
726-18 CaOH 1	<LCP	<LCP	0.05	<LCP	0.97	<LCP	<LCP	0.09	<LCP	<LCP	<LCP
726-18 CaOH 1 DUP	<LCP	<LCP	0.06	<LCP	0.84	<LCP	<LCP	0.11	<LCP	<LCP	<LCP
726-18 CaOH 2	<LCP	<LCP	0.05	<LCP	0.57	<LCP	<LCP	0.07	<LCP	<LCP	<LCP
726-18 CaOH 2 DUP	<LCP	<LCP	0.06	<LCP	0.84	<LCP	<LCP	0.09	<LCP	<LCP	<LCP
726-18 CaOH 3	<LCP	<LCP	0.05	<LCP	0.51	<LCP	<LCP	0.10	<LCP	<LCP	<LCP
726-18 CaOH 3 DUP	<LCP	<LCP	0.06	<LCP	0.33	<LCP	<LCP	0.04	0.07	0.02	<LCP
727-18 EO 1	<LD	<LD	0.03	<LD	2.04	<LD	<LD	0.06	<LD	<LD	<LD

727-18 EO 1 DUP	<LD	<LD	0.03	<LD	2.08	<LD	<LD	0.05	<LD	0.03	<LD
727-18 EO 2	<LD	<LD	0.05	<LD	1.77	<LD	<LD	0.05	<LD	0.02	<LD
727-18 EO 2 DUP	<LD	<LD	0.05	<LD	1.67	<LD	<LD	0.03	<LD	<LD	<LD
727-18 EO 3	<LD	<LD	0.06	<LD	1.44	<LD	0.02	0.03	<LD	<LD	<LD
727-18 EO 3 DUP	<LD	<LD	0.06	<LD	1.50	<LD	<LD	0.03	<LD	<LD	<LD
727-18 CA 1	<LD	<LD	0.04	<LD	2.06	<LD	<LD	0.07	<LD	<LD	<LD
727-18 CA 1 DUP	<LD	<LD	0.04	<LD	1.90	<LD	<LD	0.05	<LD	0.03	<LD
727-18 CA 2	<LD	<LD	0.04	<LD	1.95	<LD	<LD	0.06	<LD	<LD	<LD
727-18 CA 2 DUP	<LD	<LD	0.04	<LD	1.94	<LD	<LD	0.06	<LD	<LD	<LD
727-18 CA 3	<LD	<LD	0.04	<LD	1.91	<LD	<LD	0.06	<LD	<LD	<LD
727-18 CA 3 DUP	<LD	<LD	0.04	<LD	1.99	<LD	<LD	0.06	<LD	<LD	<LD
727-18 CaOH 1	<LD	<LD	0.03	<LD	0.47	<LD	<LD	0.03	<LD	0.02	<LD
727-18 CaOH 1 DUP	<LD	<LD	0.03	<LD	0.53	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
727-18 CaOH 2	<LD	<LD	0.03	<LD	0.44	<LD	<LD	0.03	<LD	<LD	<LD
727-18 CaOH 2 DUP	<LD	<LD	0.03	<LD	0.29	<LD	<LD	0.03	<LD	<LD	<LD
727-18 CaOH 3	<LD	<LD	0.03	<LD	0.16	<LD	<LD	0.03	<LD	<LD	<LD
727-18 CaOH 3 DUP	<LD	<LD	0.03	<LD	0.09	<LD	<LD	<LD	<LD	0.02	<LD

9.3 Concentración soluble de todos los metales después de los lavados con EDTA y Ácido cítrico, obtenida por Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente en mg/L.

Se muestran los elementos marcados en la norma. Marcadas en rojo las concentraciones tomadas de cadmio.

Etiqueta	Ag 328.0 68	As 193.696	Ba 233.527	Be rad 313.042	Cd rad 226.502	Cr rad 267.716	Ni rad 231.604	Pb rad 220.353	Se rad 196.026	Tl 190.79 4	V 311.83 7
LCP	0.01	0.1	0.01	0.01	0.01	0.01	0.05	0.1	0.1	0.1	0.01
726-18 EDTA 20% L1	<LCP	7.18	0.27	<LCP	6.78	0.04	0.19	141.97	0.54	<LCP	0.17
726-18 EDTA 20% L2	<LCP	6.1	0.27	<LCP	3.76	0.03	0.13	113.55	0.43	<LCP	0.13
726-18 EDTA 20% L3	<LCP	6.46	0.39	<LCP	2.04	0.03	0.08	76.26	0.38	<LCP	0.11
726-18 EDTA 50% L1	<LCP	4.89	0.37	<LCP	6.87	0.02	0.19	140.58	0.54	<LCP	0.15
726-18 EDTA 50% L2	<LCP	5.19	0.34	<LCP	3.94	0.02	0.15	136.56	0.52	<LCP	0.13
726-18 EDTA 50% L3	<LCP	4.74	0.47	<LCP	2.06	0.01	0.09	80.35	0.53	<LCP	0.1
726-18 Ac Cit 20% L1	<LCP	20.81	0.4	0.01	12.34	0.12	0.46	92.25	1.3	<LCP	0.33
726-18 Ac Cit 20% L2	<LCP	26.06	0.28	0.02	9.20	0.12	0.31	84.34	0.72	<LCP	0.49
726-18 Ac Cit 20% L3	<LCP	13.27	0.3	0.01	3.66	0.04	0.07	55.28	0.42	<LCP	0.24
726-18 Ac Cit 50% L1	<LCP	23.97	0.29	0.01	13.51	0.13	0.49	96.29	1.35	<LCP	0.37
726-18 Ac Cit 50% L2	<LCP	17.85	0.22	0.01	7.46	0.1	0.24	70.74	0.59	<LCP	0.37

726-18 Ac Cit 50%												
L3	<LCP	14.52	0.23	0.01	4.10	0.05	0.12	58.35	0.43	<LCP	0.26	
727-18 EDTA 20%												
L1	<LCP	0.25	0.22	<LCP	36.44	<LCP	<LCP	97.61	0.1	<LCP	0.04	
727-18 EDTA 20%												
L2	0.01	0.3	0.17	<LCP	17.16	<LCP	<LCP	50.73	<LCP	<LCP	0.03	
727-18 EDTA 20%												
L3	<LCP	0.26	0.18	<LCP	8.11	<LCP	<LCP	13.82	<LCP	<LCP	0.03	
727-18 EDTA 50%												
L1	<LCP	0.27	0.23	<LCP	48.95	<LCP	<LCP	122.56	0.13	<LCP	0.04	
727-18 EDTA 50%												
L2	<LCP	0.43	0.28	<LCP	19.61	0.01	<LCP	45.94	0.14	<LCP	0.05	
727-18 EDTA 50%												
L3	1.33	0.42	0.31	<LCP	12.08	0.01	<LCP	14.53	0.12	<LCP	0.05	
727-18 Ac Cit 20%												
L1	<LCP	1.2	0.34	0.01	62.81	0.02	0.11	56.54	0.17	<LCP	0.05	
727-18 Ac Cit 20%												
L2	<LCP	1.08	0.21	<LCP	40.21	0.02	0.05	44.94	0.13	<LCP	0.06	
727-18 Ac Cit 20%												
L3	<LCP	0.53	0.13	<LCP	12.91	0.01	<LCP	17.08	<LCP	<LCP	0.05	
727-18 Ac Cit 50%												
L1	<LCP	1.52	0.39	0.01	70.15	0.03	0.12	68.57	0.21	<LCP	0.06	
727-18 Ac Cit 50%												
L2	<LCP	1.06	0.29	<LCP	38.33	0.03	0.05	43.4	0.1	<LCP	0.07	
727-18 Ac Cit 50%												
L3	<LCP	0.62	0.21	<LCP	14.20	0.01	<LCP	17.38	<LCP	<LCP	0.06	

9.4 Constante del producto de solubilidad metal-hidróxido.

Holler, 2015

Especie	K_{PS}
Cd(OH) ₂	7.2x10 ⁻¹⁵
Cu(OH) ₂	4.8x10 ⁻²⁰
Mn(OH) ₂	2x10 ⁻¹³
Pb(OH) ₂	1.43x10 ⁻²⁰
Zn(OH) ₂	3x10 ⁻¹⁷
Fe(OH) ₂	4.87x10 ⁻¹⁷
Fe(OH) ₃	2.79x10 ⁻³⁹
Cr(OH) ₂	2x10 ⁻¹⁶
Cr(OH) ₃	6.3x10 ⁻³¹