



# **COLEGIO DE POSTGRADUADOS**

---

**INSTITUCIÓN DE ENSEÑANZA E INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS AGRÍCOLAS**

**CAMPUS MONTECILLO**

**POSTGRADO DE EDAFOLOGÍA**

## **SORCIÓN DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS CON LA APLICACIÓN DE ENMIENDAS**

**BOGAR GIZET GATICA GARCÍA**

**T E S I S**  
**PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL**  
**PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**MAESTRO EN CIENCIAS**

**MONTECILLO, TEXCOCO, ESTADO DE MÉXICO**

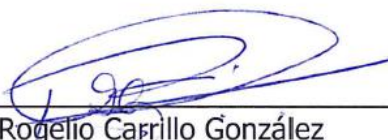
**2020**

La presente tesis titulada: **Sorción de elementos potencialmente tóxicos con la aplicación de enmiendas**, realizada por el alumno: **Bogar Gizet Gatica García**, bajo la dirección del Consejo Particular indicado, ha sido aprobada por el mismo y aceptada como requisito parcial para obtener el grado de:

MAESTRO (A) EN CIENCIAS  
EN EDAFOLOGÍA

CONSEJO PARTICULAR


CONSEJERO (A)



---

Dr. Rogelio Carrillo González

ASESOR (A)



---

Dra. Ma. del Carmen Ángeles González Chávez

ASESOR (A)



---

Dr. Fernando Amílcar Solís Domínguez

Montecillo, Texcoco, Estado de México, octubre de 2020

# SORCIÓN DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS CON LA APLICACIÓN DE ENMIENDAS

Bogar Gizet Gatica García, M.C.

Colegio de Postgraduados, 2020

## RESUMEN

Se estudió la capacidad de la testa de semilla de *Ricinus communis* (RC), de *Jatropha curcas* (JC), estiércoles ovino (EO), bovino (EB) y de conejo (EC), turba (TR), vermicompost (VR), paja de avena (PA) y carbonatita (C) para adsorber Pb, Cd, Zn, Cu y As de soluciones monoelemento. RC adsorbió Pb (94.8%-98.1%); EB y EC removieron Cd (88.2%-95.4%). VR removió la mayor concentración de Zn (85.3%-99.5%). TR, VR y C fueron las enmiendas que más adsorbieron Cu (94.2%-99.9%). Cascarilla de *Ricinus*, EB y C adsorbieron más As (44.1%-90.8%). La ecuación de Freundlich simuló bien la adsorción de Cd en EB, EC y TR; de Zn en RC, JC, TR, PA y C; de Cu en RC y PA. La retención de Zn en EB, EC y VR; de Cu en TR; de As en RC, JC, EB, VR y C se ajustó adecuadamente a la ecuación de Langmuir.

La concentración soluble de Pb, Cd, Zn, Cu y As en lixiviado ácido de mina (0.2, 1, 159, 7.2 y 44.8 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente) cambió por la adición de enmiendas. VR (200 g L<sup>-1</sup>): adsorbió 18.5% y C 83.2% de Pb, así como Cd 16.5% y 96.5%, respectivamente. Carbonatita removió Zn (91.3%) y Cu (99.8%). El As se adsorbió en la misma proporción en todas las enmiendas (88.4%-93.9%). Las concentraciones extractables de Pb, Cd, Zn, Cu y As (33.5, 1.6, 138.4, 8.1 y 41.6 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente) en el residuo de mina cambiaron por la adición de enmienda: VR adsorbió con más eficiencia Pb (48.3%-57%). Se redujo la disponibilidad de Cd (14.9%-30%), Zn (12%-37.8%) y Cu (15.6%-36.8%) por la aplicación de VR y C. La disponibilidad de As disminuyó por aplicación la de EC (14.9%) y VR (53.6%). Los ácidos húmicos y fúlvicos (H85) aumentaron la disponibilidad de Cd, Zn y Cu, pero, disminuyeron el As extractable. Los factores de bioacumulación de Pb, Cd, Zn, Cu y As en trébol rojo (*Trifolium pratense*) fueron superiores a 1 (As>Pb>Cd>Cu>Zn). La translocación de Cu y As fue alta (FT > 1).

**Palabras clave:** Biodisponibilidad, estabilización, residuos de mina y lixiviados de mina, *Trifolium pratense*.

# SORPTION OF POTENTIALLY TOXIC ELEMENTS AFTER AMENDMENTS TREATMENT

**Bogar Gizet Gatica García, M.C.**  
**Colegio de Postgraduados, 2020**

## ABSTRACT

Lead, Cd, Zn, Cu and As adsorption capacity of *Ricinus communis* husk (RC), *Jatropha curcas* husk (JC), sheep manure (EO), cattle manure (EB), rabbit manure (EC), peat moss (TR), vermicompost (VR), oats straw (PA) and carbonatite (C) from aqueous solution was measured. RC adsorbed high concentration of Pb (94.8%-98.1%); EB and EC removed Cd (88.2%-95.4%), followed by VR for Zn adsorption (85.3%-99.5%). TR, VR, and C adsorbed up to (94.2%-99.9%) of Cu, and (44.1%-90.8%) of As on RC, EB, C. The Freundlich equation fit well Cd adsorption on EB, EC, and TR; Zn adsorption on RC, JC, TR, PA, and C; Cu adsorption on RC and PA. However, Zn adsorption on JC, EB, EC, and VR. Cu retention on TR, and As adsorption on RC, JC, EB, VR, and C was fairly well fit using the equation of Langmuir.

Biosorption of metals on EO, EB, EC, VR, and C from acid mine drainage was tested in the following doses 50, 100, and 200 g L<sup>-1</sup>. The initial Pb, Cd, Zn, Cu and As concentrations decreased from 0.2, 1, 159, 7.2 and 44.8 mg kg<sup>-1</sup>, respectively, as follows: 18.5% of Pb on VR, (83.2%) on C. VR adsorbed 16.5% of Cd and C removed 96.5%. Carbonatite removed Zn (91.3%) and Cu (99.8%), respectively. Arsenic was removed in the same percentage by the biosorbents (88.4%-93.9%). The DPTA extractable concentrations of Pb, Cd, Zn, Cu and As (33.5, 1.6, 138.4, 8.1 y 41.6 mg kg<sup>-1</sup>, respectively) in the mine residues was depleted by selected biosorbents: VR reduces Pb (48.3%-57%); Cd (14.9%-30%), Zn (12%-37.8%), and Cu (15.6%-36.8%) concentrations. Extractable As decreased (14.9%) by EC addition, and (53.6%) by VR. Humic and fulvic acids (H85) increased extractable As. The bioaccumulation factors of Pb, Cd, Zn, Cu, and As in *Trifolium pratense* was over 1. The accumulation concentration in shoots was As>Pb>Cd>Cu>Zn. The TF over 1 was observed for Cu and As.

**Key words:** Bioavailability, stabilization, mine residues, acid mine drain, *Trifolium pratense*.

## AGRADECIMIENTOS

**A Dios** por otorgarme una segunda oportunidad de vida y poder con ello cumplir las metas que me he propuesto.

**Al Pueblo de México y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** por financiar mis estudios de posgrado e investigación.

**Al Colegio de Postgraduados campus Montecillo** por la oportunidad de realizar mis estudios de maestría.

**A mis padres Jorge Luis Gatica Meza y Julia Guadalupe García Román, y a mis hermanos Jorge, Francisco y Yazmín** por el apoyo incondicional que me han brindado en todo momento.

**Al Dr. Rogelio Carrillo González** por sus enseñanzas y por dirigir acertadamente esta investigación.

**A la Dra. Ma. del Carmen A. González Chávez, al Dr. Fernando A. Solís Domínguez y al Dr. Arturo Galvis Spínola** por la asesoría, corrección y aporte a esta investigación.

**A la Dra. María Magdalena Crosby Galván** por su apoyo en la realización de análisis en el laboratorio de Nutrición Animal.

**Al M. C. Jaime Cruz Díaz (†)** por su amistad y por las facilidades que me ofreció en el laboratorio de Química Ambiental.

**A los laboratoristas Mariana Meráz Ramírez, Luis Eduardo González López y Juan Zaragoza** por el apoyo técnico durante mi investigación.

**A la empresa Boreal Agrominerals Inc.** por proporcionar la carbonatita para este experimento.

**A todos mis amigos** que hicieron que mi permanencia en el colegio fuera amena, gracias por todo.

## CONTENIDO

RESUMEN .....	iii
ABSTRACT .....	iv
LISTA DE CUADROS .....	xii
LISTA DE FIGURAS .....	xv
ANEXO.....	xvii
INTRODUCCIÓN GENERAL .....	1
REVISIÓN DE LITERATURA.....	3
LA ADSORCIÓN COMO MECANISMO DE ESTABILIZACIÓN DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS .....	3
Los elementos potencialmente tóxicos .....	3
Concentraciones naturales en suelo de distintos EPT .....	3
Plomo.....	3
Cadmio .....	4
Zinc.....	4
Cobre .....	4
Arsénico.....	5
Los residuos de mina como fuente de EPT .....	5
Disponibilidad en el ambiente .....	6
Técnicas de remediación de suelos contaminados con EPT .....	6
Estabilización de los EPT en el suelo .....	7
Adsorción.....	8
Adsorción específica .....	8
Adsorción no específica .....	8
Precipitación superficial.....	9
Fijación o absorción.....	9
Comportamiento de los materiales orgánicos en la estabilización de EPT en el suelo .....	10
Intercambio iónico .....	10
Sorción superficial .....	11
Formación de quelatos .....	11

Materiales usados para remover EPT en solución.....	11
Las isothermas de adsorción .....	12
Modelos usados para su simulación .....	13
Modelo de Langmuir .....	13
Modelo de Freundlich .....	14
Descripción de las ecuaciones .....	14
Fitorremediación de sitios contaminados .....	15
CONCLUSIONES .....	17
JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN .....	17
OBJETIVOS GENERALES .....	18
HIPÓTESIS GENERALES .....	18
LITERATURA CITADA.....	18
CAPÍTULO 1. SORCIÓN DE EPT EN SOLUCIONES MONOELEMENTO Y LIXIVIADOS DE MINA .....	24
1.1 RESUMEN.....	24
1.2 INTRODUCCIÓN.....	25
1.2.1 Objetivo particular .....	26
1.2.2 Hipótesis particular.....	26
1.3 MATERIALES Y MÉTODOS .....	26
1.3.1 Caracterización de las enmiendas .....	26
1.3.1.1 Obtención y manejo .....	26
1.3.1.2 Cuantificación de los porcentajes de pérdida de peso por incineración (LOI) y cenizas .....	27
1.3.1.3 Cuantificación total de EPT de las enmiendas .....	27
1.3.1.4 Análisis de grupos funcionales por espectroscopía infrarroja.....	28
1.3.1.5 Determinación del porcentaje de los componentes de la pared celular en las enmiendas.....	28
1.3.2 Experimento en equilibrio entre soluciones monoelemento y enmiendas .....	30
1.3.2.1. Preparación de las soluciones concentradas .....	31
1.3.2.2. Determinación de isothermas de adsorción .....	31

1.3.2.3.	Diseño experimental.....	31
1.3.2.4.	Cuantificación de EPT.....	31
1.3.2.5.	Determinación de la capacidad de adsorción de la enmienda .....	32
1.3.2.6.	Isotermas de adsorción .....	32
1.3.3	Experimento de equilibrio entre lixiviado de mina y enmiendas .....	34
1.3.3.1	Obtención del lixiviado .....	35
1.3.3.2	Caracterización del lixiviado.....	35
1.3.3.3	Experimento de equilibrio .....	36
1.3.3.4	Diseño experimental.....	36
1.3.3.5	Cuantificación de EPT.....	36
1.3.4	Análisis estadístico.....	36
1.4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	37
1.4.1	Porcentaje de la fracción mineral en las enmiendas .....	37
1.4.2	Grupos funcionales en las enmiendas .....	39
1.4.3	Componentes de la pared celular en las enmiendas.....	40
1.4.4	Concentración total de EPT de las enmiendas .....	43
1.4.5	Adsorción de Pb, Cd, Zn, Cu y As en las enmiendas con soluciones monoelemento .....	46
1.4.5.1	Adsorción de Pb de la solución .....	46
1.4.5.2	Ajuste de la adsorción de Pb a las ecuaciones de Freundlich y Langmuir.....	51
1.4.5.3	Adsorción de Cd de la solución monoelemento .....	54
1.4.5.4	Ajuste de la adsorción de Cd a las ecuaciones Freundlich y Langmuir.....	57
1.4.5.5	Adsorción de Zn de la solución monoelemento.....	59
1.4.5.6	Ajuste de la adsorción de Zn a las ecuaciones de Freundlich y Langmuir.....	64
1.4.5.7	Adsorción de Cu de la solución monoelemento .....	66
1.4.5.8	Ajuste de la adsorción de Cu a las ecuaciones de Freundlich y Langmuir.....	71
1.4.5.9	Adsorción de As de la solución monoelemento.....	72



1.4.5.10	Ajuste de la adsorción de As a las ecuaciones de Freundlich y Langmuir .....	77
1.4.6	Experimento de adsorción de EPT de lixiviado de mina con enmiendas .....	77
1.4.6.1	Descripción química del lixiviado de mina .....	78
1.4.6.2	Reacción de equilibrio entre el lixiviado de mina y enmiendas.....	82
1.4.6.3	Adsorción de Pb proveniente del lixiviado de mina .....	84
1.4.6.4	Adsorción de Cd proveniente del lixiviado de mina .....	86
1.4.6.5	Adsorción de Zn proveniente del lixiviado de mina .....	88
1.4.6.6	Adsorción de Cu proveniente del lixiviado de mina .....	89
1.4.6.7	Adsorción de As proveniente del lixiviado de mina .....	91
1.5	CONTRASTE DE HIPÓTESIS .....	94
1.6	CONCLUSIONES.....	95
1.7	LITERATURA CITADA .....	96
<b>CAPÍTULO 2. <i>Trifolium pratense</i> COMO INDICADORA DE LA ESTABILIZACIÓN DE EPT EN RESIDUOS DE MINA.....</b>		
2.1	RESUMEN.....	106
2.2	INTRODUCCIÓN.....	107
2.2.1	Objetivo particular .....	108
2.2.2	Hipótesis particular.....	108
2.3	MATERIALES Y MÉTODOS .....	109
2.3.1	Caracterización del residuo de mina .....	109
2.3.1.1	Potencial de neutralización (PN) .....	111
2.3.1.2	Potencial de acidez (PA) .....	112
2.3.1.2.1	Azufre total .....	113
2.3.1.2.2	Sulfatos solubles totales.....	113
2.3.1.3	Prueba balance ácido-base.....	114
2.3.1.4	Fosfatos solubles (fósforo disponible) .....	114
2.3.1.5	Carbonatos.....	115
3	VConcentración total de EPT .....	116
3.1.1.1	Concentración extractable de EPT .....	116

3.1.1.2	Determinación de EPT asociados a óxidos de Fe amorfos y cristalinos.....	117
2.3.2	Efecto de la relación residuo de mina: enmienda en la estabilización de EPT en condiciones de invernadero .....	117
2.3.2.1	Diseño experimental.....	118
2.3.3	Efecto de los ácidos húmicos y fúlvicos en la disponibilidad de EPT en mezclas de residuo de mina y enmiendas estabilizadas y su efecto en plantas de trébol .....	119
2.3.3.1	Obtención de los ácidos húmicos y fúlvicos .....	119
2.3.3.2	Determinación del porcentaje de pérdida de peso por incineración y cenizas.....	119
2.3.3.3	Concentración total del EPT en H85 .....	119
2.3.4	Experimento de equilibrio entre H85 y soluciones monoelemento .....	120
2.3.4.1	Preparación de las soluciones monoelemento .....	120
2.3.4.2	Experimento de equilibrio .....	120
2.3.4.3	Diseño experimental.....	120
2.3.4.4	Isotermas de adsorción de EPT en el producto H85 .....	121
2.3.5	Establecimiento del experimento en invernadero.....	121
2.3.5.1	Diseño experimental.....	121
2.3.5.2	Determinación de la capacidad de adsorción de H85 .....	121
2.3.6	Experimento de fitoextracción de EPT por <i>Trifolium pratense</i> establecido en residuos de mina .....	122
2.3.6.1	Diseño experimental.....	123
2.3.6.2	Preparación de las muestras para su análisis .....	123
2.3.6.3	Concentración de EPT en parte aérea y raíz .....	123
2.3.6.4	Determinación de factor de bioconcentración (FBC) y translocación (FT) de EPT en trébol.....	124
2.3.7	Análisis estadístico.....	124
2.4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	125
2.4.1	Residuo de mina .....	125
2.4.1.1	Propiedades químicas del residuo de mina.....	125

2.4.1.2	Prueba balance ácido-base.....	126
2.4.1.3	Concentración total y extractable de EPT en el residuo de mina .....	127
2.4.1.4	Concentración de EPT asociados a óxidos de Fe cristalinos amorfos .....	129
2.4.2	Ácidos húmicos y fúlvicos (H85).....	131
2.4.2.1	Porcentajes de pérdida de peso por incineración (LOI) y cenizas en H85 .....	131
2.4.2.2	Concentración total de EPT en H85 .....	131
2.4.3	Adsorción de EPT en H85 en el experimento de equilibrio .....	131
2.4.3.1	Ajuste de la adsorción de Pb, Cd, Zn, Cu y As a las ecuaciones de Freundlich y Langmuir .....	134
2.4.4	Efecto de las enmiendas y H85 en la disponibilidad de EPT en el residuo de mina y en plantas de trébol .....	136
2.4.4.1	Inmovilización de Pb del residuo de mina .....	138
2.4.4.2	Inmovilización de Cd del residuo de mina .....	140
2.4.4.3	Inmovilización de Zn del residuo de mina.....	141
2.4.4.4	Inmovilización de Cu del residuo de mina .....	143
2.4.4.5	Inmovilización de As del residuo de mina.....	144
2.4.4.6	Biomasa de follaje y raíz del trébol.....	145
2.4.4.7	Concentración de EPT en follaje y raíz del trébol.....	148
2.4.4.8	Factores de bioconcentración (FBC) y translocación (FT) de EPT en trébol .....	155
2.5	CONTRASTE DE HIPÓTESIS .....	162
2.6	CONCLUSIONES.....	162
2.7	LITERATURA CITADA .....	164
2.8	CONCLUSIONES GENERALES.....	162
	RECOMENDACIONES .....	164
	LITERATURA CITADA.....	171
	ANEXOS .....	172

## LISTA DE CUADROS

Cuadro 1. Especies vegetales eficientes en la remediación de suelos contaminados con EPT.....	16
Cuadro 2. Adsorción máxima teórica para cada elemento en caso de que todo el soluto fuera removido de la solución. ....	33
Cuadro 3. Contenido celular soluble y pared celular (porcentaje) en las enmiendas en estudio.....	41
Cuadro 4. Contenido de hemicelulosa, celulosa y lignina (porcentaje) en las enmiendas en estudio. ....	42
Cuadro 5. Adsorción de Pb (porcentaje) en las enmiendas en estudio.....	48
Cuadro 6. Concentración total de EPT de las enmiendas.....	49
Cuadro 7. Parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich para la adsorción de Pb. ....	53
Cuadro 8. Adsorción de Cd (porcentaje) en las enmiendas en estudio.....	56
Cuadro 9. Parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich para la adsorción de Cd. ....	58
Cuadro 10. Adsorción de Zn (porcentaje) en las enmiendas en estudio.....	63
Cuadro 11. Parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich para la adsorción de Zn.....	65
Cuadro 12. Adsorción de Cu (porcentaje) en las enmiendas en estudio.....	68
Cuadro 13. Parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich para la adsorción de Cu. ....	72
Cuadro 14. Adsorción de As (porcentaje) en las enmiendas en estudio.....	76
Cuadro 15. Parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich para la adsorción de As.....	77
Cuadro 16. pH y concentración soluble de Pb, Cd, Zn, Cu y As en lixiviados de residuos de mina Preisser de Zimapán, Hidalgo. ....	80
Cuadro 17. Parámetros de calidad en aguas naturales, de consumo humano y uso agrícola.....	81
Cuadro 18. Adsorción por las enmiendas y porcentaje de remoción de Pb en el lixiviado ácido de minas.....	85

Cuadro 19. Adsorción por las enmiendas y porcentaje de remoción de Cd en el lixiviado ácido de minas.....	86
Cuadro 20. Adsorción por las enmiendas y porcentaje de remoción de Zn en el lixiviado ácido de minas.....	88
Cuadro 21. Adsorción por las enmiendas y porcentaje de remoción de Cu en el lixiviado ácido de minas.....	90
Cuadro 22. Adsorción por las enmiendas y porcentaje de remoción de As en el lixiviado ácido de minas.....	92
Cuadro 23. Propiedades químicas del residuo de mina.....	125
Cuadro 24. Resultados de la prueba balance ácido-base en el residuo de mina.....	126
Cuadro 25. Concentraciones totales de EPT en H85 y asociados a óxidos de Fe amorfos y cristalinos.....	129
Cuadro 26. Concentración total y extractable de EPT en el residuo de mina, límites máximos permisibles de algunos EPT en suelos con distintos usos e intervalos de fitotoxicidad. ....	130
Cuadro 27. Porcentajes de adsorción de EPT en H85 en el experimento de equilibrio. ....	133
Cuadro 28. Parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. ....	134
Cuadro 29. Concentraciones extractables y porcentajes de estabilización de Pb en el residuo de mina con y sin la adición de enmiendas y H85. ....	139
Cuadro 30. Concentraciones extractables y porcentajes de estabilización de Cd en el residuo de mina con y sin la adición de enmiendas y H85. ....	141
Cuadro 31. Concentraciones extractables y porcentajes de estabilización de Zn en el residuo de mina con y sin la adición de enmiendas y H85. ....	142
Cuadro 32. Concentraciones extractables y porcentajes de estabilización de Cu en el residuo de mina con y sin la adición de enmiendas y H85. ....	143
Cuadro 33. Concentraciones extractables y porcentajes de estabilización de As en el residuo de mina con y sin la adición de enmiendas y H85. ....	145
Cuadro 34. Biomasa seca de follaje y raíz del trébol cultivado en residuos de mina enmendados con estiércoles de ovino (EO), bovino (EB), de conejo (EC), vermicompost (VR) y carbonatita (C). ....	147

Cuadro 35. Concentraciones normales y fitotóxicas de EPT en plantas.....	150
Cuadro 36. Factores de bioconcentración de EPT en trébol cultivado en residuo de mina enmendado con estiércoles de ovino (EO), bovino (EB), de conejo (EC), vermicompost (VR) y carbonatita (C).....	158
Cuadro 37. Factores de translocación de EPT en trébol en trébol cultivado en residuo de mina enmendado con estiércoles de ovino (EO), bovino (EB), de conejo (EC), vermicompost (VR) y carbonatita (C). ....	159

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Complejo de esfera interna (adsorción específica) y complejo de esfera externa (adsorción no específica) interlamina en vermiculita.....	9
Figura 2. Isotherma de Langmuir y Freundlich.....	14
Figura 3. Determinación de hemicelulosa, celulosa y lignina en las enmiendas. ....	30
Figura 4. Lixiviados de mina en el sitio de estudio .....	35
Figura 5. Porcentajes de pérdida de peso por incineración (LOI) y de cenizas de las enmiendas utilizadas en esta investigación.....	38
Figura 6. Espectro de IRFT de vermicompost.....	39
Figura 7. Espectro de IRTF de la carbonatita.....	40
Figura 8. Isothermas de adsorción de Pb y su ajuste a las ecuaciones de Freundlich y Langmuir.....	55
Figura 9. Isothermas de adsorción de Cd y su ajuste a las ecuaciones de Freundlich y Langmuir.....	61
Figura 10. Isothermas de adsorción de Zn y su ajuste a las ecuaciones de Freundlich y Langmuir.....	67
Figura 11. Isothermas de adsorción de Cu y su ajuste a las ecuaciones de Freundlich y Langmuir.....	74
Figura 12. Isothermas de adsorción de As y su ajuste a las ecuaciones de Freundlich y Langmuir.....	79
Figura 13. pH del equilibrio entre lixiviados de mina y enmiendas.....	84
Figura 14. Ubicación del sitio de muestreo de los residuos de la mina Santa María en Zimapán, Hidalgo. ....	109
Figura 15. Experimento de adición de enmiendas al residuo de mina, estabilización por ciclos de humedecimiento y secado.....	118
Figura 16. Siembra y germinación de las semillas de trébol en el residuo de mina. ...	122
Figura 17. Isothermas de adsorción de Pb, Cd, Zn, Cu y As en H85.....	135
Figura 18. pH en residuos de mina estabilizados con tres dosis de las enmiendas....	136
Figura 19. pH en residuos de mina después de la adición de H85, con tres dosis de las enmiendas.. ....	138

Figura 20. Concentración de Pb en el follaje y raíz del trébol cultivado en residuo de mina enmendado con estiércoles de ovino (EO), bovino (EB), de conejo (EC), vermicompost (VR) y carbonatita (C) .....	149
Figura 21. Concentración de Cd en el follaje y raíz del trébol cultivado en residuo de mina enmendado con estiércoles de ovino (EO), bovino (EB), de conejo (EC), vermicompost (VR) y carbonatita (C) .....	150
Figura 22. Concentración de Zn en el follaje y raíz del trébol cultivado en residuo de mina enmendado con estiércoles de ovino (EO), bovino (EB), de conejo (EC), vermicompost (VR) y carbonatita (C).. .....	151
Figura 23. Concentración de Cu en el follaje y raíz del trébol cultivado en residuo de mina enmendado con estiércoles de ovino (EO), bovino (EB), de conejo (EC), vermicompost (VR) y carbonatita (C).. .....	153
Figura 24. Concentración de As en el follaje y raíz del trébol cultivado en residuo de mina enmendado con estiércoles de ovino (EO), bovino (EB), de conejo (EC), vermicompost (VR) y carbonatita (C).. .....	155



## ANEXO

Anexo 1. Tratamientos del experimento de inmovilización de EPT del residuo de mina por la adición de enmiendas seleccionadas. ....	172
Anexo 2. Tratamientos del experimento de adsorción entre H85 y soluciones monoelemento.....	173

## INTRODUCCIÓN GENERAL

La minería es una de las actividades económicas de mayor tradición en México. Se practica desde la época prehispánica y es fuente de la expansión regional desde la Colonia (Bakewell *et al.*, 1984). En varias regiones del país, las actividades mineras se caracterizan por la generación de grandes cantidades de residuos que contienen elementos potencialmente tóxicos (EPT) que se pueden dispersar al entorno con la subsecuente afectación de los suelos y sedimentos.

Expuestos a la intemperie, los residuos de mina sufren transformaciones que modifican la disponibilidad de sustancias contaminantes que se encuentran en ellos. Como consecuencia del intemperismo y otros procesos, los EPT se dispersan en el ambiente. En el suelo se pueden acumular, lixiviar o ser absorbidos por plantas y microorganismos. La acumulación, transporte y el tiempo de residencia de los EPT (Kabata-Pendias y Pendias, 2001), en los suelos y las plantas es preocupante, debido a los efectos adversos que estos tienen en los organismos y la salud humana (Novaes y Ferracciú, 2016).

Muchos métodos de recuperación de suelos utilizados para estos sitios son complicados y costosos y pueden ser insuficientes para restaurar la productividad del suelo (Basta *et al.*, 2001). Los procedimientos convencionales de remoción o transformación química usualmente tienen alto impacto ambiental. El riesgo ambiental de EPT en el suelo para los humanos está relacionado con la biodisponibilidad. El riesgo de exposición es por varias vías que incluye la ingestión de material vegetal (introducción a la cadena alimentaria, Kabata-Pendias y Pendias, 2001), o la ingestión directa (biodisponibilidad oral) de suelo contaminado (Basta y Gradwohl, 1998).

Los EPT no son degradables (Alloway, 1995) así que para reducir su disponibilidad en el suelo se deben remover o cambiar a formas químicas no disponibles. Una de las estrategias que puede ser eficaz para controlar la disponibilidad de EPT es su estabilización. Se han buscado procedimientos para estabilizar los contaminantes *in situ* de una forma efectiva y barata, sin deteriorar las propiedades del suelo. Para lograrlo, se ha ensayado la adición de enmiendas orgánicas e inorgánicas en sitios contaminados por EPT (Cortes *et al.*, 2020), sin embargo, no todas las enmiendas son eficientes en

todo tipo de suelo y para todos los contaminantes. Aún se desconocen las propiedades, cualidades y ventajas que proporciona cada material que se emplea en los procesos de remediación en sitios contaminados.

La fitorremediación para remediar sitios contaminados, es un método energéticamente eficiente, de bajo impacto ecológico y estéticamente agradable (Mendez y Maier, 2008). Se puede combinar con otros procedimientos de recuperación como un paso final para el proceso de rehabilitación (Wuana y Okieimen, 2011).

En los últimos años, también se ha prestado especial atención a la fitoextracción (Wang *et al.*, 2017), basada en el uso de plantas hiperacumuladoras para remover EPT de los suelos (Brooks, 1994). El resultado final es la disminución del contenido de EPT en el suelo, pero en muy largo tiempo. Para la aplicación de esta técnica se necesita una planta hiperacumuladora, que produzca mucha biomasa, que sea fácil de cultivar y cosechar y que sea tolerante a condiciones climáticas más o menos extremas (Fritioff y Greger, 2003), para reducir el tiempo de tratamiento.

Sin embargo, las plantas hiperacumuladoras no son comunes, ni se pueden aplicar a todo tipo de EPT, por lo que también se ha explorado en busca de plantas estabilizadoras o indicadoras de la disponibilidad de los elementos u otros contaminantes.

En esta investigación se evaluó la capacidad de enmiendas orgánicas y una inorgánica para adsorber EPT; tanto en lixiviados, como en residuos de mina para generar propuestas que reduzcan la movilidad de los EPT. Además, se utilizó *Trifolium pratense* L. para evaluar la biodisponibilidad de EPT.

## REVISIÓN DE LITERATURA

### LA ADSORCIÓN COMO MECANISMO DE ESTABILIZACIÓN DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS

#### Los elementos potencialmente tóxicos

Para la designación genérica de los elementos contaminantes a lo largo del tiempo se han integrado varios términos que aluden al mismo concepto. Se denominan metales pesados, por su densidad respecto al agua; y se incluyen a los elementos cuya masa específica es entre 4 y 7 g cm<sup>-3</sup>, en este término no se puede incluir al As, porque es un metaloide. Elementos traza, por su concentración en la geosfera, que es usualmente muy baja (< mg kg<sup>-1</sup>), se consideraban concentraciones traza. Finalmente, elementos potencialmente tóxicos para incluir metales (que en concentraciones bajas son esenciales para la vida) y metaloides sin incurrir en errores (González-Chávez *et al.*, 2017). De manera específica, se les denomina elementos potencialmente tóxicos (EPT) a aquellos metales, no metales y metaloides que pueden causar daño a los organismos, aún en concentraciones bajas e incluyen a elementos esenciales y no esenciales (Alloway, 1995).

#### Concentraciones naturales en suelo de distintos EPT

##### Plomo

Es un metal natural de color gris azulado que generalmente se encuentra como un mineral combinado con otros elementos, como azufre (es decir, PbS, PbSO<sub>4</sub>) u oxígeno (PbCO<sub>3</sub>) (USDHHS, 1999). Kabata-Pendias y Pendias (2001) mencionaron que la abundancia terrestre de Pb es mayor en la serie ácida de rocas magmáticas y sedimentos arcillosos en los que las concentraciones comunes de Pb varían de 10 a 40 mg kg<sup>-1</sup>. Aunque su concentración en los horizontes superiores del suelo en varios países oscila entre los 3 y 189 mg kg<sup>-1</sup>. El Pb se encuentra principalmente como Pb (II) (Abadin *et al.*, 2007). La exposición continua en humanos propicia retraso mental en niños y su desarrollo. En plantas reduce su crecimiento y la producción de clorofila (Rambabu *et al.*, 2020).

## **Cadmio**

El Cd es un metal tóxico no abundante que generalmente se encuentra asociado al Zn en minerales como blenda (ZnS) (Alloway, 1995). Una forma mineral, la greenockita (CdS), es significativa, pero la fuente habitual de Cd es el óxido (CdO) en la escoria industrial asociada con el refinado de Zn o Pb (Van Horn, 2013). Su concentración en suelos naturales varía de 2 a 6 mg kg<sup>-1</sup> (Smith, 1996). Cd está en el grupo del Zn de la tabla periódica y tiene un estado de oxidación 2+. En humanos, promueve la disfunción renal y las enfermedades pulmonares (cáncer). En especies vegetales disminuye la germinación de semillas y el contenido de lípidos (Rambabu *et al.*, 2020).

## **Zinc**

El contenido medio de Zn en la litosfera se estima alrededor de los 80 mg kg<sup>-1</sup> (Navarro, 2003), aunque se han reportado hasta 300 mg kg<sup>-1</sup> (Swaine, 1955). Procede de diversos minerales, principalmente silicatos; willemita (SiO<sub>4</sub>Zn<sub>2</sub>) y hemimorfita (SiO<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>Zn<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O), sulfuros; esfalerita (SZnFe) y blenda (SZn), óxidos; cincita (ZnO) y carbonatos; smitsonita (ZnCO<sub>3</sub>) (Navarro, 2003). La disponibilidad del Zn se reduce al elevarse el pH del medio. Forma compuestos insolubles con fosfatos y carbonatos, en cambio; al asociarse con los nitratos, cloruros y sulfatos forma compuestos solubles, por lo que aumenta su biodisponibilidad.

## **Cobre**

La concentración de Cu total en los suelos varía de 2 a 200 mg kg<sup>-1</sup> y la mayor parte se encuentra atrapado en la materia orgánica. Está suficientemente demostrado que el cobre puede combinarse fácilmente con la materia orgánica del suelo, originando complejos orgánico-cúpricos. Una pequeña parte se encuentra como Cu<sup>2+</sup> intercambiable (Alcántar y Trejo, 2013). Los síntomas de deficiencia de Cu en las plantas, se observan en primer lugar, en los órganos más jóvenes. En ellos el efecto más característico es la deformación y muerte de las hojas después de aparecer clorosis, manchas pardas y necrosis en los bordes y ápice. Mientras que el exceso en la concentración de Cu en la planta, se presenta al inicio en las raíces, que tienden a perder vigor, adquirir color oscuro y a engrosarse sin desarrollo (Navarro, 2003). En humanos,

la presencia de Cu en concentraciones altas puede producir anemia, y daño hepático y renal (Rambabu *et al.*, 2020).

### **Arsénico**

El As está distribuido uniformemente en la mayor parte de los tipos de rocas en donde se encuentra en concentraciones que oscilan en un intervalo de 0.5 a 2.5 mg kg<sup>-1</sup> y solo en sedimentos arcillosos llega a tener concentraciones promedio de hasta 13 mg kg<sup>-1</sup> (Kabata-Pendias y Pendias, 2001). Alrededor del mundo se han registrado valores de 2.2 a 25 mg kg<sup>-1</sup> (McBride, 1994). Rambabu *et al.* (2020) señalaron que el As puede ser causante de bronquitis, cáncer de piel y vejiga, insuficiencia renal, hemólisis y depresión de la médula ósea. En vegetales inhibe su crecimiento, y propicia la pérdida de rendimiento y la producción de fruta.

### **Los residuos de mina como fuente de EPT**

Los residuos de mina, son denominados de diversas formas: relaves o jales. Están constituidos de rocas molidas que rodean a las vetas del mineral que es objeto de explotación minera. Después de que los minerales de interés como el Pb, Zn, Cu, Ag, Au, se extraen, las rocas que los contienen son desechadas (Wang *et al.*, 2017). Se caracterizan por tener una amplia heterogeneidad en su composición química y física (Camarillo-Ravelo *et al.*, 2015), aunque la mayoría de los residuos generalmente presentan concentraciones elevadas de Cu, Ni, Cd, As, Se y Fe. Estos residuos, además, incluyen los compuestos químicos usados para hacer la separación de los minerales concentrados de interés económico.

Según Smith y Huyck (1999) el grado de peligrosidad de estos residuos depende de su naturaleza tóxica, determinada por la geología del yacimiento, las concentraciones de los EPT y la acción que tienen los factores biológicos y geoquímicos sobre los minerales. Así mismo, de las variaciones de recuperación en los métodos de beneficio y de las condiciones fisiográficas y de drenaje en cada sitio (Ramos-Arroyo y Siebe-Grabach, 2006). Se sabe también que otros factores, como la temperatura, humedad y la forma de manejo determinan los cambios que en ellos ocurren.

## **Disponibilidad en el ambiente**

Los EPT en el suelo representan un riesgo al ambiente o a la salud cuando se encuentran en formas disponibles (solubles) de tal forma que pueden liberarse y transportarse (geodisponibilidad; Katagiri, 2012). El comportamiento de los EPT en el suelo se relaciona directamente con sus propiedades físicas, químicas (Alloway, 1995) y especialmente de su especiación química (Kabata-Pendias y Pendias, 2001).

La movilidad y la biotoxicidad de los EPT es multifactorial, está relacionada con las condiciones del medio, como el pH, los cambios de las condiciones de óxido-reducción, el incremento de las sales inorgánicas, los agentes complejantes, ya sean naturales o sintéticos (EPA, 1992) así como el incremento de compuestos de carbono soluble (Torri y Lavado, 2002). Tanto el pH como las condiciones redox determinan la especiación de los EPT en ambientes terrestres y acuáticos, y con ello las asociaciones con fracciones sólidas que incluyen diversos (hidro) óxidos (Liu *et al.*, 2014), minerales arcillosos (Bhattacharyya y Gupta, 2008), materias orgánicas (Filella, 2008) y microorganismos (Fomina y Gadd, 2014).

## **Técnicas de remediación de suelos contaminados con EPT**

Las opciones de remediación de suelos contaminados con EPT incluyen tratamientos físicos, químicos y biológicos (Scullion, 2006; Adriano, 2001). Los procedimientos físicos consisten en restringir el riesgo de exposición a los contaminantes por remoción o contención (Sparks, 1995). Los métodos químicos intentan controlar la formación de especies químicas del contaminante para aumentar su movilidad y extracción; con el fin de removerlos del suelo o para disminuir los riesgos de exposición (Adriano, 2001); otros se enfocan a su inmovilización dentro del suelo, entre los convencionales esta la vitrificación y la precipitación, y los biológicos. Los procedimientos con enfoques ecológicos involucran el uso de plantas, microorganismos o sus productos para remover o contener contaminantes ambientales (González-Chávez *et al.*, 2017).

La utilización de plantas (fitoestabilización y fitoinmovilización), en combinación con la aplicación de enmiendas, busca reducir la biodisponibilidad y la movilidad de los EPT en el suelo, ofreciendo una alternativa a la difícil extracción de los mismos (Cabrera, 2005).

González-Chávez *et al.*, (2017) refirieron que la neutralización, solidificación y estabilización son los métodos químicos usados de manera común en la remediación de sitios contaminados con EPT. La estabilización, tiene como propósito limitar la solubilidad o movilidad de uno o varios contaminantes (EPT) presentes en el suelo, y con esto disminuir su toxicidad o contrarrestar su lixiviación (Perea, 2014), mediante la adición de materiales orgánicos como compost, desechos de agricultura o ganadería (Perea, 2014) e inorgánicos (cal, hidroxapatita, zeolitas, arcillas), que inducen su adsorción o precipitación (González-Chávez *et al.*, 2017).

La estabilización de contaminantes se debe principalmente a las reacciones químicas con los componentes del suelo que permiten la formación de compuestos o complejos estables químicamente (Alloway, 1995). La formación de complejos órgano-minerales, en ocasiones disminuye la solubilidad y disponibilidad de algunos EPT, pero puede aumentar la solubilidad de otros, por lo que hay información contradictoria al respecto.

Las enmiendas más comúnmente utilizadas para estabilizar EPT son materiales con alta capacidad de alcalinización, como los calizos (aumentan el pH y disminuyen la movilidad de los elementos catiónicos), fosfatos (insolubilizan los elementos metálicos), óxidos de Fe y Mn (muy efectivos en la adsorción de elementos, especialmente aniónicos), materiales orgánicos (precipitan, forman complejos y disminuyen la toxicidad de los EPT) y aluminosilicatos (gran capacidad de adsorción) (Cabrera, 2005).

### **Estabilización de los EPT en el suelo**

Para suelos contaminados con EPT, la forma física y química de estos contaminantes influye fuertemente en la selección del enfoque de tratamiento de remediación apropiado (Wuana y Okieimen, 2011). En la actualidad los tratamientos de recuperación de sitios contaminados se han enfocado principalmente en el aislamiento, la inmovilización, la reducción de toxicidad, la separación física y la extracción de los EPT (Sparks, 1995).



Debido que a menudo se desconoce el mecanismo de retención de iones metálicos en las superficies del suelo, se prefiere utilizar el término sorción (Sparks *et al.*, 1999), que en general implica la remoción de un ion metálico de una fase acuosa a una sólida contigua y puede involucrar tres procesos importantes: adsorción, precipitación superficial y fijación.

### **Adsorción**

Es una acumulación bidimensional de materia en la interfaz sólido/agua y se entiende principalmente en términos de interacciones intermoleculares entre soluto (adsortivo) y fases sólidas o adsorbente (Sposito, 1984; Sparks, 1995). La adsorción de EPT se describe en la literatura científica en términos de dos mecanismos básicos:

#### **Adsorción específica**

Produce una unión fuerte e irreversible de los iones de metales pesados con los grupos funcionales de la materia orgánica y minerales de carga variable, como puede ser la formación de enlaces verdaderos. La adsorción específica puede describirse mediante un modelo de formación de complejos de superficie que define la formación de complejos de superficie como una reacción entre grupos de superficie funcionales y un ion en una solución circundante, que forma una unidad estable (Figura 1; Bradl, 2004).

#### **Adsorción no específica**

Es un fenómeno electrostático en el que los iones del agua se intercambian por cationes cerca de la superficie (Sposito, 1984; Bradl, 2004). El intercambio catiónico es una forma de retención electrostática externa a la esfera de solvatación con solo enlaces covalentes débiles entre el EPT y superficies de suelo cargadas (Figura 1). Es de naturaleza reversible y ocurre con bastante rapidez, ya que es típico de las reacciones controladas por difusión y de naturaleza electrostática (Reed y Cline, 1994).

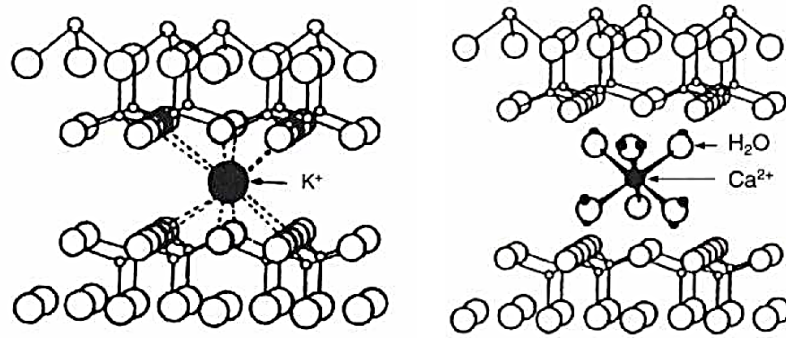


Figura 1. Complejo de esfera interna (adsorción específica) y complejo de esfera externa (adsorción no específica) interlaminar en vermiculita. Fuente: Porta *et al.* (2003).

### Precipitación superficial

Los EPT pueden salir de la solución del suelo mediante precipitación con un agente químico (generalmente un anión como fosfato, carbonato o sulfato) para formar fases sólidas que contienen metales. También pueden precipitarse como hidróxidos metálicos, eliminando los iones  $\text{OH}^-$  de la solución (Basta y Tabatabai, 1992). El proceso de precipitación se caracteriza por el crecimiento de una nueva fase sólida, que se repite en tres dimensiones y forma una red tridimensional (Sposito, 1984). Ocurre cuando el producto de la concentración de los iones en solución sobrepasa la constante de solubilidad de la especie química que se forma. Es improbable que ocurra precipitación en condiciones ácidas, a menos que haya grandes cantidades de aniones y cationes (Rieuwerts *et al.*, 1998).

### Fijación o absorción

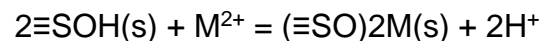
Implica la difusión de una especie metálica acuosa en la fase sólida (Sposito, 1986). En este proceso de estabilización, los EPT que se adsorben específicamente en minerales de arcilla y óxidos metálicos pueden difundirse en las estructuras reticulares de estos minerales, es decir, se fijan en los espacios porosos de la estructura mineral (difusión en estado sólido) (Bradl, 2004).

## **Comportamiento de los materiales orgánicos en la estabilización de EPT en el suelo**

La materia orgánica tiene carácter anfótero, su carga puede cambiar (Porta *et al*, 2014), ya que los grupos funcionales pueden cargarse positiva y negativamente, dependiendo de medio. La materia orgánica limita la solubilidad de ciertos cationes metálicos en los suelos al formar complejos de coordinación. Estos complejos generalmente implican cierta covalencia, y la resistencia del enlace formado es sensible a las propiedades químicas del metal, así como al grupo coordinador orgánico (McBride, 1994). Los grupos funcionales superficiales más importantes de la materia orgánica del suelo son los grupos carboxilo (–COOH), carbonilo (C=O), fenólico (grupo hidroxilo –OH unido a un anillo aromático fenil) y amino (R-NH<sub>2</sub>) (Aceves, 2011) que al deprotonarse presentan carga negativa que genera retención catiónica (Porta *et al.*, 2014). Las interacciones entre la materia orgánica y los EPT se han descrito como:

### **Intercambio iónico**

El humus del suelo tiene una función importante en la amortiguación de las concentraciones de protones y metales en la solución del suelo. El mecanismo de la capacidad tampón del suelo es el intercambio de cationes (Sposito, 1984). Una reacción de intercambio catiónico que involucra la liberación o adsorción de protones disociables en el humus del suelo, y un catión como M<sup>+</sup> (Sparks, 1995) en la solución del suelo se puede escribir como:



Para este tipo de adsorción, la carga y el radio del ion metálico son los factores más críticos que controlan la selectividad (McBride, 1994). El catión que interviene en el complejo puede ser fácilmente desplazado por otro de la fase líquida (disolución exterior). Ca<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup> debido a su menor electronegatividad tienden más a retenerse a la superficie de la materia orgánica por atracción electrostática (intercambio iónico).

## **Sorción superficial**

El alto grado de selectividad que muestra la materia orgánica para ciertos EPT significa que estos se coordinan directamente (es decir, forman complejos de esfera interna) con los grupos funcionales (ligandos monodentados) a través de enlaces iónicos y covalentes fuertes (McBride, 1994). Cationes bivalentes como Cu, Ni, Pb y Co tienden a formar complejos dentro de la esfera de solvatación con la materia orgánica al no conservar su capa de hidratación.

## **Formación de quelatos**

La complejación puede estar en forma de quelación, donde los ligandos complejos forman dos o más enlaces de coordinación con el ion metálico (Lindsay, 1979). Estos agentes se adhieren con iones metálicos en solución formando complejos solubles y, por lo tanto, reducen las actividades de los iones metálicos libres en solución (Olaniran *et al.*, 2013). La mayoría de los principales grupos de donantes quelantes están presentes en la materia orgánica del suelo. Los ligandos orgánicos complejos incluyen citrato, oxalato, succinato o gálicos o ácidos estructuralmente más complejos como los contenidos en las fracciones solubles de ácido fúlvico y húmico (Evans, 1989), con grupos bencil, carboxílicos, carbonílico o fenólico.

Las reacciones de complejación poseen las siguientes ventajas en comparación con otros procesos de estabilización: i) se evita que los iones metálicos precipiten, ii) cambien su estado de oxidación y iii) los agentes complejantes pueden actuar como portadores de oligoelementos en la solución del suelo (Violante *et al.*, 2010).

## **Materiales usados para remover EPT en solución**

La remoción de EPT de la solución del suelo o de cuerpos de agua implica la adición de reactivos al suelo o al cuerpo de agua contaminado para producir componentes químicamente más estables (Wuana y Okieimen, 2011). El enfoque general para los procesos de tratamiento de estabilización implica adicionar aglutinantes inorgánicos como arcilla (bentonita y caolinita), cemento, cenizas volantes, escoria de alto horno, carbonato de calcio, óxidos de Fe/Mn, carbón, zeolita (Farrell *et al.*, 2010) y

estabilizadores orgánicos tales como betún, compost y estiércol (Bishop *et al.*, 1982), o se puede usar una combinación de enmiendas orgánico-inorgánicas. El mecanismo dominante por el cual los metales se inmovilizan es por precipitación de hidróxidos dentro de la matriz sólida (Wuana y Okieimen, 2011).

Shuman *et al.* (2002) y Basta *et al.* (2001) mencionan que se ha evaluado la capacidad de enmiendas químicas para inmovilizar EPT en ambientes contaminados. Entre los que están la adición de enmiendas: materiales orgánicos, rocas de fosfato, óxidos y oxihidróxidos de hierro y manganeso y subproductos de desecho ricos en estos óxidos, así como agentes alcalinos como la cal y la zeolita. En general, estos tratamientos demuestran tener un efecto de mejora en la reducción de la movilidad o biodisponibilidad del EPT.

### **Las isotermas de adsorción**

Es una gráfica que muestra la adsorción de una sustancia química a la misma temperatura en un intervalo de concentraciones del soluto. La forma más habitual de representar el equilibrio de adsorción mediante la relación entre la cantidad adsorbida y la presión, en el caso de gases o vapores, o la concentración en la fase líquida, en el caso de adsorción de líquidos, para una temperatura determinada (Ayala-Aponte, 2011). Es también una función de la variación de la adsorción con la concentración de adsorbato en la masa principal de la solución a temperatura y presión constantes, e indica como las moléculas adsorbidas se distribuyen entre la fase líquida y la sólida cuando el proceso de adsorción alcanza un estado de equilibrio (Okeola y Odebunmi, 2010).

Comúnmente, la cantidad de material adsorbido por peso unitario de adsorbente aumenta al incrementar la concentración, pero no en una proporción directa, ni constante (Walter, 1979). El estudio de los procesos de adsorción permite obtener un mayor conocimiento de las interacciones que se presentan entre el soluto y el adsorbente (Vargas *et al.*, 2010), los cambios en la superficie adsorbente y la capacidad máxima de retención.

Para describir matemáticamente las isotermas de sorción se han propuesto en la literatura científica diversos modelos empíricos y otros derivados del análisis de los mecanismos de retención. Algunos de ellos se han desarrollado con una base teórica para describir los mecanismos de reacción o la energía de atracción, mientras que otros son empíricos o semi empíricos (Ayala-Aponte, 2011).

### **Modelos usados para su simulación**

Para comprender y predecir el fenómeno de la adsorción se han empleado muchos modelos para describirlo, sin embargo, los investigadores usualmente utilizan los modelos de adsorción propuestos por Langmuir y por Freundlich (Ding *et al.* 2008).

#### **Modelo de Langmuir**

La ecuación de Langmuir es una ecuación empírica que se propuso inicialmente para representar la adsorción de gases sobre sólidos. Los datos que siguen esta tendencia son cóncavos respecto al eje de abscisas (Figura 2). Al aumentar la concentración en la fase líquida, la cantidad adsorbida aumenta con una pendiente que disminuye. Esto hace suponer que la molécula de adsorbato no se dispone verticalmente sobre la superficie del adsorbente y que el disolvente no compite por la superficie. Este tipo de gráficas se presentan cuando hay fuerte atracción intermolecular entre las moléculas del adsorbato (quimisorción; Giles *et al.*, 1960). El modelo considera que la superficie del adsorbente contiene un número fijo de lugares de adsorción y cada lugar puede adsorber una sola molécula (Prieto *et al.*, 2011), aunque ya hay una versión para adsorción en bicapa.

Se basa en la presunción de que todos los puntos de adsorción en un adsorbente estructuralmente homogéneo son idénticos y energéticamente equivalentes. La limitante es el supuesto de que la adsorción ocurre en una capa monomolecular sin interacciones laterales entre moléculas de adsorbato y que la superficie es energéticamente homogénea (Penedo *et al.*, 2015).

Entre los inconvenientes de este modelo es asumir que el calor de adsorción es independiente del grado de recubrimiento y que la adsorción se presenta en una monocapa (superficie homogénea). Sin embargo, como la mayoría de las superficies son

heterogéneas (hay sitios múltiples disponibles para la adsorción), el calor de adsorción varía entre un sitio y otro (Adamson y Gast, 1997).

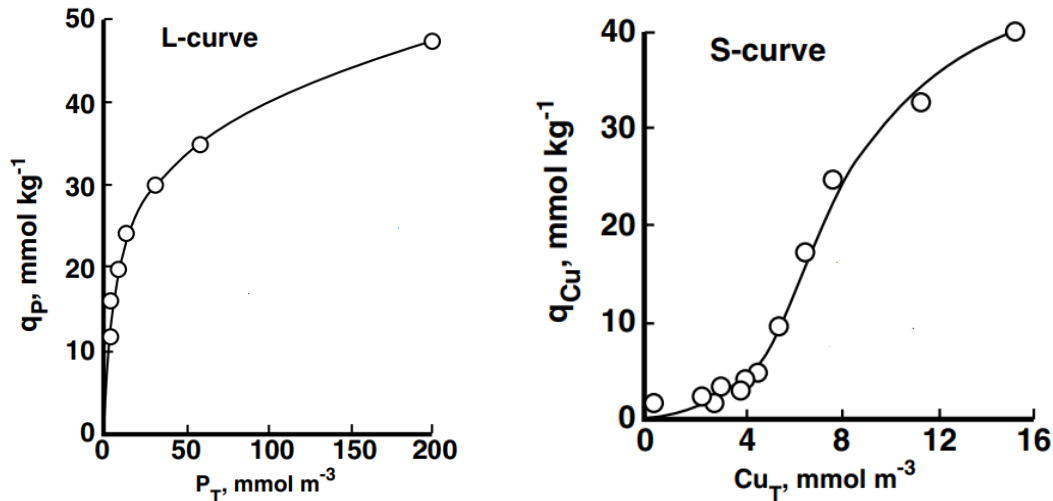


Figura 2. Isotherma de Langmuir y Freundlich. Fuente: Sparks (1995).

### Modelo de Freundlich

La ecuación de Freundlich es una isoterma para superficies heterogéneas (Rivas *et al.*, 2014); se refiere a la adsorción en múltiples sitios indistintamente de su distribución para superficies heterogéneas que no presentan una barrera energética (Penedo *et al.*, 2015). Esta ecuación es generalmente utilizada en la adsorción en sistemas líquido-sólido y se basa en que la distribución de la energía de adsorción en los sitios es exponencial, es decir, existe una interacción entre las moléculas adsorbidas adyacentes ocasionando que se forme una multicapa (Crittenden, 2005; Figura 2).

### Descripción de las ecuaciones

La isoterma de Freundlich se describe por:

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

En donde  $q_e$  es la cantidad adsorbida en equilibrio ( $\text{mg kg}^{-1}$ ),  $C_e$  la concentración del adsorativo en equilibrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $K_f$  la constante de equilibrio de Freundlich y  $n$  la constante

referida a la afinidad de adsorción entre adsorbente y adsorbato (la cual está restringida a valores mayores que la unidad).

La isoterma de Langmuir se modela con la siguiente ecuación:

$$q_e = Q_m \cdot \frac{C_e b}{1 + b C_e}$$

En donde  $q_e$  es la cantidad adsorbida en equilibrio ( $\text{mg kg}^{-1}$ ),  $C_e$  la concentración del adsorbato en equilibrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $b$  la constante de afinidad de adsorción y  $Q_m$  la constante referida a la cantidad máxima de sorción del adsorbente ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).

Las características esenciales de la isoterma de Langmuir pueden expresarse en términos de un factor de separación constante adimensional  $R_L$  que determina si el proceso de adsorción es favorable o no y está dado por la ecuación siguiente:

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_i}$$

En donde  $C_i$  es la concentración inicial de adsorbato ( $\text{mg L}^{-1}$ ) y  $b$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) la constante de afinidad de adsorción de Langmuir.

### **Fitorremediación de sitios contaminados**

La absorción de EPT por las plantas es el primer paso para la entrada de éstos en la cadena alimentaria. La absorción y posterior acumulación dependen de la movilidad de las especies de los EPT, desde la solución del suelo a la raíz de la planta. El concepto de bioacumulación en la planta se refiere al aumento de la concentración de contaminantes en los tejidos.

Las plantas han desarrollado mecanismos específicos para absorber, translocar y acumular nutrientes, sin embargo, algunos metales y metaloides no esenciales para los vegetales son absorbidos, translocados y acumulados en la planta, debido a que presentan un comportamiento electroquímico similar a los elementos nutritivos requeridos (Kabata-Pendias y Pendias, 2001).



Cuadro 1. Especies vegetales eficientes en la remediación de suelos contaminados con EPT (adaptado de Delgadillo-López *et al.*, 2011).

Fitoestabilización		Fitoacumulación	
Especie	EPT	Especie	EPT
<i>Hyparrhenia hirta</i>	Pb	<i>Thlaspi caerulescens</i>	Cd
<i>Zygophyllum fabago</i>	Zn	<i>Sedum alfredii</i> , <i>Viola baoshanensis</i> y <i>Vertiveria zizanioides</i>	Zn, Cd y Pb
<i>Lupinus albus</i>	Cd y As	<i>Alyssum murale</i> , <i>Trifolium nigriscens</i> , <i>Psychotria douarrei</i> , <i>Geissois pruinosa</i> , <i>Homalium guillainii</i> , <i>Hybanthus floribundus</i> , <i>Sebertia acuminata</i> , <i>Stackhousia tryonii</i> , <i>Pimelea leptospermoides</i> , <i>Aeollanthus biformifolius</i> y <i>Haumaniastrum robertii</i>	Ni
<i>Lupinus albus</i>	Zn, Pb y Cd	<i>Brassica juncea</i> , <i>Helianthus annuus</i> , <i>Sesbania drummondii</i>	Pb
<i>Deschampsia cespitosa</i>	Pb, Cd y Zn	<i>Brassica napus</i>	Cd, Pb y Zn
<i>Cardaminopsis arenosa</i>	Cd y Zn	<i>Pistia stratiotes</i>	Ag, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn
<i>Horedeum vulgare</i> , <i>Lupinus angustifolius</i> y <i>Secale cereale</i>	As		

La fitorremediación utiliza las plantas para remover, reducir, transformar, mineralizar, volatilizar o estabilizar EPT (Cho *et al.*, 2008). Se han planteado opciones para la utilización de especies vegetales (excluseras) que acumulan EPT en la raíz, o bien, que los precipitan en la zona de la rizósfera (fitoestabilización) o los acumulan (acumuladoras o hiperacumuladoras) preferentemente en su parte aérea: tallos y hojas. Estas últimas tienen aplicación en la fitoextracción (González-Chávez *et al.*, 2017; Delgadillo-López *et al.*, 2011; Barton *et al.*, 2005).

La fitoestabilización de EPT tiene como ventajas, sobre otros métodos de remediación de suelos: menor costo, requerimientos técnicos sencillos, fácil de aplicación, bajo impacto ambiental y estéticamente agradable (Delgadillo-López *et al.*, 2011). Mientras que la fitoextracción permite repetir el proceso ilimitadamente hasta que la concentración remanente de EPT en el suelo esté dentro de los límites considerados como normales (Kumar *et al.*, 1995). Según González-Chávez *et al.* (2017) existen muy pocos ejemplos que demuestren el éxito de la fitoextracción en ensayos de campo o en operaciones comerciales. Existen varios ejemplos de especies acumuladoras y estabilizadoras de EPT que pueden explorarse. Algunas de ellas se muestran en el Cuadro 1.

## **CONCLUSIONES**

Los residuos de mina y los lixiviados de estos desechos son fuentes principales de EPT al ambiente; por lo que reducir el ingreso de estos elementos al suelo y a los cuerpos de agua es básico para el control de la contaminación. Debido a la amplia variación en la reacción entre EPT y enmiendas es necesario evaluar el efecto de la adición de estos materiales y los factores de variación sobre la disponibilidad de estos elementos. Esto debe realizarse previo a la recomendación de su uso. Algunos modelos simples pueden ayudar a describir el comportamiento de la adsorción de EPT a corto plazo, pero hay que ajustarlos con datos experimentales.

## **JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN**

En México hay muchos sitios contaminados, que son fuente de dispersión de compuestos y elementos tóxicos, los más conspicuos son los asociados a la actividad minera. Esos suelos han perdido algunas de sus funciones, otros son fuentes de contaminantes que son liberados por el intemperismo (NOM-157-SEMARNAT-2009). Aparentemente, es incosteable su descontaminación o rehabilitación. Para abatir las consecuencias de la contaminación se busca el desarrollo e implementación de nuevas tecnologías.

Se ha explorado el uso de enmiendas que funcionan por dos mecanismos: la biosorción y al mejorar las condiciones para el crecimiento de las plantas. Sin embargo, es necesario medir su eficiencia para adsorber diferentes contaminantes en varias condiciones, antes

de recomendar las condiciones de uso. Se partió del postulado que la adición de enmiendas orgánicas e inorgánicas es una estrategia fiable y ecológicamente sustentable, aunque sus reacciones no son generalizables. Por lo cual, es esencial la evaluación de estos materiales con diferentes EPT y con residuos reales como son el drenaje ácido de minas y los residuos, para proponer aplicaciones prácticas de manera segura.

### **OBJETIVOS GENERALES**

Evaluar la capacidad de materiales orgánicos e inorgánicos para adsorber Pb, Cd, Zn, Cu y As en soluciones monoelemento, lixiviados y residuos de mina.

Evaluar la bioacumulación y translocación de EPT en *Trifolium pratense* L. como planta indicadora de la biodisponibilidad.

### **HIPÓTESIS GENERALES**

Vermicompost es la enmienda más eficiente en adsorber EPT en los lixiviados y residuos de mina.

La adición de las enmiendas reduce la absorción de As por *Trifolium pratense* L.

### **LITERATURA CITADA**

Adamson, A., y Gast, A. P. 1997. Physical Chemistry of Surfaces. Wiley- Interscience Publication. England. 757 p.

Adriano, D. C. 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments Biogeochemistry. Bioavailability and Risks of Metals. 2da ed. Springer Verlag. USA. 866 p.

Alcántar, G. G., y Trejo, T. L. I. 2013. Nutrición de Cultivos. Colegio de Postgraduados. Texcoco, México. 454 p.

Alloway, B. J. 1995. Heavy Metals. Blackie Academic & Professional. UK. pp 51- 60.

- Ayala-Aponte, A., 2011. Estimación de las isotermas de adsorción y del calor isostérico en harina de yuca. *Bioteología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*. 9(1): 88-96.
- Bakewell, P. 1984. Mining in Colonial Spanish America. In: The Cambridge History of Latin America. Vol 2. Colonial Latin America. Leslie Bethell Ed. Cambridge University Press. pp 105-152.
- Barton, C., Marx, D., Adriano, D., Jun-Koo, B., Newman, L., Czapka, S., Blake, J. 2005. Phytostabilization of a landfill containing coal combustion waste. *Environmental Geosciences*. 12(4): 251-265.
- Basta, N. T., y Gradwohl, R. 1998. Remediation of heavy metal contaminated soil using rock phosphate. *Better Crops*. 82(4): 29-31.
- Basta, N. T., y Tabatabai, M. A. 1992. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: II. Effect of pH. *Soil Science*. 153(3): 195-204.
- Basta, N. T., Gradwohl, R., Snethen, K. L., y Schroder, J. L. 2001. Chemical immobilization of lead, zinc and cadmium in smelter contaminated soils using biosolids and rock phosphate. *Journal of Environmental Quality*. 30(4): 1222-1230.
- Basta, N. Y., y Gradwohl, R. 1998. Remediation of heavy metal-contaminated soil using rock phosphate, *Better Crops*. 82(4): 29-31.
- Bhattacharyya, K. G., y Gupta, S. S. 2008. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 140(2): 114-131.
- Bishop, P., Gress, D., y Olafsson, J. 1982. Cement stabilization of heavy metals: Leaching rate assessment," in *Industrial Wastes- Proceedings of the 14th Mid-Atlantic Industrial Waste Conference*, Technomics, Lancaster, Pa, USA.
- Bradl, H. B. 2004. Adsorption of heavy metals ion son soils and soils constituens. *Journal of Colloid and Interface Science*. 277(1): 1-18.
- Cabrera, C. F. 2005. Estabilización de Suelos Contaminados: el caso de Aznalcóllar. Tecnologías Aplicables a la Reutilización de los Residuos Orgánicos, Agrícolas o Alimentarios: Cursos de Verano 2005, Burgos, 18 al 22 de julio. pp 217-240.
- Camarillo-Ravelo, D., Barajas-Aceves, M., y Rodríguez-Vázquez, R. 2015. Evaluación de la fitotoxicidad de jales mineros en cuatro especies empleadas como bioindicadoras de metales pesados. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 31(2): 133-143.
- Cho, C., Yavuz-Corapcioglu, M., Park, S., y Sung, K. 2008. Effects of Grasses on the Fate of VOCs in Contaminated Soil and Air. *Water, Air and Soil Pollution*. 187(1): 243-250.

- Crittenden, J. 2005. Water treatment principles and design. John Wiley & Sons, New Jersey. pp 1245-1357.
- Delgadillo-López, A. E., González-Ramírez, C. A., Prieto-García, F., Villagómez-Ibarra, J. R., y Acevedo-Sandoval, O. 2011. Fitorremediación: Una alternativa para eliminar la contaminación. *Tropical and Subtropical Agroecosystems*. 14(2): 597-612.
- Ding, C., Li, Z., Yan, J., Jin, J. 2008. Adsorption behavior of p-chlorophenol on the reed wetland soils. *Journal Environmental Science and Technology*. 1(4): 169-174.
- Farrell, M., Perkins, W. T., Hobbs, P. J., Griffith, G. W., y Jones, D. L. 2010. Migration of heavy metals in soil as influenced by compost amendments. *Environmental Pollution*. 158(1): 55-64.
- Filella, M. 2008. NOM site binding heterogeneity in natural waters: discrete approaches. *Journal of Molecular Liquids*. 143(1): 42-51.
- Fomina, M., y Gadd, G. M. 2014. Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource Technology*. 160(1): 3-14.
- Fritioff, A., y Greger, M. 2003. Aquatic and terrestrial plant species with potential to remove heavy metals from stormwater. *International Journal of Phytoremediation*. 5(3): 211-224.
- Giles, C. H., MacEwan, T. H., Hakhwa, S. N., Smith, D. 1960. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific Surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society*. 3973-3993.
- González-Chávez, M. C. A., Carrillo-González, R. y Sánchez-López, A. S. 2017. Definición y problemática en la investigación científica en aspectos de fitorremediación de suelos. *Agroproductividad*. 10(4): 3-7.
- González-Chávez, M. C. A., Carrillo-González, R., Sánchez-López, A. S. y Ruiz-Olivares, A. 2017. Alternativas de fitorremediación en sitios contaminados con elementos potencialmente tóxicos. *Agroproductividad*. 10(4):8-14.
- Gutiérrez-Ruiz, M., Romero, F. M., González-Hernández, G. 2007. Suelos y sedimentos afectados por la dispersión de jales inactivos de sulfuros metálicos en la zona minera de Santa Bárbara, Chihuahua, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*. 234(2): 170-184.
- Kabata-Pendias, A., y Pendias, H. 2001. Trace elements in soils and plants. 3ra ed. CRC. Press, Florida. 331 p.
- Katagiri, B. B. S. 2012. Estudio sobre la disponibilidad de metales en suelos que recubren depósitos en jales. Tesis de Doctorado. Universidad Nacional Autónoma de México. México, D.F.

- Kumar, P. B. A. N., Dushenkov, V., Motto, H., Raskin, I. 1995. Phytoextraction: The use of plants to remove heavy metals from soils. *Environmental Science and Technology*. 29(1): 1239-1245.
- Liu, H. B., Chen, T. H., y Frost, R. L. 2014. An overview of the role of goethite surfaces in the environment. *Chemosphere*. 103(1): 1-11.
- Moreno, D. 2010. Jales mineros. En línea. [Consultado: 13 de marzo de 2019]. Disponible en: <http://binational.pharmacy.arizona.edu/content/jales-mineros>.
- Navarro, A. E., Ramos, K. P., Campos, C. y Maldonado, H. J. 2006. Adsorción de metales por polímeros. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 7(2): 113-126.
- Norma Oficial Mexicana NOM-157-SEMARNAT-2009. Que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros. Diario Oficial de la Federación, México.
- Novaes, S. S., y Ferracciú, A. L. R. 2016. Concentrations of potentially toxic elements in soils and vegetables from the macroregion of São Paulo, Brazil: availability for plant uptake. *Environmental Monitoring and Assessment*. 188(2): 92.
- Okeola, F. O., y Odebunmi, E. O. 2010. Comparison of Freundlich and Langmuir isotherms for adsorption of Methylene Bleu by agrowaste derived activated Carbon. *Advances in Environmental Biology*. 4(3): 329-335.
- Olaniran, A. O., Balgobind, A., y Pillay, B. 2013. Bioavailability of heavy metals in soils: Impact in microbial biodegradation of organic compounds and posible improvement strategies. *International Journal of Molecular Sciences*. 14(5): 10197-10228.
- Penedo, M. M., Manals, C. E. M., Vendrell, C. F., y Salas, T. D. 2015. Adsorción de níquel y cobalto sobre carbón activado de cascarón de coco. *Tecnología Química*. 35(1): 110-124.
- Perea, V. Y. E. 2014. Estabilización química de elementos potencialmente tóxicos con enmiendas. *Revista Latinoamericana el Ambiente y las Ciencias*. 5(9): 44-54.
- Porta, C. J., López-Acevedo, R. M. y Poch, C. R. M. 2008. Introducción a la Edafología: Uso y Protección del Suelo. Mundi-Prensa. Madrid, España.
- Porta, C. J., López-Acevedo, R. M., y Poch, C. R. M. 2014. Edafología: Uso y Protección de Suelos. 3ª ed. Ed. Mundi-Prensa. Madrid, España. 607 p.
- Porta, C. J., López-Acevedo, R. M., y Roquero, L. C. 2003. Edafología para la Agricultura y el Medio Ambiente. 3ª ed. Ed. Mundi-Prensa. Madrid, España. 929 p.
- Prieto, J., Prieto, F., Román, A. D., Otazo, E. M., y Méndez, M. A. 2011. Correlación de modelos matemáticos de adsorción de humedad en cereales para desayuno. *Avances en Ciencia e Ingeniería*. 3(1): 137-150.

- Qu, C., Chen, W., Hu, X., Cai, P., Chen, C., Yu, X-Y., y Huang, Q. 2019. Heavy metal behaviour at mineral-organo interfaces: Mechanisms, modelling and influence factors. *Environment International*. 131: 1-15.
- Rambabu, K., Banat, F., Pham, Q. M., y Ho, S-H. 2020. Biological remediation of acid mine drainage: Review of past trends and current outlook. *Environmental Science and Ecotechnology*. 2(1): 1-14.
- Ramos-Arroyo, Y. N. y Siebe-Grabach, C. D. 2006. Estrategia para identificar jales con potencial de riesgo ambiental en un distrito minero: estudio de caso en el Distrito de Guanajuato, México. *Revista Mexicana de Ciencias geológicas*. 23(1): 54-74.
- Reed, B. E., y Cline, S. R. 1994. Retention and release of lead by a very fine sandy loam. I. Isotherm modelling. *Separation Science and Technology*. 29(12): 1529-1551.
- Rieuwerts, J. S., Thornton, I., Farago, M. E., y Ashmore, M. R. 1998. Factors influencing metal bioavailability in soils: preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metals. *Chemical Speciation & Bioavailability*. 10(2): 61-75.
- Rivas, C. F., Núñez, O., Longoria, F., González, L. 2014. Isoterma de Langmuir y Freundlich como modelos para la adsorción de componentes de ácido nucleico sobre WO<sub>3</sub>. *Saber*. 26(1): 43-49.
- Scullion, J. 2006. Remediating polluted soils. *Naturwissenschaften*. 93(2): 51–65.
- Shuman, L. M., Dudka, S., y Das, K. 2002. Cadmium forms and plant availability in compost-amended soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 33(5-6): 737-748.
- Smith, K. S., Huyck, H. L. O. 1999. An Overview of the Abundance, Relative Mobility, Bioavailability, and Human Toxicity of Metals. The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits: Littleton, Colorado, Society of Economic Geologists. Reviews in Economic Geology. pp 29-70.
- Sparks, D. L. 1995. Environmental soil chemistry, Academic Press, San Diego.
- Sparks, D. L., Scheidegger, A. M., Strawn, D. G., Scheckel, K. G. 1999. In: D.L. Sparks, T.L. Grundl (Eds.), Mineral–Water Interfacial Reactions: Kinetics and Mechanisms, in: ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, DC. 108 p.
- Sposito, G. 1984. The Surface Chemistry of Soils, Oxford Univ. Press, New York. 224 p.
- Sposito, G. 1986. In: J.A. Davis, K.F. Hayes (Eds.), Geochemical Processes at Mineral Surfaces, in: ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, DC, 1986. 217 p.
- Swaine, D. J., 1955. The trace element content of soils. *Commonwealth Bureau of Soil Science. Technical communications*. 48.

- Torri, S. I. y Lavado, R. S. 2002. Distribución y disponibilidad de elementos potencialmente tóxicos en suelos representativos de la provincia de Buenos Aires enmendados con biosólidos. *Ciencia del Suelo*. 20(2): 98-109.
- Van Horn, J. D. 2013. Cadmio, Propiedades Físicas y Químicas. En: Kretsinger RH, Uversky VN, Permyakov EA (eds) Enciclopedia de Metaloproteínas. Springer, Nueva York, NY. 304 p.
- Vargas, D. P., Girado, L., y Moreno, J. C. 2010. Determinación de isotermas de adsorción y entalpías de inmersión de carbón activado en soluciones acuosas de 3-cloro fenol a diferente pH. *Revista Colombiana de Química*. 39(1): 121-130.
- Violante, A., Cozzolino, V., Perelomov, L., Caporale, A. G., y Pigna, M. 2010. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*. 10(3): 268-292.
- Wuana, R. A., y Okieimen, F. E. 2011. Heavy metals in contaminated soils: A review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *International Scholarly Research Notices*. 1-20.



# CAPÍTULO 1. SORCIÓN DE EPT EN SOLUCIONES MONOELEMENTO Y LIXIVIADOS DE MINA

## 1.1 RESUMEN

La alta disponibilidad de los elementos potencialmente tóxicos (EPT) puede ser dañina. Por lo que es recomendable reducirla al formar asociaciones estables con componentes orgánicos e inorgánicos del suelo. La adición de materiales con fuerte afinidad por estos elementos es una opción viable. Se probaron varios materiales orgánicos y carbonatita (C) para reducir la disponibilidad de EPT. Se establecieron dos experimentos para evaluar su eficiencia en adsorción en fuentes de contaminación: uno con solución mono-elemento y el segundo con lixiviados de residuos de mina. La adsorción dependió de los materiales que se utilizaron, del elemento y la fuente de contaminación. Se observó que la ecuación de Freundlich simuló bien la adsorción de Cd en estiércol bovino (EB), estiércol de conejo (EC) y turba (TR); de Zn en testa de *Ricinus communis* (RC) y de *Jatropha curcas* (JC), TR, paja de avena (PA) y C; de Cu en RC y PA. Mientras, que la retención de Zn en EB, EC y vermicompost (VR); de Cu en TR; de As en RC, JC, EB, VR y C se ajustó eficientemente a la ecuación de Langmuir. En los lixiviados de mina, solo el VR y C adsorbieron Pb (entre 18.5% y 83.2%) y más de 90% Cd, Zn, Cu y As en la mayoría de sus tratamientos. Con las dosis de 2 y 4 g de las enmiendas, en promedio, se obtuvieron los más altos porcentajes de remoción de Cd, Zn Cu y As. Mientras con la menor dosis (1 g) los de Pb.

**Palabras clave:** Enmiendas orgánicas, adsorción, ecuación de Freundlich, ecuación de Langmuir.

## 1.2 INTRODUCCIÓN

La minería es el conjunto de procesos por los cuales se extraen minerales de la corteza terrestre para obtener un beneficio económico (SGM, 2017). Ésta produce residuos que contienen sulfuros metálicos como la pirita ( $\text{FeS}_2$ ), galena ( $\text{PbS}$ ), esfalerita ( $\text{ZnS}$ ), calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) y arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ) (Rambabu *et al.*, 2020) y otros dependiendo de los minerales extraídos. La continua exposición de estos residuos a las condiciones ambientales conduce a su oxidación y puede derivar en la generación de drenaje ácido; efluentes con valores de pH bajos y altas concentraciones de elementos potencialmente tóxicos (EPT) disueltos (Johnson *et al.*, 2000; Moncur *et al.*, 2004).

La contaminación por EPT se ha convertido en uno de los problemas ambientales más graves en la actualidad (Fu y Wang, 2011). La mayoría de estos elementos como el As, Cr, Cu, Pb, Cd, Hg, Zn, Mn y Ni son significativamente tóxicos para los seres humanos y los entornos ecológicos (Tchounwou *et al.*, 2012). En sistemas acuosos, como los efluentes de mina, es común observar su presencia, ello implica un riesgo de exposición a los mismos. Por lo que es de suma importancia contrarrestar su presencia y disponibilidad. Una opción es el tratamiento de estos efluentes mediante su adsorción en materiales orgánicos e inorgánicos (Akcil y Koldas, 2006).

Diversos estudios demuestran que la adsorción es una excelente manera para remover EPT de medios acuosos (Caviedes *et al.*, 2015; Ahmed, 2013). La adsorción ofrece ventajas significativas en comparación con otros procesos que se usan convencionalmente, como lo es el bajo costo, la disponibilidad, la facilidad de manejo y la eficiencia, especialmente desde el punto de vista económico y ambiental (Barakat, 2011; Fu y Wang, 2011). Por ello, la remediación con el empleo de residuos orgánicos e inorgánicos puede ser muy rentable y altamente eficiente.

Tanto los derivados de plantas como los desechos agrícolas se han utilizado ampliamente como biosorbentes para la remoción de EPT (Jain *et al.*, 2016), ya que presentan una amplia variedad de grupos funcionales que permiten una alta gama de posibilidades para la biosorción de iones metálicos (Nguyen *et al.*, 2013).

En esta investigación se evaluó la capacidad de materiales orgánicos y un material mineral para adsorber Pb, Cd, Zn, Cu y As mediante experimentos de equilibrio en soluciones y en lixiviados de mina. Así mismo, se simuló el proceso con las ecuaciones de Freundlich y Langmuir (monocapa).

### **1.2.1 Objetivo particular**

Evaluar el ajuste de las ecuaciones de Freundlich y Langmuir para simular la adsorción de EPT en las enmiendas.

Seleccionar enmiendas para remover EPT de lixiviados ácidos de mina.

### **1.2.2 Hipótesis particular**

La cantidad de lignina presente en las enmiendas orgánicas determina la efectividad para la adsorción de EPT.

La C adsorbe más Zn que las demás enmiendas en el lixiviado de mina.

## **1.3 MATERIALES Y MÉTODOS**

### **1.3.1 Caracterización de las enmiendas**

#### **1.3.1.1 Obtención y manejo**

En este experimento se utilizaron nueve enmiendas; ocho orgánicas y una inorgánica. Los estiércoles de ovino (EO), bovino (EB), conejo (EC) y vermicompost (VR) se consiguieron en las granjas del Colegio de Postgraduados campus Montecillo. La turba (TR) y la paja de avena (PA) se adquirieron en una empresa de insumos agrícolas. Mientras que las testas de semillas de *Ricinus communis* (RC) y de *Jatropha curcas* (JC) se recolectaron en sitios no contaminados cerca del área de estudio. El material

inorgánico fue carbonatita (C, roca molida constituida principalmente por calcita y fosfato de calcio), las enmiendas orgánicas se secaron durante una semana a la sombra. Se les retiró cualquier material ajeno a las mismas. Se molieron con un molino de acero hasta que su tamaño fue uniforme. Después, los materiales se tamizaron con una malla 2 (5 mm) y se almacenaron en bolsas de plástico.

### **1.3.1.2 Cuantificación de los porcentajes de pérdida de peso por incineración (LOI) y cenizas**

En crisoles de porcelana se pesó  $2 \pm 0.0001$  g de cada enmienda y se secaron a  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 24 horas (hasta peso constante). Se trasladaron a una mufla y se incineraron a  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 8 h. Los crisoles se pesaron nuevamente. Para conocer el peso de la enmienda después del calentamiento y la incineración se le restó el peso del crisol. El porcentaje de la fracción mineral (cenizas) y de pérdida de peso por incineración (LOI) se obtuvo mediante la siguiente fórmula:

$$LOI (\%) = \frac{\text{peso muestra seca} - \text{peso muestra incinerada}}{\text{peso muestra seca}} \times 100$$

$$\text{Cenizas} (\%) = 100 - LOI(\%)$$

### **1.3.1.3 Cuantificación total de EPT de las enmiendas**

A las enmiendas se les realizó una digestión ácida a través del método EPA 3050B. Se pesó una muestra de  $0.5 \pm 0.0001$  g de las enmiendas y se colocó en tubos de digestión. Se agregó cuidadosamente 1 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a cada tubo, se dejó reaccionar por 15 minutos y posteriormente se adicionó 5 mL de la mezcla ácida 4:1 de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -  $\text{HClO}_4$ .

Las muestras se dejaron reaccionar con la solución digestora por 24 horas a temperatura ambiente. Posterior a ello, se calentaron por 72 horas a  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta que el color de la muestra se tornara cristalino. El contenido de los tubos se vació en matraces de 50 mL y se aforaron con agua destilada. Las muestras se filtraron en papel Whatman no. 42 y se guardaron en frascos de plástico de 100 mL. Por último, se cuantificó la concentración

total de Pb, Cd, Zn, Cu, As, Fe, Mn, Ni y Co en un espectrofotómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer, modelo 3110.

La concentración total de EPT en las enmiendas se obtuvo con la siguiente fórmula:

$$\text{Concentración (mg kg}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Concentración mg L}^{-1} \times V}{m}$$

Donde:

V: volumen de aforo (L)

m: masa de la enmienda (kg)

#### **1.3.1.4 Análisis de grupos funcionales por espectroscopía infrarroja**

Con un espectrofotómetro de infrarrojo de transformadas de Fourier (FT-IR Frontier, Perkin Elmer) se obtuvo la información de los grupos funcionales que se encuentran estructuralmente en las enmiendas y que pueden participar en la adsorción de EPT. Para ello, las enmiendas se molieron finamente, se pesó 0.1 g de cada muestra y se les realizó un barrido de 4,000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **1.3.1.5 Determinación del porcentaje de los componentes de la pared celular en las enmiendas**

Se cuantificó el porcentaje de fibra de todas las enmiendas orgánicas en estudio por el método Van Soest (1963). Primero se determinó el porcentaje de la pared celular (celulosa, hemicelulosa y lignina) o fibra detergente neutro. Bolsas Ankom se secaron en la estufa a 105 °C por 24 horas. Después, las bolsas se colocaron en un desecador a temperatura ambiente, una hora para que se enfriaran y se pesaran. A cada bolsa se le añadió 0.5 g de enmienda seca. Las bolsas se sellaron y se introdujeron en un vaso Berzelius de 500 mL.

Al vaso Berzelius se añadieron 40 mL del detergente neutro para cubrir las muestras. El vaso se calentó en el digestor a 90 °C por una hora, las muestras se agitaron con una varilla de vidrio cada 15 minutos. Después, el detergente se desechó. Las bolsas se

enjuagaron con abundante agua destilada caliente y después con acetona grado reactivo por cinco minutos. Posteriormente, las muestras se secaron en la estufa a 105 °C por 24 horas. Se registró el peso de las bolsas (Figura 3). Los rendimientos de la fibra detergente neutro se expresaron como porcentaje de constituyentes de la pared celular (CPC) mediante la siguiente fórmula:

$$CPC (\%) = \frac{\text{Peso de bolsa final} - \text{Peso de bolsa}}{\text{Peso de la muestra} \times \text{Porcentaje de materia seca}} \times 100$$

Para la separación de hemicelulosa de la celulosa y lignina, se determinó la fibra detergente ácido. Las muestras secas del procedimiento anterior se colocaron en el vaso Berzelius con 40 mL del detergente ácido y se calentaron por 90 minutos con agitación constante. El exceso del detergente se eliminó con enjuagues con agua destilada caliente y uno posterior con acetona grado reactivo por cinco minutos. Las bolsas se dejaron secar a temperatura ambiente y después en la estufa a 105 °C. Se registró el peso de las muestras secas (Figura 3). Todos los análisis se hicieron por duplicado más un testigo.

Principio. El detergente ácido disuelve todo el contenido celular y además la hemicelulosa, por lo que el residuo insoluble lo forman paredes celulares sin hemicelulosa. En consecuencia, la diferencia entre los constituyentes de paredes celulares y la fibra detergente ácido es un estimador de la hemicelulosa. Las siguientes fórmulas permiten obtener dichos porcentajes:

$$FDA (\%) = \frac{\text{Peso de bolsa final} - \text{Peso de bolsa}}{\text{Peso de la muestra} \times \text{Porcentaje de materia seca}} \times 100$$

$$\text{Hemicelulosa} (\%) = 100 - FDA$$

La determinación de lignina detergente ácido se realizó para solubilizar a la celulosa de las enmiendas y obtener así el porcentaje de lignina más sílica o ceniza. Después de pesar las bolsas en el procedimiento anterior (FDA), se colocaron en un vaso de precipitado de 2 L y se cubrieron con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 72% a 20 °C durante tres horas, con

agitación cada 15 minutos. Después, el ácido se eliminó y las bolsas se enjuagaron con abundante agua destilada caliente. Para asegurar la completa eliminación del ácido, las muestras se sumergieron en acetona por cinco minutos y se dejaron secar a temperatura ambiente. Como en las determinaciones anteriores, las bolsas se secaron a 105 °C por 24 y por último se registró su peso.



Figura 3. Determinación de hemicelulosa, celulosa y lignina en las enmiendas.

Las muestras secas se introdujeron en crisoles pre-pesados y se calcinaron en la mufla a 500-550 °C por 12 horas. Se dejaron enfriar los crisoles a temperatura ambiente y después se pesaron. Para calcular el porcentaje de lignina detergente ácido (LDA) y ceniza se utilizó la siguiente fórmula:

$$LDA + ceniza (\%) = \frac{\text{Peso de bolsa final} - \text{Peso de bolsa}}{\text{Peso de la muestra} \times \text{Porcentaje de materia seca}} \times 100$$

$$Celulosa (\%) = 100 - (LDA + ceniza)$$

$$LDA = 100 - \frac{\text{Peso material volátil}}{\text{Peso de la muestra seca} \times \text{Porcentaje de materia seca}}$$

### 1.3.2 Experimento en equilibrio entre soluciones monoelemento y enmiendas

La capacidad de adsorción de EPT de las nueve enmiendas se evaluó en equilibrio con soluciones monoelemento en concentraciones crecientes.

### **1.3.2.1. Preparación de las soluciones concentradas**

Se prepararon soluciones de 1,000 mg L<sup>-1</sup> de Pb, Zn, Cu y As, y de 250 mg L<sup>-1</sup> de Cd a partir de las siguientes sales: Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ZnSO<sub>4</sub> 5H<sub>2</sub>O, CuSO<sub>4</sub>, NaAsO<sub>2</sub> y CdSO<sub>4</sub> 8H<sub>2</sub>O, respectivamente. De estas soluciones, se elaboraron diluciones 50, 100 y 250 mg L<sup>-1</sup> de Pb, Zn, Cu y As. En el caso de Cd, las soluciones preparadas fueron de 10, 25, 50 y 100 mg L<sup>-1</sup>. Se elaboró también una solución electrolítica de CaCl<sub>2</sub> 0.1 M.

### **1.3.2.2. Determinación de isotermas de adsorción**

Experimentos de equilibrio se hicieron en reactores de 50 mL. Se adicionó 1 ± 0.0001 g de enmienda, 2 mL de la solución electrolítica y 18 mL del elemento correspondiente. Además, se incluyó un tratamiento testigo: con la solución electrolítica (0.01 M) como referencia, para mantener la fuerza iónica constante. Los reactores se mantuvieron en equilibrio en un agitador oscilatorio a 120 oscilaciones por minuto (opm) durante 2 horas. Al terminar la agitación, los tubos se centrifugaron a 1,500 rpm durante 10 minutos. El sobrenadante se filtró en papel Whatman no. 42 y se almacenó en frascos de plástico de 100 mL. El sedimento se resguardó para su posterior análisis.

### **1.3.2.3. Diseño experimental**

Este experimento consistió en un diseño factorial completo al azar (DCA) con dos factores: la enmienda (RC, JC, EO, EB, EC, TR, VR, PA y C) y la dosis de la solución con concentración conocida (0, 45, 90, 225 y 900 mg L<sup>-1</sup> de Pb, Zn, Cu y As, y 0, 9, 22.5, 45, 90 y 225 mg L<sup>-1</sup> de Cd). A cada tratamiento se le realizó análisis por triplicado. En total se obtuvieron 135 unidades experimentales.

### **1.3.2.4. Cuantificación de EPT**

A las muestras se les cuantificó la concentración total de Pb, Cd, Zn, Cu y As a través de espectrofotometría de absorción atómica (Perkin Elmer, modelo 3110). Se realizaron diluciones a las muestras que lo requirieron. Se usaron estándares certificados (Puris) para la preparación de las curvas de calibración del equipo. La calibración se verificó, periódicamente durante la lectura.



### 1.3.2.5. Determinación de la capacidad de adsorción de la enmienda

Mediante la siguiente fórmula se obtuvo la capacidad adsorbente de la enmienda para cada elemento que se estudió:

$$\text{Adsorción (mg kg}^{-1}\text{)} = \frac{(C1 - C2) * V}{m}$$

Donde:

*C1*: concentración del adsorativo antes del equilibrio (mg L<sup>-1</sup>)

*C2*: concentración del adsorativo después del equilibrio (mg L<sup>-1</sup>)

*V*: volumen de la solución (L)

*m*: masa del adsorbente (kg)

Así mismo, la fórmula con la que se calculó el porcentaje de adsorción de la enmienda con respecto a la cantidad máxima de EPT que pudo adsorber fue:

$$\text{Adsorción (\%)} = \frac{\text{Adsorción (mg kg}^{-1}\text{)}}{\text{Adsorción máxima (mg kg}^{-1}\text{)}} \times 100$$

El Cuadro 2 muestra la adsorción máxima para cada dosis de los elementos que se probaron.

### 1.3.2.6. Isotermas de adsorción

Se probaron diversas ecuaciones para describir el comportamiento de la adsorción de los datos experimentales en las enmiendas. Las ecuaciones que se probaron fueron: ecuación de Freundlich: superficie heterogénea (multicapa), Langmuir: superficie homogénea (monocapa) o lineal.

Cuadro 2. Adsorción máxima teórica para cada elemento en caso de que todo el soluto fuera removido de la solución.

Pb, Zn, Cu y As		Cd	
mg L <sup>-1</sup>	Adsorción máxima (mg kg <sup>-1</sup> )	mg L <sup>-1</sup>	Adsorción máxima (mg kg <sup>-1</sup> )
0	0	0	0
45	900	9	180
90	1,800	22.5	450
225	4,500	45	900
450	9,000	90	1,800
900	18,000	225	4,500

El modelo de Langmuir está representando por las ecuaciones:

General

$$q_e = Q_m \cdot \frac{C_e b}{1 + b C_e}$$

Linealizada

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b Q_m} + \frac{1}{Q_m} C_e$$

Donde:

$q_e$ : cantidad adsorbida en equilibrio (mg kg<sup>-1</sup>)

$C_e$ : concentración del adsorbato en equilibrio (mg L<sup>-1</sup>)

$b$ : constante de afinidad de adsorción (L mg<sup>-1</sup>)

$Q_m$ : constante referida a la cantidad máxima de sorción del adsorbente (mg kg<sup>-1</sup>)

Las características esenciales de la isoterma de Langmuir pueden expresarse en términos de un factor de separación constante adimensional  $R_L$  que determina si el proceso de adsorción es favorable o no y está dado por la ecuación siguiente:

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_i}$$

De esta ecuación,  $C_i$  es la concentración inicial de adsorbato (mg L<sup>-1</sup>), y  $b$  (L mg<sup>-1</sup>) es la constante de afinidad de adsorción de Langmuir. El factor de separación se considera un parámetro más confiable para el sistema de adsorción basado en cuatro escenarios: (1)

adsorción favorable cuando  $0 < R_L < 1$ ; (2) adsorción desfavorable cuando  $R_L > 1$ ; (3) adsorción lineal cuando  $R_L = 1$ ; y (4) adsorción irreversible cuando  $R_L = 0$  (Ojeme *et al.*, 2019).

El modelo de Freundlich se representa con las siguientes fórmulas:

General	Linealizada
$q_e = K_f C_e^{1/n}$	$\log q_e = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e$

Donde:

$q_e$ : cantidad adsorbida en equilibrio ( $\text{mg kg}^{-1}$ )

$C_e$ : concentración del adsorbtivo en equilibrio ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$K_f$ : constante de equilibrio de Freundlich (cuanto mayor es su valor, mayor es la capacidad de adsorción).

$n$ : constante referida a la afinidad de adsorción entre adsorbente y adsorbato (la cual está restringida a valores mayores que la unidad). Un intervalo de  $n$  entre 2 y 10 representa una buena intensidad de adsorción (Masel, 1996). Por consecuencia el valor de  $1/n$  menor a 1 indica que la adsorción depende de la concentración del soluto en equilibrio (Mohammad *et al.*, 2010).

Para la adsorción de cada elemento y enmienda se cuantificó el coeficiente de determinación ( $R^2$ ) y análisis por el método de mínimos cuadrados. Esto con la finalidad de corroborar un certero ajuste al modelo.

### 1.3.3 Experimento de equilibrio entre lixiviado de mina y enmiendas

La adsorción de los EPT de los lixiviados puede ser muy diferente a los experimentos con soluciones simples. Debido a que además de depender de la temperatura, pH y de otros factores, la adsorción en sistemas multicomponentes depende también de la concentración y naturaleza de los otros adsorbatos presentes. Por lo que es necesario

aproximarse a la realidad. Para esto, fue necesario realizar las curvas de adsorción con lixiviados obtenidos de los residuos de minas después de las lluvias torrenciales.

### **1.3.3.1 Obtención del lixiviado**

Los lixiviados de residuos de mina se obtuvieron en Zimapán, Hidalgo en la parte baja de las presas de jales de los residuos de las minas Preisser (latitud 459867 N y longitud 2291845 W, 1684 msnm) y Pal (459678 N y 2291869 W, 17055 msnm), en agosto y septiembre (periodo lluvioso).



Figura 4. Lixiviados de mina en el sitio de estudio (Foto RCG).

Para lo cual se establecieron trampas con polígonos de madera cubierta con plástico y garrafones de 10 L de capacidad como colectores. Después de cada lluvia, se recolectó el lixiviado que escurrió de la presa de residuos y se conservó en refrigeración hasta llegar al laboratorio (Figura 4).

### **1.3.3.2 Caracterización del lixiviado**

El lixiviado se filtró en papel de poro fino (de 15  $\mu\text{m}$ ), para remover la arena y partículas grandes. Después se filtró 0.5 L de lixiviado de mina a través de papel Whatman no. 42 (8  $\mu\text{m}$ ) y se colectó en un recipiente de plástico. A tres alícuotas de lixiviado se les determinaron sus propiedades químicas como pH y concentración total de Pb, Cd, Zn, Cu, As, Fe, Mn, Ni y Co con un espectrofotómetro de absorción atómica (Perkin Elmer, modelo 3110).

### **1.3.3.3 Experimento de equilibrio**

La reacción de equilibrio entre las enmiendas y el lixiviado se llevó a cabo en reactores de polipropileno de 50 mL, en los que se adicionó una de las tres dosis (1, 2 y 4 g) de las enmiendas EO, EB, EC, VR y C. Luego, se añadió 20 mL del lixiviado para después llevarlas a agitación durante 2 horas a 120 opm.

La solución se separó del sedimento por medio de centrifugación a 1,500 rpm por 10 minutos. El sobrenadante se filtró a través de papel Whatman no. 42. Se agregó 10  $\mu$ L de HCl y se almacenó en frascos de plástico de 100 mL. De igual manera, el sedimento se secó en la estufa a 80 °C por 24 horas para analizarlo posteriormente por espectrometría FLAA.

### **1.3.3.4 Diseño experimental**

El diseño experimental fue factorial completamente al azar (DCA) con dos factores: el adsorbente (EO, EB, EC, VR y C) y la dosis de enmienda (1, 2 y 4 g). Constó de 16 tratamientos con tres repeticiones cada uno. En total se prepararon 48 unidades experimentales.

### **1.3.3.5 Cuantificación de EPT**

Al sobrenadante se le determinó la concentración soluble de Pb, Cd, Zn, Cu y As a través de espectrofotometría en flama (FLAA). Se realizaron diluciones a las muestras que lo requirieron. La capacidad adsorbente y porcentaje de adsorción se calculó de la forma descrita anteriormente.

## **1.3.4 Análisis estadístico**

Los datos se analizaron con el paquete estadístico R versión 3.6.0. Se les determinó la media estadística, desviación estándar y coeficiente de variación. A través de la prueba de Shapiro-Wilks ( $\alpha=0.05$ ) y la prueba Bartlett ( $\alpha=0.05$ ) se corroboró que las variables presentaran distribución normal y homogeneidad de varianzas, respectivamente.

Los valores de aquellas variables que no cumplieran con estos supuestos se transformaron o se agruparon en intervalos (prueba no paramétrica). Se realizó el análisis de varianza (ANDEVA) con valor de significancia ( $\alpha = 0.05$ ), comparación de medias por el procedimiento de Tukey ( $\alpha = 0.05$ ) y análisis de correlación lineal Pearson o Spearman ( $\alpha = 0.05$ ) entre variables de respuesta con distribución normal y no normal, respectivamente.

## 1.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 1.4.1 Porcentaje de la fracción mineral en las enmiendas

El porcentaje de pérdida de peso por incineración (LOI) varió de 27.4% a 92.4% (Figura 5). Las enmiendas que presentaron mayor LOI fueron PA, las JC, RC, y TR con 92.3%, 92.4%, 91.5% y 89.7%, respectivamente ( $p < 0.05$ ). En contraste, la C fue la enmienda con menor LOI (1.5%), debido a que está mayormente compuesta de minerales con poca materia orgánica y agua de solvatación (Figura 5).

El contenido de cenizas en RC y JC fluctuó entre 2% y 4% similar a lo reportado por Vasco-Leal *et al.* (2017), y Cornejo y Estrada (2012) con valores de 4.5%, en promedio. En JC la fracción mineral fue de 3.9% (Brossard-González *et al.*, 2010) y 6.1% (Ouwens *et al.*, 2007). Porcentajes que coinciden con los que observaron González-Méndez *et al.* (2017) en semillas colectadas en Cunduacán y Huimanguillo, Tabasco (3.6% a 5%). En contraste, Mohammad (2010) informó que 3.8% del peso seco de la testa correspondía a las cenizas. Estos valores son menores a los que se observaron en las determinaciones de este ensayo.

Para EO, Tortosa *et al.* (2011) mostraron que el valor porcentual de la pérdida de peso por incineración fue de 45.6%. Stronguiló y Chacón (2015) reportaron 69.8%, mientras que Fernández (2014) en su estudio de caracterización de residuos orgánicos detectó en promedio 85.7%. Charlón *et al.* (2010) cuantificaron en el estiércol bovino lechero porcentajes de LOI de 85.2%, mientras que Jiménez *et al.* (2004) valores promedio de 47.8%. Entre ambos porcentajes se encuentra el que se reporta en esta investigación (73.5%). Del Pino *et al.* (2008) obtuvieron resultados similares con 76.2% de LOI. Barrós

*et al.* (2018) reportaron 16.6% de materia orgánica como LOI en estiércoles de conejo provenientes de granjas en Aragón, España.

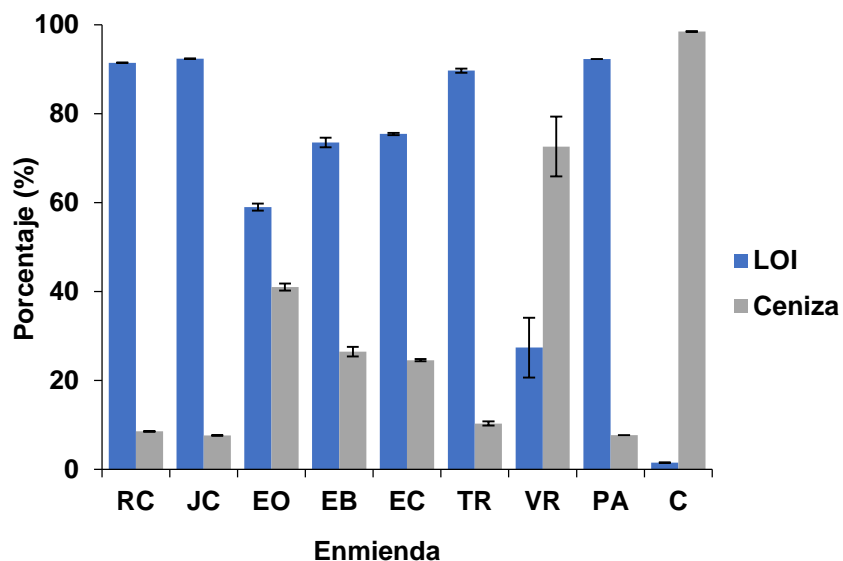


Figura 5. Porcentajes de pérdida de peso por incineración (LOI) y de cenizas de las enmiendas utilizadas en esta investigación. Se muestran promedios y desviación estándar, n= 3. RC= testa de ricino, JC= testa de jatropha, EO= estiércol ovino, EB= estiércol bovino, EC= estiércol de conejo, TR= turba, VR= vermicompost, PA= paja de avena y C= carbonatita.

El contenido de cenizas en TR fue mayor 4.5 y 1.3 veces al que hallaron Lee *et al.* (2015) y Koivula *et al.* (2009) de 2.3% y 8.1%, respectivamente en sus estudios de esta enmienda e inmovilización de contaminantes. En VR obtenido a partir de estiércol bovino y residuos de cocina, Castillo *et al.* (2000) observaron porcentajes de LOI entre 23% y 30%. Mientras que Pereira y Arruda (2003) reportaron valores entre 41.1% y 68.8% de ceniza. Jordão *et al.* (2009) mencionaron que el contenido de cenizas en VR fue de 57.9%.

Los valores anteriores fueron semejantes a los que se determinaron en este experimento. Según López *et al.* (2001) el LOI en PA representó 91.3% del total del peso seco. Valores similares a los que se observaron en esta caracterización. Según la empresa Boreal Agrominerals Inc. la carbonatita es un mineral extraído de la región de Ontario, Canadá. Es un material raro, pues es roca ígnea porosa con alta proporción de calcio y fosfato de calcio, contienen algunas tierras raras, pero no contiene metales pesados.

## 1.4.2 Grupos funcionales en las enmiendas

En las enmiendas se observó vibración similar en la región de ésteres ( $2,000\text{ cm}^{-1}$ ), alquenos, aminas y aromáticos ( $1,660\text{ cm}^{-1}$ ), aromáticos ( $1,490\text{ cm}^{-1}$ ), aminas ( $1,426\text{ cm}^{-1}$ ), anhídridos normales ( $1,299\text{ cm}^{-1}$ ), enlaces covalentes de  $\text{CH}_2\text{-O-P-O}$  ( $1000\text{ cm}^{-1}$ ) y la huella digital ( $1,000 - 600\text{ cm}^{-1}$ ; Figura 6 y 7). El grupo carboxilo ionizado también vibra en de  $1,650$  a  $1,550\text{ cm}^{-1}$ .

En el estudio de obtención y caracterización fisicoquímica y funcional de las fibras dietéticas del níspero común (*Mespilus germanica*), Arroyo *et al.* (2008) determinaron por espectro IR los grupos funcionales presentes en la hemicelulosa, celulosa y lignina. Reportaron que en estos tres compuestos celulares se encuentran los mismos grupos funcionales (alcoholes, ácidos carboxílicos, alcanos y éteres). La lignina, debido a su composición, presentó también grupos aromáticos.

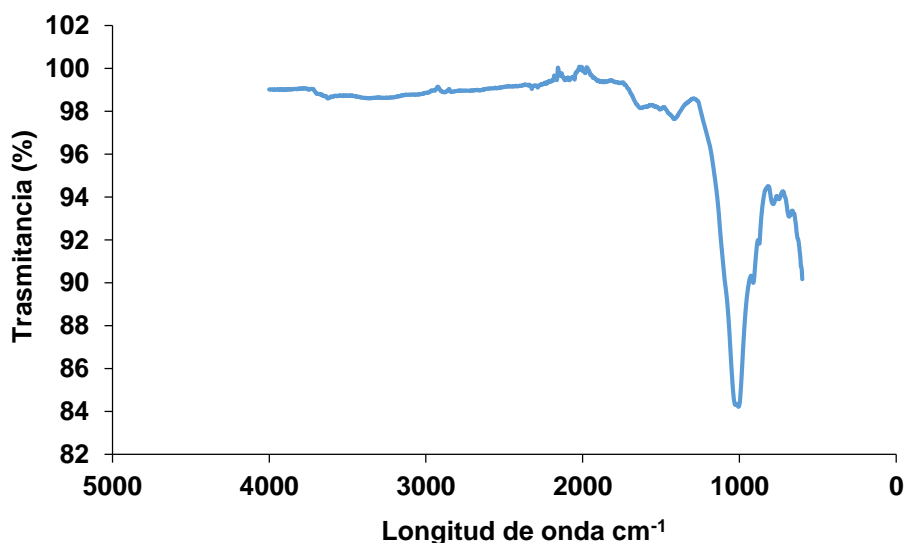


Figura 6. Espectro de IRFT de vermicompost.

Requejo (2011) mencionó que la lignina posee mayor variedad de grupos funcionales en comparación con la celulosa y hemicelulosa, los cuales proporcionan centros activos para interacciones químicas y biológicas. Entre los que destacan: hidroxilos fenólicos, hidroxilos alifáticos, metoxilos, carbonilos, carboxilos y sulfonatos. De acuerdo con lo anterior, se esperaba que el VR fuera más eficiente en la adsorción de EPT en solución.



En la caracterización de desechos orgánicos para la evaluación de madurez de VR, Bhat *et al.* (2017) encontraron diversos grupos funcionales como: fenoles, amidas primarias, secundarias y terciarias, metilenos alifáticos de lípidos y grasas, tioles, aldehídos, cetonas, ésteres, alquenos y carboxilatos.

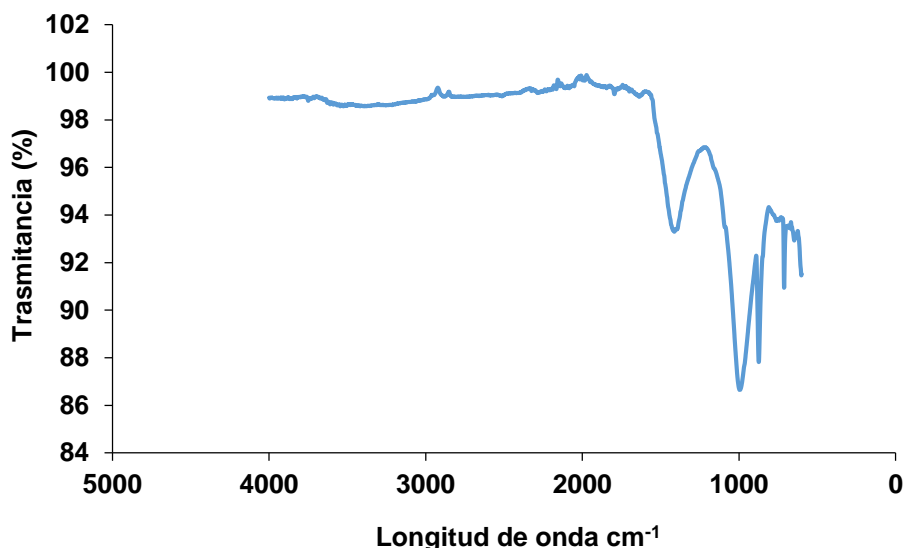


Figura 7. Espectro de IRTF de la carbonatita.

García-Reyes *et al.* (2009) mencionaron que los grupos funcionales de la PA, lavada previamente con agua desionizada, fueron principalmente hidroxilo, amina, fosforilo, amida e imidazol. En muestras tratadas con HCl 0.01 N, se observaron además grupos carboxilos. El grupo carboxilo se puede relacionar con la presencia de pectinas y hemicelulosas, mientras que el hidroxilo con todos los componentes de la pared celular.

El espectro de la carbonatita (Figura 7) muestra la vibración de los grupos carbonato iónico (a 1,408 y 872  $\text{cm}^{-1}$ ) y del grupo O-P-O (985  $\text{cm}^{-1}$ ), también se observan picos de uniones C-H (703  $\text{cm}^{-1}$ ), tal vez debido a las impurezas presentes.

### 1.4.3 Componentes de la pared celular en las enmiendas

El contenido celular soluble en las enmiendas varió de 19.4% en TR hasta 72.3% en JC (Cuadro 3). El intervalo del porcentaje de pared celular (FDN) en las enmiendas fluctuó de 27.7% a 80.6%. TR tuvo el valor mayor de FDN, mientras que JC el menor ( $p < 0.05$ ).

En este sentido, la TR, al tener el porcentaje más alto de FDN ofrecería mayores ventajas para adsorber EPT en comparación con los demás materiales por la presencia de una mayor cantidad grupos funcionales (Garcia-Reyes *et al.*, 2009). Por su contenido celular soluble se pueden ordenar como sigue: JC>RC>VR>EC>EO>EB>PA>TR.

El porcentaje de FDN en RC contrasta con los reportados por Vasco-Leal *et al.* (2017) quienes observaron valores de 14% a 21.5% y con 67% que encontró Gomes (2007). Hay una notable diferencia entre el porcentaje de FDN en JC con el que hallaron Ouwens *et al.* (2007) y Abou-Arab y Abu-Salem (2010) de 85.8% y 83.5%, respectivamente.

Al-Rub *et al.* (2002) al caracterizar químicamente EO para adsorber Ni en solución, determinaron que estaba constituido por 36.2% de fibra. El contenido de FDN en PA (56%) fue menor a lo que obtuvieron López *et al.* (2001) y Velázquez-Morales *et al.* (2018) de 78.5% y 72.3%, respectivamente. Lo opuesto se observó en TR, ya que el porcentaje de FDN fue 4.2 veces mayor al que obtuvieron Gómez *et al.* (2013) con 19.2%. El contenido de pared celular en VR fue 3.1 superior al promedio (14.5%) que cuantificaron Valencia *et al.* (2014) en lombricompost proveniente de estiércoles de bovino, conejo y porcino.

Cuadro 3. Contenido celular soluble y pared celular (porcentaje) en las enmiendas en estudio.

Enmienda	Contenido celular soluble (%)	Pared celular o FDN (%)
RC	59.3 ± 0.0 abc	40.7 ± 0.0 cde
JC	72.3 ± 1.9 a	27.7 ± 1.9 e
EO	50.1 ± 0.7 c	49.9 ± 0.7 c
EB	46.7 ± 0.2 c	53.3 ± 0.2 c
EC	51.9 ± 0.5 bc	48.1 ± 0.5 cd
TR	19.4 ± 7.3 e	80.6 ± 7.3 a
VR	54.2 ± 4.3 bc	45.8 ± 4.3 cd
PA	44.0 ± 0.8 cd	56.0 ± 0.8 bc

Letras iguales indican medias estadísticamente iguales al comparar enmiendas en cada una de las variables (Tukey,  $\alpha=0.05$ ). Se muestran promedios y desviación estándar, n=2. RC= testa de ricino, JC= testa de jatropha, EO= estiércol ovino, EB= estiércol bovino, EC= estiércol de conejo, TR= turba, VR= vermicompost, PA= paja de avena y C= carbonatita.

El Cuadro 4 resume el contenido de hemicelulosa, celulosa y lignina en las enmiendas bajo estudio. Del total del contenido de la pared celular, las enmiendas que presentaron los porcentajes más altos de hemicelulosa fueron EB, PA y EC con más de 40% ( $p < 0.05$ ). El valor más bajo fue el de TR con 16.5% ( $p < 0.05$ ). RC, PA, JC y TR tuvieron los mayores porcentajes de celulosa en comparación con las demás enmiendas (46% a 54%;  $p < 0.05$ ). En contraste, VR fue el material con el menor porcentaje de celulosa con 13.2% ( $p < 0.05$ ).

VR tuvo el mayor valor porcentual de lignina con 67.6% ( $p < 0.05$ ). PA fue la que menos lignina posee con base en peso seco ( $p < 0.05$ ). Los porcentajes de lignina que mostraron RC, JC y EC fueron similares ( $p > 0.05$ ; Cuadro 4). Se observó una relación inversamente proporcional ( $r = -0.80$ ,  $\alpha = 0.05$ ) entre el contenido de hemicelulosa y lignina de las enmiendas. Los valores porcentuales de celulosa y lignina en RC (53.5% y 17.3%) y JC (49.2% y 17.5%) no fueron similares a los que reportó Díaz (2019) que fluctúan entre 22.4% y 36.8% en celulosa y entre 51.9% y 66.4% en lignina. En el EO se presentaron valores de celulosa, hemicelulosa y lignina (38.7%, 29.1% y 32.2%) superiores a los que cuantificaron Tortosa *et al.* (2011) que fueron de 11.4%, 11% y 21.1%, respectivamente.

Cuadro 4. Contenido de hemicelulosa, celulosa y lignina (porcentaje) en las enmiendas en estudio.

Enmienda	Hemicelulosa (%)	Celulosa (%)	Lignina (%)
RC	29.2 ± 0.8 efg	53.5 ± 0.3 a	17.3 ± 0.5 c
JC	33.4 ± 3.3 cdef	49.2 ± 3.1 ab	17.5 ± 0.2 c
EO	38.7 ± 1.1 bcde	29.1 ± 0.2 e	32.2 ± 1.3 b
EB	49.9 ± 1.6 a	36.3 ± 0.9 de	13.8 ± 0.7 cd
EC	40.3 ± 0.5 abc	40.3 ± 0.8 bcd	19.3 ± 1.3 c
TR	16.5 ± 2.2 h	46.3 ± 0.5 abc	37.2 ± 2.7 b
VR	19.2 ± 0.1 gh	13.2 ± 1.2 f	67.6 ± 1.2 a
PA	44.0 ± 1.1 ab	49.7 ± 1.0 ab	6.3 ± 0.0 d

Letras iguales indican medias estadísticamente similares al comparar todas las enmiendas por cada variable (Tukey,  $\alpha = 0.05$ ). Se muestran promedios y desviación estándar,  $n = 2$ . RC= testa de ricino, JC= testa de jatropha, EO= estiércol ovino, EB= estiércol bovino, EC= estiércol de conejo, TR= turba, VR= vermicompost, PA= paja de avena y C= carbonatita.

Los resultados en PA contrastaron con los que López *et al.* (2001) determinaron, cuyos valores fueron de 26.2%, 40.5% y 8.7% de hemicelulosa, celulosa y lignina, respectivamente. Debido a que en este estudio los porcentajes de hemicelulosa y celulosa fueron mayores (44% y 49.7%), mientras que el de lignina fue menor (6.3%). Valencia *et al.* (2014) observaron que el porcentaje de lignina en VR fluctuó entre 7.7% y 12.3%. Estos valores fueron considerablemente menores a los que se obtuvieron en esta caracterización (67.6%).

#### **1.4.4 Concentración total de EPT de las enmiendas**

En el Cuadro 6 se muestran la concentración total de nueve EPT que se analizaron en las enmiendas. Los valores totales de Pb, Cd y As fueron estadísticamente similares ( $p > 0.05$ ). La concentración total de Pb en los materiales fluctuó de 69 a 118 mg kg<sup>-1</sup>; la de Cd de 3 a 13 mg kg<sup>-1</sup> y la de As de 0 a 25 mg kg<sup>-1</sup>. Cabe mencionar que solo en las muestras de RC y VR se detectó As. Es posible que el contenido de fosfato interfiera con falsos positivos en esta determinación por la similitud entre los aniones AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> y PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>.

El EC fue la enmienda que tuvo el mayor contenido de Zn ( $p < 0.05$ ). Mientras que la RC, JC, TR, PA y C presentaron concentraciones similares ( $p > 0.05$ ). La concentración total de Cu en las enmiendas fluctuó entre 3 y 41 mg kg<sup>-1</sup>. EB y VR fueron en los que se cuantificaron los mayores valores de este elemento ( $p < 0.05$ ), mientras que en TR y PA los menores ( $p < 0.05$ ; Cuadro 6).

De todas las enmiendas, C y VR fueron la que tuvieron mayor concentración total de Fe ( $p < 0.05$ ). Este elemento fue el que, en promedio, se presentó en más cantidad en las enmiendas. De la misma manera que en el Fe, en C se observó la mayor concentración total de Mn ( $p < 0.05$ ). En contraste, RC, JC, EB, TR y PA mostraron los valores más bajos ( $p < 0.05$ ; Cuadro 6).

La concentración total de Ni en las nueve enmiendas osciló entre 1 y 23 mg kg<sup>-1</sup>, lo cual no se esperaba, ya que la concentración de este elemento en el ambiente es usualmente menor. EO, EB, TR, VR y C contrastaron con las demás enmiendas al tener mayor

cantidad de Ni ( $p < 0.05$ ). La mayor concentración de Co se observó en C ( $p < 0.05$ ). RC y JC no tuvieron valor alguno en el análisis.

González-Chávez *et al.* (2014) en RC observaron concentraciones totales de Pb: 6.2 mg kg<sup>-1</sup>, Cd: 3.8 mg kg<sup>-1</sup>, Zn: 13.8 mg kg<sup>-1</sup>, Cu: 6.2 mg kg<sup>-1</sup>, Mn: 17.9 mg kg<sup>-1</sup> y Ni: 4.8 mg kg<sup>-1</sup> de plantas desarrolladas en sitios no contaminados con EPT. A excepción de Cd y Ni, todos los valores que se cuantificaron en la presente investigación fueron superiores a estos.

Kratzeisen y Müller (2013) observaron en JC valores totales de Fe: 16,000 mg kg<sup>-1</sup>, Mn: 2,000 mg kg<sup>-1</sup> y Zn: 1,000 mg kg<sup>-1</sup>. Hallaron también concentraciones inferiores a 1,000 mg kg<sup>-1</sup> Ni y Co. Mientras que Mohammad *et al.* (2013) reportaron concentraciones de Fe: 14,000 mg kg<sup>-1</sup>, Cu: 3,300 mg kg<sup>-1</sup>, Zn: 2,600 mg kg<sup>-1</sup> y Ni: 1,000 mg kg<sup>-1</sup>.

Carrillo-González *et al.* (2017) reportaron concentraciones totales de Pb: 28 mg kg<sup>-1</sup>, Cd: 5 mg kg<sup>-1</sup>, Zn: 94 mg kg<sup>-1</sup>, Cu: 8 mg kg<sup>-1</sup>, Fe: 965 mg kg<sup>-1</sup>, Mn: 138 mg kg<sup>-1</sup> y Ni: 22 mg kg<sup>-1</sup> en EO. En el mismo material, Al-Rub *et al.* (2002) observaron Fe, Zn, Mn y Cu en concentraciones inferiores a 1 mg kg<sup>-1</sup> y nula presencia de Pb, Cd y Ni. Concentraciones considerablemente menores a las que se observaron en este ensayo.

Resultados que coinciden con los de Moreno-Caselles *et al.* (2002) en sus análisis de valores nutrimentales de desechos animales, ya que observaron en EB concentraciones totales de Pb: 6.4 mg kg<sup>-1</sup>, Cd: 0.7 mg kg<sup>-1</sup>, Zn: 79 mg kg<sup>-1</sup>, Cu: 20 mg kg<sup>-1</sup>, Fe: 3,527 mg kg<sup>-1</sup>, Mn: 111 mg kg<sup>-1</sup> y Ni: 6.9 mg kg<sup>-1</sup>; en EO Pb: 6.5 mg kg<sup>-1</sup>, Cd: 0.5 mg kg<sup>-1</sup>, Zn: 159 mg kg<sup>-1</sup>, Cu: 21 mg kg<sup>-1</sup>, Fe: 3,786 mg kg<sup>-1</sup>, Mn: 137 mg kg<sup>-1</sup> y Ni: 0.8 mg kg<sup>-1</sup> y en EC Pb: 3.4 mg kg<sup>-1</sup>, Cd: 0.6 mg kg<sup>-1</sup>, Zn: 453 mg kg<sup>-1</sup>, Cu: 61 mg kg<sup>-1</sup>, Fe: 2,623 mg kg<sup>-1</sup>, Mn: 225 mg kg<sup>-1</sup> y Ni: 2.6 mg kg<sup>-1</sup>. Las concentraciones totales de Fe en estos tres estiércoles y los de Zn y Cu en EC, fueron mayores a los que se determinaron en esta investigación. Para el caso de los elementos esenciales esto puede ser resultado de la fortificación durante la crianza de los animales.

En cambio, a excepción de As, las concentraciones que reportaron Nicholson *et al.* (1999) en EB (Pb: 3.6 mg kg<sup>-1</sup>, Cd: 0.4 mg kg<sup>-1</sup>, Zn: 153 mg kg<sup>-1</sup>, Cu: 37.5 mg kg<sup>-1</sup>, As: 1.6 mg kg<sup>-1</sup> y Ni: 3.7 mg kg<sup>-1</sup>) son inferiores a las de este ensayo.

En la caracterización de EB para disminuir la disponibilidad de EPT en suelos calcáreos, Clemente *et al.* (2007) reportaron valores totales de Fe: 121,000 mg kg<sup>-1</sup>, Mn: 5,340 mg kg<sup>-1</sup>, Pb: 3,235 mg kg<sup>-1</sup>, Cu: 39 mg kg<sup>-1</sup>, Cd: 3 mg kg<sup>-1</sup> y Zn: 2,706 mg kg<sup>-1</sup>. Las concentraciones de Fe, Mn y Pb fueron muy superiores en comparación con los valores de este ensayo, mientras que los de Cu y Cd fueron similares. Duarte *et al.* (2011) hallaron Pb: 22.6 mg kg<sup>-1</sup>, Cd: 3.4 mg kg<sup>-1</sup>, Zn: 196.1 mg kg<sup>-1</sup>, Fe: 9,060 mg kg<sup>-1</sup>, Mn: 644.1 mg kg<sup>-1</sup>, Ni: 19.8 mg kg<sup>-1</sup> y Co: 5.5 mg kg<sup>-1</sup>. Solo las concentraciones de Pb y Zn fueron menores a las que se cuantificaron en la muestra de esta investigación.

En VR, Carrillo-González *et al.* (2017), cuantificaron Pb: 33 mg kg<sup>-1</sup>, Cd: 2 mg kg<sup>-1</sup>, Zn: 72 mg kg<sup>-1</sup>, Cu: 36 mg kg<sup>-1</sup>, Fe: 935 mg kg<sup>-1</sup>, Mn: 197 mg kg<sup>-1</sup> y Ni: 20 mg kg<sup>-1</sup> totales. El As se detectó debajo de 1 µg kg<sup>-1</sup>. Dichos valores, excepto Ni, son menores a los de este estudio. En otro análisis, Carrillo-González *et al.* (2014), observaron en VR producido a partir de desechos de jardín, cocinas y estiércol caballar concentraciones totales de Pb: 1.2 mg kg<sup>-1</sup>, Cd: 0.5 mg kg<sup>-1</sup>, Zn: 130 mg kg<sup>-1</sup> y Cu: 23 mg kg<sup>-1</sup>. En un estudio similar, Jordão *et al.* (2009) reportaron valores de Pb: 2.6 mg kg<sup>-1</sup>, Cd: 1.7 mg kg<sup>-1</sup>, Zn: 108 mg kg<sup>-1</sup>, Cu: 31 mg kg<sup>-1</sup>, Fe: 20,100 mg kg<sup>-1</sup> y Ni: 21.7 mg kg<sup>-1</sup>. Estos dos últimos EPT fueron mayores a los obtenidos en esta caracterización.

Kalmykova *et al.* (2008) reportaron valores totales de Pb: 11.4 mg kg<sup>-1</sup>, Cd: 0.4 mg kg<sup>-1</sup>, Zn: 59.3 mg kg<sup>-1</sup>, Cu: 23 mg kg<sup>-1</sup>, Fe: 14.3 mg kg<sup>-1</sup> y Ni: 4 mg kg<sup>-1</sup>. Lo mismo sucedió al compararlos con las concentraciones Koivula *et al.* (2009) cuantificaron de Pb: 6 mg kg<sup>-1</sup>, Cd: 0.3 mg kg<sup>-1</sup>, Zn: 11 mg kg<sup>-1</sup>, Cu: 10 mg kg<sup>-1</sup>, As: 6 mg kg<sup>-1</sup>, Fe: 6,460 mg kg<sup>-1</sup>, Mn: 180 mg kg<sup>-1</sup>, Ni: 4 mg kg<sup>-1</sup> y Co: 2 mg kg<sup>-1</sup> en muestras de TR procedentes de Finlandia. Los niveles de Zn y Cu que cuantificaron Kalmykova *et al.* (2008) y los niveles de Cu, As, Fe, Mn y Co reportados por Koivula *et al.* (2009) fueron mayores a las reportadas en esta investigación.

Nicholson *et al.* (1999) en su estudio de metales pesados en alimentos y abonos de ganado, demostraron la presencia de concentraciones mínimas de Pb: 1.2 mg kg<sup>-1</sup>, Cd: 0.1 mg kg<sup>-1</sup>, Zn: 39 mg kg<sup>-1</sup>, Cu: 7.6 mg kg<sup>-1</sup>, As: 0.1 mg kg<sup>-1</sup> y Ni: 2.4 mg kg<sup>-1</sup> totales en rastrojo de avena. Estos valores estuvieron muy por debajo de los que se detectaron en la muestra de PA en este ensayo. Lo que puede reflejar un control en la calidad de los alimentos más estricto que el observado en México.

#### **1.4.5 Adsorción de Pb, Cd, Zn, Cu y As en las enmiendas con soluciones monoelemento**

En el experimento de equilibrio entre las nueve enmiendas en equilibrio con soluciones monoelemento de Pb, Cd, Zn, Cu y As se obtuvieron los resultados que se muestran en la Figuras 8-12, y Cuadros 6-15. Las representaciones lineales de los valores experimentales de los procesos de adsorción permitieron determinar los parámetros de equilibrio y los valores de las constantes de Langmuir y Freundlich calculados por regresión lineal. En el texto, los tratamientos también se representan con la abreviatura de la enmienda seguida de la dosis con la que interactuó en equilibrio.

##### **1.4.5.1 Adsorción de Pb de la solución**

Se observaron diferencias estadísticas significativas en la adsorción de Pb por efecto de la enmienda, la dosis en solución del elemento y la interacción de estos dos factores ( $p < 0.05$ ). RC, en promedio, fue el material que adsorbió más Pb ( $> 90\%$ ). Hubo correlación negativa ( $r = -0.82$ ,  $\alpha = 0.05$ ) entre el pH y el porcentaje de remoción de Pb. Lo que sugiere que existió quimisorción en la mayoría de las enmiendas. Porcentualmente, los tratamientos con RC adsorbieron con más eficiencia Pb con todas las dosis evaluadas ( $p < 0.05$ ).

Aunque en RC, JC, TR, VR y C todas las dosis de Pb causaron un efecto similar en la estabilización de este elemento ( $p > 0.05$ ), en promedio, la dosis con 900 mg L<sup>-1</sup> propició más adsorción de Pb ( $p < 0.05$ ). Lo anterior coincide con el análisis de correlación que demuestra que la adsorción de Pb incrementó en forma directamente proporcional con el aumento en su concentración ( $r = 0.98$ ,  $\alpha = 0.05$ ; Cuadro 5). Lo anterior pudo deberse

a que la adsorción no ocurrió en monocapas y que la superficie de adsorción cambió conforme se acumuló el elemento en la superficie específica del adsorbente. Todo esto causó un cambio en la resistencia de transferencia de masa de iones de Pb entre las dos fases (acuosa y sólida), y por lo tanto, una concentración inicial más alta de Pb mejoró la capacidad de adsorción en las enmiendas (Huang *et al.*, 2014).

Todos los tratamientos con RC removieron de manera similar Pb de la solución ( $> 94\%$ ;  $p > 0.05$ ). El pH disminuyó con el incremento en la dosis de Pb (45 a 900 mg L<sup>-1</sup>), de 5.1 a 4.7. Los porcentajes de remoción de Pb en los tratamientos con JC fueron estadísticamente iguales ( $p > 0.05$ ; Cuadro 5). El pH se abatió gradualmente a medida que la concentración de Pb incrementó (de 5.6 a 5).

En la evaluación de cenizas de JC en un intervalo de pH de 4 a 6, Bingfang *et al.* (2016) informaron que este material adsorbió 99.3%, 97.3% y 98% de Pb en soluciones con 5, 10 y 20 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. No hay hasta el momento más información de la capacidad biosorbente de la JC. Con EO, los mayores porcentajes de adsorción de Pb (6.9% y 7.7%) se observaron en las soluciones con concentraciones de 90 y 900 mg Pb L<sup>-1</sup>, respectivamente ( $p < 0.05$ ). Hubo disminución del pH al incrementar la dosis de Pb, lo que implica que existió quimisorción del elemento lo que implica baja reversibilidad de la retención (Cuadro 5).

Según Solongo *et al.* (2017), en un estudio para remover EPT de soluciones acuosas, informaron que EO en dosis de 3.3 g L<sup>-1</sup> removió 94% de Pb de una solución con 10 mg L<sup>-1</sup>. El intervalo del pH en el que se obtuvieron estos porcentajes se mantuvo entre 5.9 y 7.5. Elaigwu *et al.* (2009) utilizaron carbón activado de EO en dosis de 1 g. Observaron que este material adsorbió 100% de Pb de una solución con 625.2 mg Pb L<sup>-1</sup>. Estos porcentajes de remoción fueron considerablemente superiores a los que se obtuvieron en esta investigación.

Los mayores porcentajes de estabilización de Pb en EB fueron 9.1% y 8.8% cuando se adicionaron 45 y 900 mg L<sup>-1</sup> de este elemento, respectivamente ( $p < 0.05$ ; Cuadro 5). En los cuatro tratamientos, el pH fluctuó entre 7.6 y 7.8, es decir en esta enmienda no ocurrió adsorción química. Cuando se utilizaron las dosis con 225 y 900 mg L<sup>-1</sup> de Pb, se



observaron los mayores porcentajes de remoción de este elemento en EC (7.4% y 7.9%;  $p < 0.05$ ).

Cao y Harris (2010) utilizaron biochar (carbón obtenido por medio de pirólisis) proveniente de EB con tratamientos térmicos de 100, 200 y 350 °C (BC100, BC200 y BC350) en dosis de 0.25 g para remover Pb de una solución acuosa de 50 mL con 207 mg de Pb L<sup>-1</sup>. Encontraron valores de remoción de Pb entre 92.8% y 99.8%. Duarte-Zaragoza *et al.* (2011) observaron que el EB y el VR adsorbieron 98.7% y 98.8% del Pb de una solución con 36,000 mg L<sup>-1</sup>. Para ello emplearon dosis de 5 g de cada enmienda. Precisaron que ambos porcentajes de remoción coincidieron con el valor original del pH que fue de 7.6 y 7 para EB y VR, respectivamente. Los valores de remoción mencionados anteriormente contrastan con lo que EB mostró en este estudio.

Cuadro 5. Adsorción de Pb (porcentaje) en las enmiendas en estudio.

Enmienda	Dosis inicial de Pb (mg L <sup>-1</sup> )			
	45	90	225	900
RC	95 ± 0 aA	96 ± 1 aA	97 ± 2 aA	98 ± 1 aA
JC	10 ± 0 aB	10 ± 0 aB	10 ± 0 aB	10 ± 0 aB
EO	4 ± 0 bD	7 ± 1 aDE	5 ± 1 bD	8 ± 0 aC
EB	9 ± 0 aB	8 ± 0 bCD	8 ± 0 bBC	9 ± 0 aBC
EC	6 ± 0 bC	6 ± 0 bE	7 ± 1 aC	8 ± 0 aC
TR	10 ± 0 aB	10 ± 0 aB	10 ± 0 aB	10 ± 0 Ab
VR	10 ± 0 aB	10 ± 0 aB	10 ± 0 aB	10 ± 0 Ab
PA	9 ± 0 aB	9 ± 0 aBC	10 ± 0 aB	10 ± 0 aB
C	10 ± 0 aB	10 ± 0 aB	10 ± 0 aB	10 ± 0 Ab

Letras iguales minúsculas indican medias estadísticamente similares al comparar las dosis en cada enmienda, mientras que las letras mayúsculas al comparar las enmiendas en cada dosis de Pb (Tukey,  $\alpha=0.05$ ). Se muestran promedios y desviación estándar, n=3. RC= testa de ricino, JC= testa de jatropha, EO= estiércol ovino, EB= estiércol bovino, EC= estiércol de conejo, TR= turba, VR= vermicompost, PA= paja de avena y C= carbonatita.

En estas interacciones se observaron los valores de pH más bajos en comparación con el pH al fluctuar de 4.6 a 5.1. Los porcentajes de adsorción de Pb en VR fluctuaron de 9.6% a 9.9% ( $p > 0.05$ ; Cuadro 5). Al pasar de la dosis menor de Pb a la mayor, disminuyó el valor de pH de 7.3 a 6.6. Lo que indica adsorción química en este material.

Cuadro 6. Concentración total de EPT de las enmiendas.

Enmienda	Concentración (mg kg <sup>-1</sup> )								
	Pb	Cd	Zn	Cu	As	Fe	Mn	Ni	Co
RC	118 ± 6 a	7 ± 3 a	39 ± 10 c	5 ± 0 ef	19 ± 9 a	215 ± 5 e	23 ± 0 f	1 ± 0 c	0.01 ± 0.01 d
JC	78 ± 12 a	5 ± 4 a	31 ± 2 c	10 ± 1 de	0 ± 0 a	21 ± 3 e	39 ± 1 f	5 ± 1 bc	0.01 ± 0.01 d
EO	104 ± 38 a	6 ± 6 a	167 ± 5 b	16 ± 2 cd	0 ± 0 a	2,420 ± 307 bcde	163 ± 41 cdef	13 ± 4 abc	4 ± 3 bcd
EC	95 ± 17 a	10 ± 3 a	353 ± 17 a	27 ± 1 b	0 ± 0 a	1,193 ± 177 e	253 ± 47 cde	6 ± 3 bc	1 ± 1 bcd
EB	86 ± 11 a	3 ± 2 a	198 ± 3 b	41 ± 2 a	0 ± 0 a	1,861 ± 101 cde	182 ± 1 cdef	8 ± 2 abc	2 ± 0 bcd
TR	69 ± 12 a	13 ± 3 a	14 ± 1 c	3 ± 1 f	0 ± 0 a	1,378 ± 111 de	78 ± 7 ef	9 ± 6 abc	1 ± 1 bcd
VR	100 ± 10 a	6 ± 1 a	174 ± 0 b	37 ± 0 a	25 ± 15 a	4,737 ± 847 ab	310 ± 66 bc	16 ± 1 abc	7 ± 1 bc
PA	73 ± 4 a	5 ± 4 a	11 ± 1 c	2 ± 0 f	0 ± 0 a	124 ± 17 e	49 ± 3 f	3 ± 1 bc	0.01 ± 0.01 cd
C	93 ± 9 a	12 ± 2 a	44 ± 1 c	27 ± 0 b	0 ± 0 a	4,933 ± 853 a	588 ± 34 a	22 ± 2 a	19 ± 1 a

Letras iguales indican medias estadísticamente similares (Tukey,  $\alpha=0.05$ ) al comparar cada elemento en todas las enmiendas. Se muestran promedio y desviación estándar, n= 3. RC= testa de ricino, JC= testa de jatropha, EO= estiércol ovino, EB= estiércol bovino, EC= estiércol de conejo, TR= turba, VR= vermicompost, PA= paja de avena y C= carbonatita.

Akinbayo (2000) evaluó la estabilización de Pb en turba, en dosis de 0.04 a 0.24 g L<sup>-1</sup> con soluciones con 10 mg L<sup>-1</sup> de Pb. Observó que TR adsorbió 3.2-6.9 mg g<sup>-1</sup>, 30-34.5 mg g<sup>-1</sup>, 38.9-98.7 mg g<sup>-1</sup> y 40.1-118.2 mg g<sup>-1</sup> a pH 3, 4, 5 y 6, respectivamente. Concluyó que a pH 6 los porcentajes de remoción de Pb fueron los más altos al fluctuar entre 52.7% y 96.2%. Estos resultados difieren a los del presente estudio, debido a que no hubo relación entre el pH y el porcentaje de remoción de Pb en TR. El porcentaje de adsorción de Pb en TR fue similar (9.9%) con todas las concentraciones en equilibrio (45, 90, 225 y 900 mg L<sup>-1</sup>; p > 0.05).

A medida que se incrementó la dosis de Pb en solución (45 a 900 mg L<sup>-1</sup>) el porcentaje de adsorción en PA aumentó (Cuadro 5). Sin embargo, los porcentajes de remoción (9.3% a 10%) no fueron estadísticamente diferentes (p > 0.05). El pH disminuyó una unidad (5.6 a 4.6) al incrementarse la concentración de Pb en equilibrio de 45 a 900 mg L<sup>-1</sup>.

Ríos *et al.* (1999) observaron que PA adsorbió hasta 18,970 mg Pb kg<sup>-1</sup> a partir de una solución inicial con 60 mg L<sup>-1</sup>. Los autores señalaron que al incrementar el pH de la solución de 2 a 6, el porcentaje de remoción de Pb por PA también aumentó (de 12.5% a 90%). Contrario a lo que se observó en esta investigación, ya que el porcentaje de adsorción de Pb disminuyó con el aumento del pH. El porcentaje de adsorción de Pb en C fue consistente (10%) para las dosis aplicadas en solución (45, 90, 225 y 900 mg L<sup>-1</sup>). El pH disminuyó de 7.1 a 5.3 al aumentar la dosis de Pb de 45 a 900 mg L<sup>-1</sup>.

Al-Hassoon *et al.* (2019) utilizaron 1 g de CaCO<sub>3</sub> en equilibrio con soluciones de 20 mL con concentraciones de 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 40, 50 y 100 mg L<sup>-1</sup> de Pb. Observaron que este material removió de la fase acuosa de 2.6 hasta 1,924 mg kg<sup>-1</sup> de Pb al pasar de la solución con 3 mg L<sup>-1</sup> a la de 100 mg L<sup>-1</sup>. El porcentaje de eficiencia de remoción también aumentó con la dosis del metal hasta alcanzar 96.2%. Sin la presencia de Pb y con las dosis de 1 y 2 mg L<sup>-1</sup> no se presentó estabilización de este elemento. Resultados similares a lo que Godelitsas *et al.* (2003) obtuvieron con calcita y aragonita (100-200 μm) que adsorbieron 300 y 1,190 mg kg<sup>-1</sup> de Pb en soluciones con 1,000 mg Pb L<sup>-1</sup>, en condiciones iniciales de pH de 4.7. Los valores anteriores fueron semejantes a los

1,796.4 mg kg<sup>-1</sup> de Pb que retuvo C con una solución inicial con 900 mg L<sup>-1</sup>. Según Sdiri e Higashi (2013), la roca caliza en dosis de 3 g L<sup>-1</sup> adsorbió la totalidad de Pb de una solución inicial con 10 mg L<sup>-1</sup> a pH 7.7. Indicaron que la remoción de este ion de la fase acuosa se produjo por precipitación como carbonato de Pb debido a que la formación de esta especie comienza a ocurrir a pH mayores a 5.3.

En los tratamientos con RC, JC, TR, VR, PA y C se presentó correlación negativa entre el pH y la concentración inicial de Pb en la solución ( $r > 0.95$ ,  $\alpha = 0.05$ ). La disminución del pH al aumentar la dosis de Pb es indicativa de adsorción química (Sparks, 1995). Lo que sugiere que los iones de Pb desplazaron a los iones H<sup>+</sup> de los sitios activos del adsorbente (adsorción competitiva) generando que disminuya el pH en la fase acuosa (Demiral y Öztürk, 2013).

Los porcentajes de adsorción en las enmiendas no se relacionaron con el pH final del equilibrio. Sin embargo, se pudo determinar que en los tratamientos con EO, EB y EC; cuyos valores promedio de pH permanecieron entre 7.7 y 8.7, obtuvieron los menores porcentajes de remoción de Pb. Esto fue debido a que el ion Pb (II) se mantiene en esta forma como especie predominante hasta pH 4. A mayor pH, las uniones del Pb (II) con los grupos OH<sup>-</sup> (Cuizano *et al.*, 2010) se comportan como iones intercambiables, lo que contrarrestó drásticamente la adsorción del elemento en estos materiales.

#### **1.4.5.2 Ajuste de la adsorción de Pb a las ecuaciones de Freundlich y Langmuir**

Ninguna de las isothermas experimentales de adsorción de Pb obtenidas con las enmiendas se ajustó al modelo de Freundlich (Cuadro 7 y Figura 8). Aunque se observaron  $R^2 > 0.85$  para la mayoría de las enmiendas, el parámetro de intensidad de adsorción  $n$  fue  $< 1$ . La prueba de mínimos cuadrados mostró grandes diferencias entre la isoterma experimental y la predicha por Freundlich.

Al igual que con el modelo de Freundlich, los datos experimentales de las isothermas de adsorción de Pb tampoco se ajustaron al modelo Langmuir. Para todas las enmiendas el coeficiente de correlación fue menor al que se obtuvo con el modelo de Freundlich. Además, en la mayoría de las isothermas, la constante de afinidad  $b$  fue negativa (Cuadro

7). No se pudo determinar la capacidad máxima de retención en varios casos y las diferencias en la prueba de mínimos cuadrados fueron mayores que las que se obtuvieron con el modelo de Freundlich. Ninguna de las dos ecuaciones describió adecuadamente la adsorción de Pb (Figura 8). La divergencia ocurre debido al cambio en la relación adsorción/ concentración en equilibrio que ocurre de una concentración a otra.

En contraste, Bingfang *et al.* (2016) reportaron que la adsorción de Pb en las cenizas de la JC se ajustó adecuadamente al modelo de Langmuir. Esto sucedió con concentraciones de 5, 10 y 20 mg L<sup>-1</sup> y temperaturas de 24.8, 34.8 y 44.8 °C. Los valores de correlación fueron en las tres isothermas > 0.99 y las capacidades máximas de adsorción fluctuaron entre 263 y 278 mg kg<sup>-1</sup>. El pH de la reacción fue de 5. Esto se debe a que el adsorbente es muy diferente a los usados en el presente experimento. Las cenizas contienen carbonatos, fosfatos y óxidos que reaccionan con Pb, a diferencia que la enmienda experimental que no fueron cenizas.

Zhu *et al.* (2017) mencionaron que la adsorción de Pb en EB y en VR producido a partir de estiércol (4 g L<sup>-1</sup>), se ajustó bien al modelo de Langmuir (monocapa) con R<sup>2</sup> > 0.99. La remoción máxima de este elemento en EB y VR fue de 102.8 y 170.6 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Esto se realizó en equilibrio con soluciones con Pb en concentraciones de 0 a 1,000 mg L<sup>-1</sup> y pH de 5. Estos resultados coinciden con los de Matos y Arruda (2003) quienes mencionaron que los valores de remoción de Pb en VR se adecuaron mejor al modelo en monocapa (R<sup>2</sup>= 0.99) y que la máxima capacidad de estabilización fue de 92.9 mg g<sup>-1</sup>.

El modelo de Langmuir representó de forma favorable la adsorción de Pb en TR en tres diferentes temperaturas (5, 25 y 55 °C) según Bulgariu (2008). Los coeficientes de correlación fueron > 0.98. Los valores de adsorción máxima y el R<sub>L</sub> fueron positivos y aumentaron conforme la temperatura incrementó, lo que demostró que la capacidad de adsorción e intensidad aumentan a temperaturas más altas. En contraste, en el estudio de adsorción de Akinbayo (2000) se observó que los datos de adsorción experimentales

de Pb en TR a pH 6 se ajustaron adecuadamente a la ecuación de Freundlich ( $R^2= 0.99$ ). Los parámetros  $K_f$  y  $n$  fueron de 59.9 y 2.34, respectivamente.

Duarte-Zaragoza *et al.* (2011) reportaron que los datos de remoción de Pb por EB y VR en su estudio no fueron descritos adecuadamente por ninguno de estos dos modelos. A pesar de que los coeficientes de correlación en el ajuste con la ecuación de Freundlich fueron altos,  $K_f$  y  $n$  no se encontraron en los intervalos aceptables. Lo que coincide con lo expuesto en esta investigación.

Cuadro 7. Parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich para la adsorción de Pb.

Enmienda	Modelo Langmuir			Modelo Freundlich		
	$Q_m$	$b$	$R^2$	$K_f$	$n$	$R^2$
RC	-166,666.7	-0.0032	0.0009	410.77	0.8562	0.8610
JC	-5,000.0	-0.0392	0.0906	209.94	0.9029	0.9306
EO	-588.2	-0.0032	0.3531	0.76	0.7475	0.8554
EB	3,333.3	0.0040	0.1805	21.55	1.2237	0.9080
EC	-909.1	-0.0030	0.5002	0.92	0.7377	0.9427
TR	-10,000.0	-0.0370	0.9025	394.91	0.9162	0.9754
VR	49.8	1.0361	0.6397	1,064.14	-0.2297	0.7438
PA	666.7	0.1429	0.0304	1,003.00	-1.3019	0.1502
C	-3,333.3	-0.0882	0.0031	486.07	1.0304	0.1638

RC= testa de ricino, JC= testa de jatropha, EO= estiércol ovino, EB= estiércol bovino, EC= estiércol de conejo, TR= turba, VR= vermicompost, PA= paja de avena y C= carbonatita.

Por otra parte, He *et al.* (2017) analizaron la capacidad de remoción de Pb por VR producido con residuos de una planta tratadora de aguas residuales. En su estudio observaron que los modelos de Langmuir y Freundlich describieron de forma adecuada la adsorción de Pb en VR, debido a que los valores de los coeficientes de correlación fueron altos y similares. La capacidad máxima para la adsorción de Pb y Cd, estimada por el parámetro  $Q_m$  de la ecuación de Langmuir, varió de 3.05 a 12.80 mg g<sup>-1</sup>. Hubo una disminución de dos unidades en promedio del pH después del equilibrio.

### 1.4.5.3 Adsorción de Cd de la solución monoelemento

Hubo diferencias estadísticas en la adsorción de Cd por el efecto de las enmiendas, las dosis de Cd en equilibrio y la interacción de ambas variables ( $p < 0.05$ ). Sólo en el caso JC, TR, VR y PA las dosis de Cd no causaron diferentes efectos en la remoción de este elemento ( $p > 0.05$ ). EB y EC fueron los mejores materiales para adsorber Cd en todas las dosis que se evaluaron ( $p < 0.05$ ).

La máxima cantidad adsorbida de Cd fue de  $4,173.8 \text{ mg kg}^{-1}$  EB cuando se aplicó la dosis con  $225 \text{ mg L}^{-1}$  ( $p < 0.05$ ; Cuadro 8). No existieron diferencias significativas en el efecto causado por las dosis con  $22.5$ ,  $45$ ,  $90$  y  $225 \text{ mg L}^{-1}$  de Cd en el porcentaje de adsorción en RC ( $p > 0.05$ ). RC en equilibrio con  $225 \text{ mg L}^{-1}$  de Cd removi6 la mayor cantidad de este elemento con  $2,858.7 \text{ mg kg}^{-1}$  (Cuadro 8). El pH fluctu6 entre 5 y 5.1.

Con  $90 \text{ mg L}^{-1}$  de Cd, PA logr6 adsorber este elemento con mayor eficiencia con 52% ( $935.9 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Esto fue 6%, 24%, 3.6% y 8.9% m6s que el porcentaje removido con dosis iniciales 9, 22.5, 45 y  $225 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente. Sin embargo, estos valores porcentuales no fueron distintos ( $p > 0.05$ ). PA225 adsorbi6 m6s cantidad de Cd con  $1,938.2 \text{ mg kg}^{-1}$  (Cuadro 8). El pH se mantuvo entre 6.1 y 5.8.

R6os *et al.* (1999) al evaluar la capacidad adsortiva de residuos de cosecha, reportaron que el Cd se retuvo en PA en cantidades de  $4,760 \text{ mg kg}^{-1}$ . El porcentaje m6s alto de remoci6n de Cd (62%) se present6 a pH 6. Esta concentraci6n fue 2.5 veces superior a la m6xima cantidad de Cd que adsorbi6 PA en este ensayo. Los porcentajes de adsorción de Cd en C variaron de 10% a 39%.

Los tratamientos m6s eficientes en remover Cd de la soluci6n fueron C9, C45 y C90 ( $p < 0.05$ ). C225 adsorbi6 mayor concentraci6n de Cd con  $626.5 \text{ mg kg}^{-1}$ . El pH pas6 de 6.5 a 6.1 al incrementar de la dosis (de 9 a  $225 \text{ mg L}^{-1}$ ; Cuadro 8). No hubo asociaci6n entre las concentraciones de Cd en equilibrio con la reacci6n del sistema.

Sdiri e Higashi (2013) utilizaron muestras de roca caliza del norte y sur de Túnez para estabilizar EPT. Lograron remover 95% y 14.7% de Cd en soluciones con  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente. El pH inicial del ensayo fue de 6 y aument6 a 7.7 al finalizar el equilibrio.

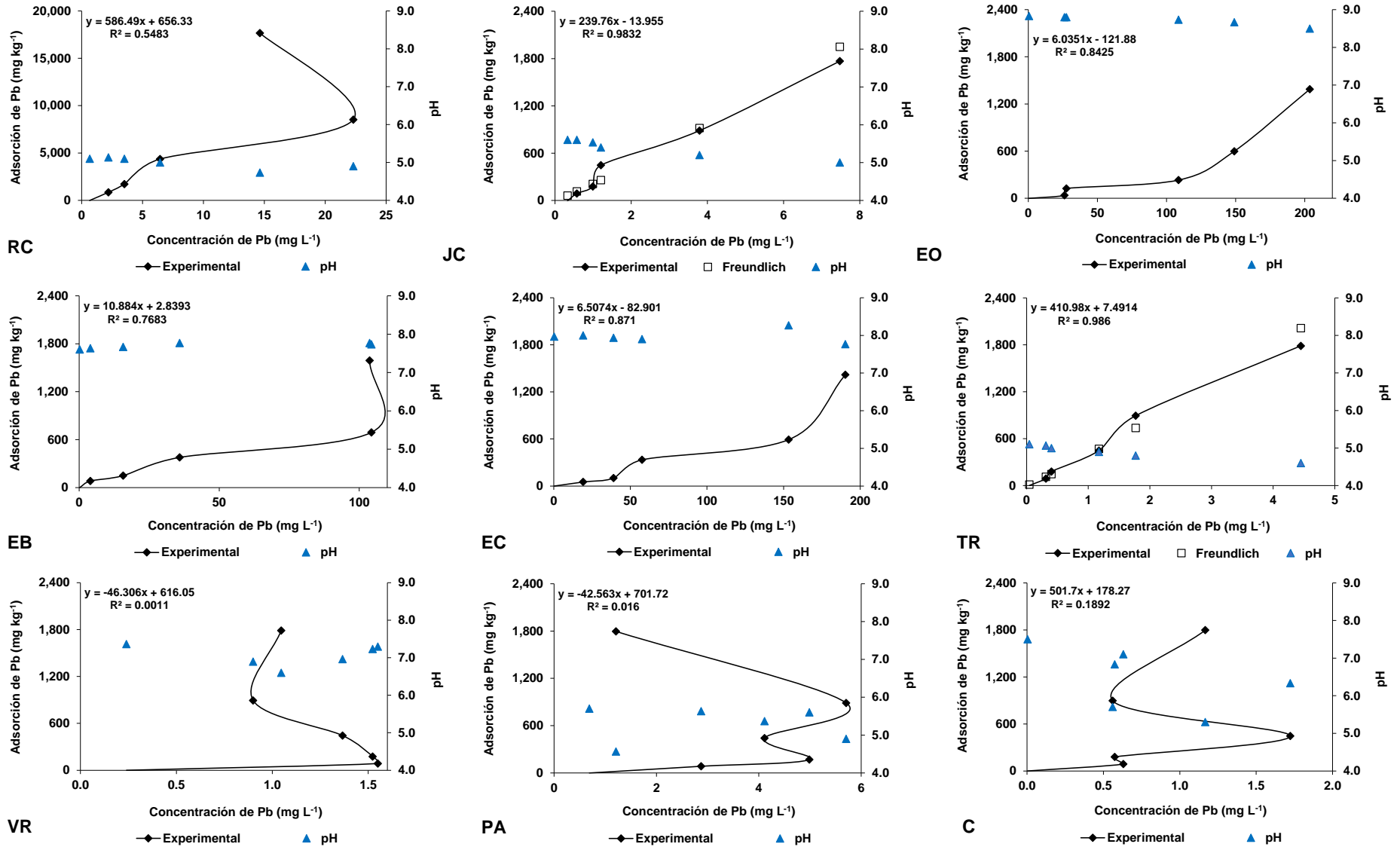


Figura 8. Isothermas de adsorción de Pb y su ajuste a las ecuaciones de Freundlich y Langmuir. RC= testa de ricino, JC= testa de jatropha, EO= estiércol ovino, EB= estiércol bovino, EC= estiércol de conejo, TR= turba, VR= vermicompost, PA= paja de avena y C= carbonatita.



Estos autores observaron que el porcentaje más bajo se presentó con la muestra de calcita de mayor pureza, los autores suponen que el Cd en solución inhibió su disolución y en consecuencia disminuyeron los sitios disponibles para la adsorción de Cd. El porcentaje de remoción de Cd fue mayor al que se observó en C225.

Cuadro 8. Adsorción de Cd (porcentaje) en las enmiendas en estudio.

Enmienda	Dosis inicial de Cd (mg L <sup>-1</sup> )				
	9	22.5	45	90	225
RC	47 ± 4 bC	63 ± 2 aDE	60 ± 4 aD	65 ± 1 aDE	63 ± 1 Ade
JC	75 ± 5 aB	73 ± 6 aCD	82 ± 2 aC	79 ± 3 aCD	76 ± 2 aCD
EO	75 ± 1 bB	85 ± 0 aABC	85 ± 4 aBC	82 ± 4 abBC	86 ± 1 aAB
EB	95 ± 0 aA	93 ± 1 bA	93 ± 0 bAB	93 ± 0 bA	93 ± 0 bA
EC	95 ± 0 aA	92 ± 1 abAB	95 ± 1 aA	93 ± 1 abAB	88 ± 5 bAB
TR	75 ± 3 aB	80 ± 12 aCD	67 ± 3 aBC	60 ± 15 aEF	63 ± 20 aDE
VR	83 ± 0 aB	85 ± 2 aBC	85 ± 3 aD	84 ± 2 aABC	84 ± 2 aBC
PA	46 ± 3 aCD	28 ± 20 aE	48 ± 4 aE	52 ± 11 aEF	43 ± 5 aEF
C	39 ± 2 aD	10 ± 4 bE	30 ± 2 aF	30 ± 5 aF	14 ± 8 bF

Letras iguales minúsculas indican medias estadísticamente similares al comparar las dosis en cada enmienda, mientras que las letras mayúsculas al comparar las enmiendas en cada dosis de Cd (Tukey,  $\alpha=0.05$ ). Se muestran promedios y desviación estándar, n=3. RC= testa de ricino, JC= testa de jatropha, EO= estiércol ovino, EB= estiércol bovino, EC= estiércol de conejo, TR= turba, VR= vermicompost, PA= paja de avena y C= carbonatita.

Zheng *et al.* (2007) mencionaron que la adición de 2.5 g L<sup>-1</sup> de hidroxapatita de carbonato derivado de residuos de cáscara de huevo en una solución con 100 y 200 mg L<sup>-1</sup> de Cd logró remover 90% de este elemento. Ambos porcentajes ocurrieron una hora después de comenzar el equilibrio. El pH inicial fue de 5.

En otro experimento en el que se aplicó la misma cantidad de enmienda en equilibrio con 80 mg L<sup>-1</sup> de Cd informaron que el pH en el que se presentó mayor porcentaje remoción de Cd de la fase acuosa fue de 6 con aproximadamente 95%. Estos porcentajes de eficiencia fueron entre 2 y 4 veces mayores a los que mostró la C en este estudio.

Con excepción de la C, se observó correlación positiva alta entre la dosis inicial de Cd y la concentración que se retuvo en todos los adsorbentes ( $r > 0.95$ ,  $\alpha = 0.05$ ), posiblemente porque no se alcanzó a saturar la superficie activa de estos materiales. No hubo

asociación entre los niveles de Cd adicionados en el equilibrio con la reacción del sistema.

#### **1.4.5.4 Ajuste de la adsorción de Cd a las ecuaciones Freundlich y Langmuir**

Solo las isothermas de adsorción de Cd en EB, EC y TR fueron mejor descritas por el modelo propuesto por Freundlich (Cuadro 9). La dispersión de los datos respecto a la tendencia del modelo dio una  $R^2 > 0.95$ , mientras que la intensidad de adsorción de Cd fue favorable ( $n > 1$ ). La suma de las diferencias al cuadrado entre los valores de la isoterma experimental y la obtenida a partir del modelo de Freundlich fueron bajas, es decir, el ajuste fue bueno (Figura 9).

Estos resultados difieren a los que encontraron Zhu *et al.* (2017) en su estudio de adsorción comparativa de EPT utilizando EB y VR. Dichos autores adicionaron en equilibrio  $4 \text{ g L}^{-1}$  de estos materiales con soluciones con concentraciones de 0 a  $1,000 \text{ mg L}^{-1}$  de Cd y pH de 5. Observaron que los valores de retención en ambas enmiendas fueron adecuadamente descritos por el modelo de Langmuir ( $R^2 > 0.99$ ). Este modelo estimó una máxima adsorción de Cd de  $38.1$  y  $43.0 \text{ mg kg}^{-1}$  en EB y VR, respectivamente. Hubo también mayor afinidad entre Cd y el VR.

Martins *et al.* (2004) observaron que los niveles de Cd que removió el musgo acuático a temperaturas de 5, 10, 20 y  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  y pH 5, estuvieron adecuadamente correlacionados con el modelo de Langmuir ( $R^2 > 0.98$ ). Informaron también, que la capacidad máxima de adsorción de Cd en las cuatro temperaturas fue similar debido a que se encontraron entre  $28$  y  $29 \text{ mg g}^{-1}$ . En otro estudio, los autores destacaron que los valores de estabilización en este material en intervalo de pH de 3 a 6, nuevamente fueron bien descritos por la ecuación de Langmuir ( $R^2 > 0.94$ ). A pH 5 se presentó la mayor capacidad de retención de Cd en el musgo con  $28 \text{ mg g}^{-1}$ . Lo cual difiere con el ajuste de los datos de adsorción de Cd en TR a la ecuación de Freundlich de esta investigación.

Las isothermas de adsorción por JC y VR, aunque presentaron  $R^2$  de 0.97 y 0.99, respectivamente el valor de  $n$  fue menor 1, lo que demostró que Cd no se logró adsorber en forma constante al aumentar la concentración en equilibrio (Figura 9). Con el modelo

de Langmuir no se obtuvo un acertado ajuste con los datos experimentales de ninguna de las enmiendas (Cuadro 9).

En contraste, Mohammad *et al.* (2013) informaron que los datos de adsorción de Cd sobre la superficie activa del carbón producido a partir de JC fueron descritos acertadamente por el modelo de Langmuir. El coeficiente de correlación fue mayor a 0.99, mientras que la capacidad máxima de retención fue de 20.8 mg kg<sup>-1</sup>.

Por otra parte, en estudios previos como los de He *et al.* (2017) se menciona que los valores de remoción de Cd por VR fueron bien descritos por los modelos de Langmuir y Freundlich en intervalos de pH que fluctuaron entre 3.9 y 4.9 ( $R^2 \geq 0.99$ ). El modelo de Langmuir predijo adsorción máxima de Cd en VR de 8.5 a 85.2 mg g<sup>-1</sup>. Kandah *et al.* (2003) describieron que los datos de adsorción de este elemento en EO se ajustaron eficientemente al modelo de Freundlich, ya que  $K_f$  y  $n$  fueron de 0.836 y 1.20, respectivamente, mientras que  $R^2$  de 0.99.

Cuadro 9. Parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich para la adsorción de Cd.

Enmienda	Modelo Langmuir			Modelo Freundlich		
	$Q_m$	$b$	$R^2$	$K_f$	$n$	$R^2$
RC	-5,000	-0.0050	0.2248	17.33	0.8403	0.9755
JC	-1,000,000	-0.0001	0.0001	64.85	0.9697	0.9739
EO	-10,000	-0.0082	0.1996	72.66	0.8678	0.9594
EB	20,000	0.0167	0.3348	341.98	1.1299	0.9908
EC	10,000	0.0345	0.7870	351.72	1.3045	0.9639
TR	5,000	0.0110	0.4951	85.70	1.3179	0.9651
VR	250,000	0.0004	0.0039	104.90	0.9916	0.9955
PA	-10,000	-0.0013	0.0309	12.96	0.9522	0.9161
C	2,000	0.0027	0.0601	13.98	1.3346	0.6809

RC= testa de ricino, JC= testa de jatropha, EO= estiércol ovino, EB= estiércol bovino, EC= estiércol de conejo, TR= turba, VR= vermicompost, PA= paja de avena y C= carbonatita.

Contrario a lo que se observó con la isoterma de adsorción de Cd en la C, Zheng *et al.* (2007) mencionan que los datos experimentales de estabilización de Cd en hidroxiapatita de carbonato correlacionaron adecuadamente con el modelo de Langmuir ( $R^2= 0.94$ ).

Estos investigadores reportaron que la adsorción en este material (b) fue favorable (0.126) y que una cantidad máxima de Cd de 111.1 mg g<sup>-1</sup> se retuvo en este.

#### **1.4.5.5 Adsorción de Zn de la solución monoelemento**

La enmienda, la dosis en equilibrio y la interacción entre los niveles de estos dos factores ocasionaron efectos significativamente diferentes en la retención de Zn ( $p < 0.05$ ). El VR fue el material que más adsorbió Zn ( $p < 0.05$ ). En promedio, con las dosis de 45 y 90 mg L<sup>-1</sup> se alcanzaron los mayores porcentajes de remoción de este elemento ( $p < 0.05$ ). JC45, VR45, VR90, EB225, VR225, EO900 y EC900 adsorbieron con mayor eficiencia Zn de la solución en comparación con los demás tratamientos con las mismas dosis de Zn ( $p < 0.05$ ). El tratamiento que logró estabilizar la mayor cantidad de Zn fue EC900 con 16,464.1 mg kg<sup>-1</sup>.

La RC adsorbió 64.1% de Zn (11,534.2 mg kg<sup>-1</sup>) con la dosis más alta del elemento (900 mg L<sup>-1</sup>), esto fue 2% más que al utilizar 225 mg L<sup>-1</sup>. Sin embargo, este porcentaje fue menor en 0.3% al comparar con la que se obtuvo con la solución con 90 mg L<sup>-1</sup> de Zn (64.4%). La RC fue la única enmienda en la que la dosis de Zn en equilibrio no mostró diferencias estadísticas en la estabilización de Zn ( $p > 0.05$ ; Cuadro 10). En los tratamientos con RC se observaron los menores valores de pH (4.4 a 4.7) y no hubo disminución al aumentar la concentración de Zn.

Valores que contrastan con Mohammad *et al.* (2010) quienes informaron que la testa de la RC incrementó su capacidad de adsorción de Zn con el aumento del pH de 3 a 6 en soluciones con 10 y 30 mg L<sup>-1</sup> de este elemento. Con la solución de menor concentración, la cantidad retenida por este biosorbente pasó de 0.5 a 2.5 mg g<sup>-1</sup>, mientras que en equilibrio con la de mayor concentración pasó de 1.4 a 4.6 mg kg<sup>-1</sup>.

Se observó ligera disminución en el porcentaje de adsorción de Zn por parte de la JC a medida que la concentración de este elemento en equilibrio incrementó. Al utilizar las dosis de 45 y 90 mg L<sup>-1</sup> se obtuvieron los mayores porcentajes de remoción de Zn (97% y 96%;  $p > 0.05$ ). Con 225 y 900 mg L<sup>-1</sup> de Zn la efectividad adsorbente de la enmienda

descendió a 92.9% y 79.9%, respectivamente (Cuadro 10). El pH disminuyó 0.6 unidades al incrementar la dosis de Zn en la solución de 45 a 900 mg L<sup>-1</sup> (5.3 a 4.7).

Con el EO la adsorción de Zn fluctuó de 87.3% a 90.2%. Los porcentajes más altos de estabilización de Zn se lograron con EO225 y EO900 ( $p < 0.05$ ). EO900 adsorbió la mayor cantidad de Zn (16,245.8 mg kg<sup>-1</sup>). Los tratamientos con EO presentaron los valores más altos de pH al fluctuar de 7 a 7.9. Kandah (2001) reportó que el EO adsorbió Zn entre 27.1% y 95.2% de una solución con 100 mg L<sup>-1</sup> al aumentar de 2 a 30 g L<sup>-1</sup> esta enmienda. Destacó que la dosis de 10 g L<sup>-1</sup> de estiércol fue la más eficiente en remover Zn. Los mayores porcentajes de remoción fueron constantes a valores de pH entre 3 y 6. Dichos porcentajes fueron similares a los de esta investigación.

Con las concentraciones intermedias de 45 y 90 mg L<sup>-1</sup> de Zn, se obtuvieron los porcentajes más altos de adsorción en EB (96%;  $p < 0.05$ ). Con la mayor dosis la eficiencia adsorbente de EB bajó hasta 87%. EB900 retuvo Zn en mayor concentración con 15,638.7 mg kg<sup>-1</sup> (Cuadro 10). Se observó variación mínima de pH de 0.3 unidades (7.1 a 6.8) entre los cuatro tratamientos. Las dosis de 45, 90 y 225 mg L<sup>-1</sup> de Zn ocasionaron que este elemento se adsorbiera en mayor porcentaje al EC (95%-96%;  $p < 0.05$ ). El tratamiento que removió la mayor cantidad de Zn fue EC900 (16,464.1 mg kg<sup>-1</sup>). El pH de equilibrio disminuyó de 6.9 a 6.2 al transitar de 45 a 900 mg L<sup>-1</sup> de Zn.

La TR45 estabilizó 91.9% de Zn (827.4 mg kg<sup>-1</sup>). Este fue el mayor porcentaje en comparación con los que se obtuvieron al usar las demás dosis ( $p < 0.05$ ). Se observó un abatimiento en el porcentaje de adsorción conforme la concentración de Zn en la solución aumentó. Así, para 90, 225 y 900 mg L<sup>-1</sup> de Zn se estabilizó 89.4%, 85.4% y 71.2%, respectivamente. TR900 logró adsorber 12,814.3 mg kg<sup>-1</sup> de Zn (Cuadro 10). El pH pasó de 4.9 a 4.6 al incrementarse la dosis inicial del elemento.

La efectividad en la adsorción de Zn por VR disminuyó cuando incrementó la concentración inicial del elemento. Pasó de 99.5% (895.9 mg kg<sup>-1</sup>) con 45 mg L<sup>-1</sup> a 85.3% con 900 mg L<sup>-1</sup>. VR45 y VR90 destacaron por remover de manera más eficiente Zn ( $p < 0.05$ ). VR45 fue la enmienda que en mayor porcentaje adsorbió Zn con 99.5% con la dosis más baja de Zn que se empleó.

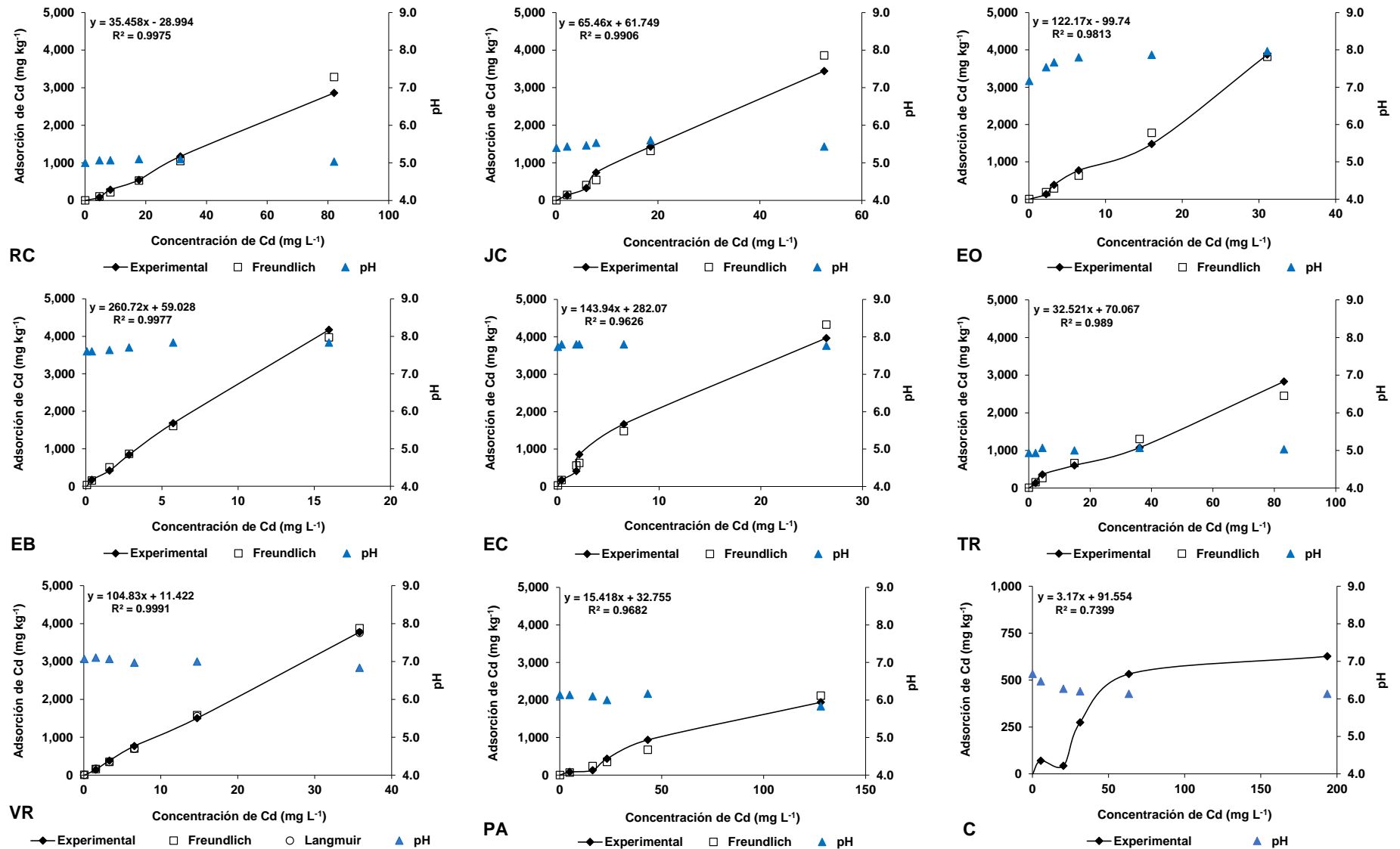


Figura 9. Isothermas de adsorción de Cd y su ajuste a las ecuaciones de Freundlich y Langmuir. RC= testa de ricino, JC= testa de jatropha, EO= estiércol ovino, EB= estiércol bovino, EC= estiércol de conejo, TR= turba, VR= vermicompost, PA= paja de avena y C= carbonatita.

VR900 adsorbió 15,351.4 mg kg<sup>-1</sup> de Zn. El pH osciló de 6.9 a 5.7, el incremento en la actividad de iones hidronio en solución implica mayor proporción de iones Zn retenido químicamente.

La alta eficiencia de adsorción de Zn en VR coincide con los valores que reportan Jordão *et al.* (2009), quienes observaron que este material a pH 6 y en dosis de 0.25, 0.5 y 1 g en equilibrio con una solución de 10 mL de Zn con 150 mg L<sup>-1</sup> removi6 97%, 98.7% y 99.3% de este elemento. En un ensayo paralelo realizado en un intervalo de pH de 3 a 7, los investigadores señalaron que VR en dosis de 1 g removi6 más Zn de la solución conforme aument6 la reacción de equilibrio (de 43% a 99%).

Al utilizar la PA, el porcentaje de adsorción de Zn disminuy6 16.1% al incrementarse la dosis en solución de este elemento (de 45 a 900 mg L<sup>-1</sup>), debido a que pas6 de 60.3% a 44.2%, respectivamente. Sin embargo, los efectos de PA45, PA90 y PA225 fueron similares ( $p > 0.05$ ; Cuadro 10). La disminución del porcentaje de remoci6n de Zn hace suponer que la superficie adsorbente se empez6 a saturar. El pH baj6 de 5.6 a 4.9 conforme la concentraci6n de Zn increment6, lo que implica la ocurrencia de adsorción f6sica y qu6mica concomitante.

Según R6os *et al.* (1999), aproximadamente 50% del Zn de una solución con 20 mg L<sup>-1</sup> se estabiliz6 en equilibrio en 0.5 g de PA (2,610 mg kg<sup>-1</sup>). Este fue el mayor porcentaje de remoci6n y sucedi6 a pH 6. En soluciones m6s 6cidas, la eficiencia de adsorción de este elemento fue insignificante.

Los resultados de la PA en esta investigaci6n se pueden comparar con los que obtuvieron G6recka y Stachowiak (2002) utilizando avena descascarada para remover Zn en soluciones con 100 mg L<sup>-1</sup>. Los autores observaron que este material adsorbi6 26.5% a pH 1.8. Tambi6n son similares a los porcentajes de remoci6n de Zn en hojuelas de avena a pH de 6.6 y 8.7 (76.9% y 86.9%, respectivamente).

Al igual que en la PA, la C adsorbi6 Zn en mayor porcentaje con C45 (82.2%;  $p < 0.05$ ). Al concentrar m6s la solución con Zn (90, 225 y 900 mg L<sup>-1</sup>) su adsorción disminuy6 a 73%, 63.3% y 50.8%, respectivamente (Cuadro 10). El valor de pH disminuy6 0.3

unidades (6.7 a 6.4) al incrementarse la dosis de Zn. Esto implica una fracción de adsorción química en el intervalo de concentración usado.

Cuadro 10. Adsorción de Zn (porcentaje) en las enmiendas en estudio.

Enmienda	Dosis inicial de Zn (mg L <sup>-1</sup> )			
	45	90	225	900
RC	63 ± 1 aGH	64 ± 2 aGH	62 ± 1 aGH	64 ± 5 aEF
JC	97 ± 1 aAB	96 ± 0 aB	93 ± 0 bCD	80 ± 2 cCD
EO	87 ± 0 bEF	85 ± 0 cEF	89 ± 1 aDE	90 ± 1 aA
EB	95 ± 0 bCD	96 ± 0 aBC	96 ± 0 aAB	87 ± 0 cB
EC	95 ± 1 aBC	96 ± 0 aCD	96 ± 0 aBC	91 ± 1 bA
TR	92 ± 0 aDE	89 ± 0 bDE	85 ± 1 cEF	71 ± 0 dDE
VR	99 ± 0 aA	99 ± 0 aA	98 ± 0 bA	85 ± 0 cBC
PA	60 ± 9 aH	57 ± 6 abH	50 ± 3 abH	44 ± 2 bG
C	82 ± 2 aFG	73 ± 2 bFG	63 ± 1 cFG	51 ± 1 dFG

Letras minúsculas iguales indican medias estadísticamente similares entre los tratamientos de dosis en cada enmienda, mientras que las letras mayúsculas al comparar la enmiendas en cada dosis de Zn (Tukey  $\alpha=0.05$ ). Se muestran promedios y desviación estándar, n=3. RC= testa de ricino, JC= testa de jatropha, EO= estiércol ovino, EB= estiércol bovino, EC= estiércol de conejo, TR= turba, VR= vermicompost, PA= paja de avena y C= carbonatita.

Abellaoui *et al.* (2019) estudiaron la capacidad de adsorción de Zn en carbonato de calcio. Utilizaron dosis 0.5 a 20 g L<sup>-1</sup> de este material y observaron que la dosis de 15 g L<sup>-1</sup> removi6 100% de Zn de una soluci6n con 50 mg L<sup>-1</sup>. En un estudio paralelo comprobaron que el aumento del pH de 2 a 6 propici6 incremento en la cantidad de Zn que se adsorbi6 al carbonato de calcio (de 6.1 a 16.2 mg g<sup>-1</sup>), a partir de una soluci6n con 300 mg L<sup>-1</sup>. Porcentajes considerablemente superiores a los que C adsorbi6 de Zn en este ensayo.

El incremento en la dosis de Zn ocasion6 aumento constante en la adsorción ( $r= 0.99$ ,  $\alpha= 0.05$ ), debido a que en los sitios adsorbentes se retuvo sin llegar a saturarlos. Solo en los tratamientos con EB y C el pH no se relacion6 positivamente con la dosis de Zn que se adicion6 previo al equilibrio, ni con la cantidad en que este elemento se retuvo en las enmiendas ( $r < 0.80$ ,  $\alpha= 0.05$ ).



Los porcentajes de adsorción de Zn en JC, TR y VR correlacionaron positivamente con el valor del pH ( $r > 0.90$ ,  $\alpha = 0.05$ ). A valores de pH muy bajos, la alta actividad de  $H^+$  propició una capacidad una baja adsorción de Zn. A valores de pH más altos, la retención de Zn aumentó debido a la formación de complejos  $Zn(OH)_n$  y posiblemente a su precipitación.

#### **1.4.5.6 Ajuste de la adsorción de Zn a las ecuaciones de Freundlich y Langmuir**

Los datos experimentales de adsorción de Zn por parte de RC, JC, TR, PA y C se ajustaron mejor al modelo de Freundlich, todos con  $R^2$  de 0.99 (Cuadro 11). Se observó buena intensidad de adsorción de Zn con estos materiales ( $n > 1$ ). La prueba de mínimos cuadrados para evaluar el ajuste de la ecuación dio valores bajos (Figura 10). El ajuste de adsorción de Zn en RC con la ecuación de Freundlich difiere con lo que observaron Mohammad *et al.* (2010), debido a que, en su investigación fue la ecuación de Langmuir la que describió acertadamente la adsorción de Zn en RC. Dichos resultados derivaron de un ensayo en el que interactuó este biosorbente con soluciones de Zn en concentraciones que variaron de 5 a 50  $mg L^{-1}$ . La máxima capacidad de retención de esta enmienda fue de 6.7  $mg g^{-1}$ , mientras que la energía de unión ( $b$ ) fue de 0.327.

De acuerdo con el estudio que realizaron Martins *et al.* (2004) los valores de adsorción de Zn en musgo de *Fontinalis antipyretica* a diferente temperatura (5, 10, 20 y 30 °C) y pH (de 3 a 6) también se adecuaron eficientemente al modelo de Freundlich ( $R^2 > 0.92$ ). Los resultados mostraron que al incrementarse la temperatura aumentó mínimamente la capacidad de adsorción por parte de la enmienda (de 12 a 15  $mg g^{-1}$ ). Mientras que a pH 5 la eficiencia de remoción fue mejor con 14  $mg g^{-1}$ . Lo que coincide con el adecuado ajuste de los valores de adsorción de Zn en TR a la ecuación de Freundlich en el presente estudio.

Los datos de adsorción de Zn en calcita se ajustaron según Abellaoui *et al.* (2019) al modelo de Langmuir ( $R^2 = 0.99$ ). La concentración máxima de retención estimada en la enmienda fue de 17.82  $mg g^{-1}$ , mientras que la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato ( $b$ ) fue de 0.38 lo que indicó una adsorción favorable. Lo que contrasta con el ajuste a la ecuación de Freundlich de los valores adsorción de Zn en la C en esta investigación.

Las isothermas de Zn con EB, EC y VR fueron mejor ajustadas al modelo de Langmuir. Con excepción del EC, el cual presentó una  $R^2$  de 0.82, el EB y VR presentaron  $R^2 > 0.95$ . Aunque con el modelo de Freundlich se obtuvieron  $R^2$  para EC mayores que con el modelo de Langmuir, los parámetros  $Q_m$  y  $b$  y la prueba de mínimos cuadrados fueron determinantes para establecer que hubo mejor ajuste con el modelo de Langmuir. El parámetro de equilibrio  $R_L$  de estas 4 isothermas permaneció entre 0 y 1 lo que se considera como una adsorción favorable de Zn (Cuadro 11).

Cuadro 11. Parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich para la adsorción de Zn.

Enmienda	Modelo Langmuir			Modelo Freundlich		
	$Q_m$	$b$	$R^2$	$K_f$	$n$	$R^2$
RC	5,000,000.0	0.0000	0.0002	36.13	1.0134	0.9977
JC	16,666.7	0.0286	0.9632	896.81	1.8298	0.9972
EO	-50,000.0	-0.0030	0.1329	101.91	0.8470	0.9196
EB	20,000.0	0.0294	0.9823	763.31	1.4524	0.9310
EC	25,000.0	0.0235	0.8261	664.66	1.2259	0.9033
TR	16,666.7	0.0105	0.9512	379.66	1.5576	0.9979
VR	16,666.7	0.1200	0.9870	2,258.91	2.3866	0.9832
PA	16,666.7	0.0016	0.8804	52.19	1.2309	0.9983
C	12,500.0	0.0047	0.8674	186.42	1.5853	0.9966

RC= testa de ricino, JC= testa de jatropha, EO= estiércol ovino, EB= estiércol bovino, EC= estiércol de conejo, TR= turba, VR= vermicompost, PA= paja de avena y C= carbonatita.

La máxima adsorción de Zn predicha por Langmuir para el VR fue de 16,666.7 mg kg<sup>-1</sup>, mientras que para EB y EC de 20,000 y 25,000 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente (Figura 10). La única isoterma que no se ajustó a ninguno de los dos modelos fue la del EO. Lo que contrasta con el estudio que realizó Kandah (2001) en el que observó que los valores de adsorción de Zn en EO fueron descritos por el modelo de Freundlich ( $R^2= 0.99$ ). Mientras que Las constantes  $K_f$  y  $n$  fueron de 1.72 y 1.18, respectivamente, lo que significó una adsorción favorable.

La máxima capacidad de adsorción de Zn en JC predicha por la ecuación de Langmuir se asemeja a lo encontrado por Mohammad *et al.* (2010) quienes mencionaron que los datos de adsorción de Zn en JC (0.4 g) a partir de soluciones con 2 a 50 mg L<sup>-1</sup> se

ajustaron al modelo de Langmuir (monocapa), con un  $R^2$  mayor a 0.99. La capacidad máxima de adsorción ( $Q_m$ ) así como la afinidad del Zn a los sitios de unión y la energía de retención ( $b$ ) fueron de  $12.3 \text{ mg kg}^{-1}$  y  $0.25 \text{ L mg}^{-1}$ , respectivamente.

Según Jordão *et al.* (2009) en el estudio de estabilización de EPT que realizaron, las concentraciones de Zn que se adsorbieron en VR a pH de 2 y 6, fueron adecuadamente descritas por el modelo de Langmuir ( $R^2= 0.96$  y  $R^2= 0.98$ ). Las cantidades máximas de adsorción de Zn en este material fueron similares en ambos pH ( $20.5$  y  $20.3 \text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente). Mientras que los parámetros de afinidad entre adsorbato y adsorbente ( $b$ ) fueron de  $0.07$  y  $0.16$  lo que indicó, según los autores, una fuerte unión entre los dos. Ambas capacidades máximas de adsorción estimadas por la ecuación de Langmuir fueron poco superiores a las predichas por la misma ecuación para la muestra de VR de este ensayo.

#### **1.4.5.7 Adsorción de Cu de la solución monoelemento**

El análisis estadístico mostró que VR y C fueron las enmiendas que en mayor porcentaje retuvieron Cu ( $p < 0.05$ ). En promedio, con la dosis más alta ( $900 \text{ mg L}^{-1}$ ) se propiciaron los mayores índices de adsorción de Cu en las enmiendas ( $p < 0.05$ ).

Turba, VR y C fueron los materiales que porcentualmente estabilizaron más Cu cuando interactuaron con las dosis de  $45$ ,  $90$  y  $225 \text{ mg L}^{-1}$ . Con la dosis de  $900 \text{ mg L}^{-1}$ , C y TR junto con EC, destacaron en abatir de forma más eficiente la disponibilidad de Cu ( $p < 0.05$ ; Cuadro 12). Ninguna de las dosis de Cu causó diferentes efectos en el porcentaje de adsorción de Cu en JC y C ( $p > 0.05$ ).

La mayor adsorción de Cu entre todos los tratamientos en estudio fue el que ofreció C900 ( $17,959.7 \text{ mg kg}^{-1}$ ). La RC removió entre  $88.3\%$  y  $70.8\%$  la concentración de Cu ( $45$  a  $900 \text{ mg L}^{-1}$ ). En RC45 y RC90 se observaron los mayores porcentajes de remoción de Cu ( $p < 0.05$ ). El pH descendió de  $4.8$  a  $4$  al incrementarse la concentración. Este elemento se adsorbió en JC en porcentajes que fluctuaron de  $91\%$  a  $93\%$  ( $p > 0.05$ ; Cuadro 12). La reacción varió de  $5.6$  a  $4.6$ .

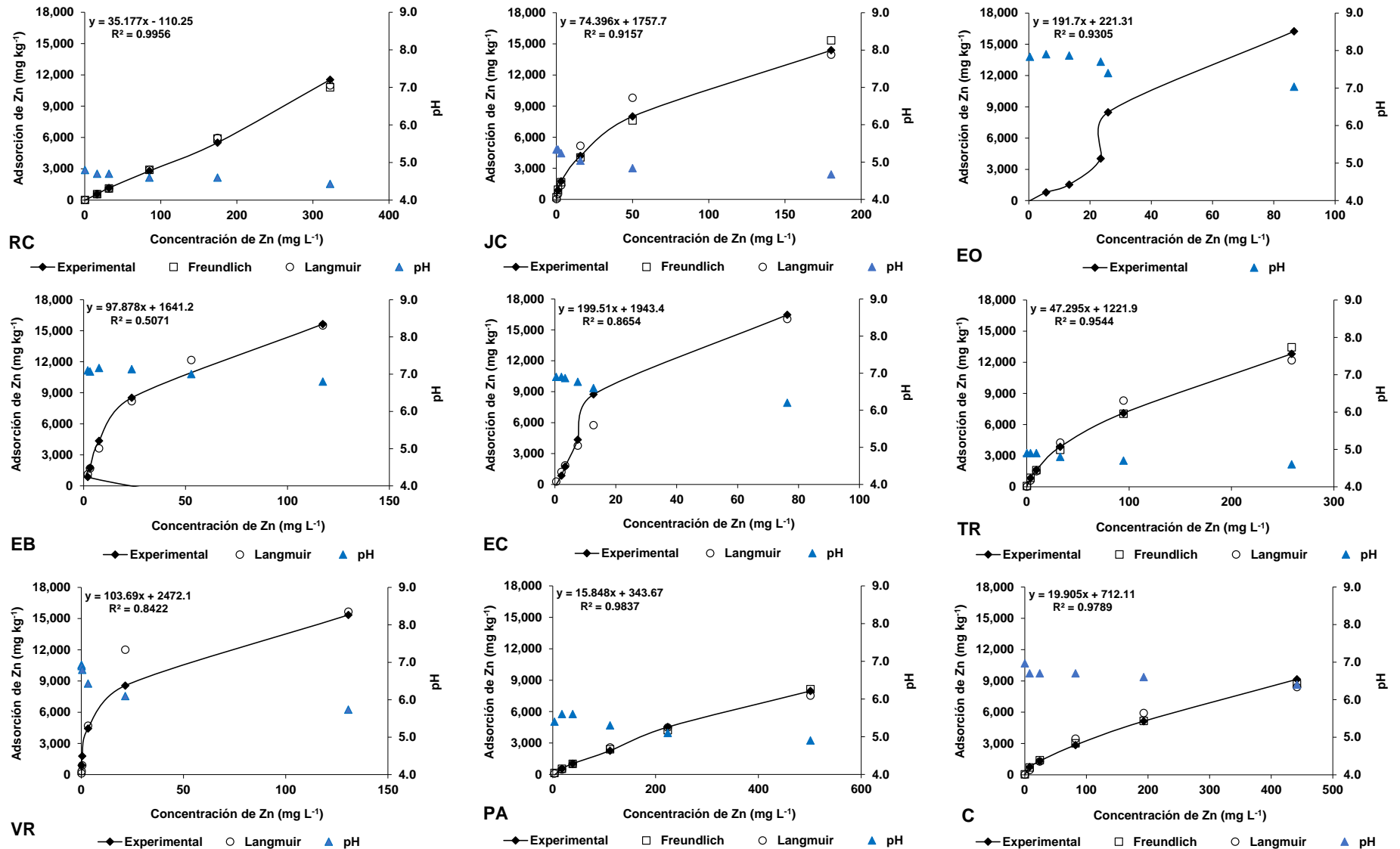


Figura 10. Isothermas de adsorción de Zn y su ajuste a las ecuaciones de Freundlich y Langmuir. RC= testa de ricino, JC= testa de jatropha, EO= estiércol ovino, EB= estiércol bovino, EC= estiércol de conejo, TR= turba, VR= vermicompost, PA= paja de avena y C= carbonatita.

Solongo *et al.* (2017) obtuvieron porcentajes menores de remoción de Cu en RC a los que se lograron en esta investigación. Debido a que este material en dosis de 3.3 g L<sup>-1</sup> retuvo 65.4% de Cu de una solución con 10 mg L<sup>-1</sup>. El pH fluctuó entre 5.9 y 7.2.

En el EO, el Cu se adsorbió en 91.5% (16,425.2 mg kg<sup>-1</sup>) al adicionar en equilibrio este elemento en 900 mg L<sup>-1</sup>. Este fue el mayor porcentaje observado en los cuatro tratamientos ( $p < 0.05$ ). Con 45, 90 y 225 mg L<sup>-1</sup> la efectividad en la estabilización de Cu fue de 78.6%, 78.4% y 77.1%, respectivamente (Cuadro 12). Los valores de pH para los tratamientos con EO fueron los mayores entre todos los que se estudiaron (7.7 a 7.1), pero con tendencia disminuir en función del incremento de la concentración, lo que implica la ocurrencia de adsorción química.

Cuadro 12. Adsorción de Cu (porcentaje) en las enmiendas en estudio.

Enmienda	Dosis inicial de Cu (mg L <sup>-1</sup> )			
	45	90	225	900
RC	88 ± 1 aCD	87 ± 0 aD	80 ± 0 bEF	71 ± 1 cDE
JC	91 ± 1 aBC	92 ± 1 aBC	91 ± 1 aBC	93 ± 5 aBCD
EO	79 ± 0 bD	78 ± 1 bEF	77 ± 1 bFG	91 ± 1 aCDE
EB	90 ± 0 bBC	88 ± 1 bCD	81 ± 1 cDE	94 ± 0 aBCD
EC	87 ± 1 bD	87 ± 1 bDE	86 ± 1 bCD	96 ± 3 aABC
TR	100 ± 0 aA	100 ± 0 aA	100 ± 0 aAB	94 ± 0 bABC
VR	99 ± 0 abAB	99 ± 0 abAB	100 ± 0 aA	98 ± 0 bAB
PA	77 ± 10 aD	62 ± 2 abF	54 ± 12 bG	43 ± 7 bE
C	100 ± 0 aA	100 ± 0 aA	100 ± 0 aA	100 ± 0 aA

Letras minúsculas iguales indican medias estadísticamente similares entre los tratamientos de dosis en cada enmienda, mientras que las letras mayúsculas al comparar la enmiendas en cada dosis de Cu (Tukey  $\alpha=0.05$ ). Se muestran promedios y desviación estándar, n=3. RC= testa de ricino, JC= testa de jatropha, EO= estiércol ovino, EB= estiércol bovino, EC= estiércol de conejo, TR= turba, VR= vermicompost, PA= paja de avena y C= carbonatita.

En EB, el Cu en concentraciones de 45 y 900 mg L<sup>-1</sup>, se adsorbió en mayores proporciones (90.1% y 93.8%, respectivamente;  $p < 0.05$ ). La máxima cantidad de Cu que removió EB de la solución fue de 16,877.8 mg kg<sup>-1</sup> con EB900. El pH tuvo mínima variación al oscilar entre 7 y 7.2, es decir, hubo muy poca liberación de protones. La adsorción de Cu por EB en la solución con 45 mg L<sup>-1</sup> se asemeja a lo que obtuvieron

Taza y Díaz (2018) con 94.7% en una suspensión con 50 mg L<sup>-1</sup> (Cuadro 12). La reacción en la solución fue similar también (6.5).

El EC presentó porcentajes de adsorción de Cu que oscilaron entre 86% y 96.1%. El mayor porcentaje y cantidad removida de Cu se observó en EC900 (96.1%, 17,929 mg kg<sup>-1</sup>). El pH descendió 0.5 unidades cuando la concentración de Cu en solución aumentó de 45 a 900 mg L<sup>-1</sup>, lo que sugiere adsorción física.

La TR retuvo 94.2% de Cu en solución cuando la dosis inicial de este elemento fue de 900 mg L<sup>-1</sup> (16,963 mg kg<sup>-1</sup>). Sin embargo, este porcentaje fue menor en comparación con los que se obtuvieron al aplicar concentraciones de 45, 90 y 225 mg L<sup>-1</sup> de Cu y obtener así más de 99% de adsorción ( $p < 0.05$ ; Cuadro 12). En este caso el pH disminuyó de 5 a 3.9 al aumentar la dosis de Cu de 45 a 900 mg L<sup>-1</sup>.

Gupta *et al.* (2009) estudiaron la adsorción de Cu en TR irlandesa, y encontraron que el incremento en el pH de 2 a 6 en soluciones con 100 mg L<sup>-1</sup> de Cu propició que la remoción de este metal también aumentara hasta 19 mg g<sup>-1</sup> a pH 4.5. Concentración superior a la máxima que se obtuvo en este ensayo con TR900 (16,963 mg kg<sup>-1</sup>). Los autores explicaron que este fenómeno fue porque el ion cobre formó complejos con los grupos funcionales superficiales de la turba (-COOH y -OH) mediante reacciones de intercambio iónico. Estos grupos a altos valores de pH comenzaron a neutralizarse cambiando su actividad, y con ello sus propiedades de unión.

En promedio, el Cu fue el elemento que en mayor porcentaje se adsorbió en VR en comparación con Pb, Cd, Zn y As. Aunque todos los tratamientos con VR retuvieron más del 98% del total de Cu en solución, VR45, VR90 y VR225 fueron quienes, estadísticamente mostraron mayor eficiencia para estabilizar este elemento ( $p < 0.05$ ). Sin embargo, VR900 adsorbió la mayor cantidad de Cu (17,815.8 mg kg<sup>-1</sup>). El pH decreció 6.9 a 5.2 al pasar de la concentración menor de Cu a la mayor.

Los porcentajes más altos de estabilización de Cu en PA fueron 77.3% y 61.9% con los tratamientos PA45 y PA90, respectivamente ( $p < 0.05$ ). Utilizando las concentraciones de Cu más altas (225 y 900 mg L<sup>-1</sup>) la eficiencia adsorbente en PA disminuyó a menos

de 55% (Cuadro 12). El pH fluctuó de 5.3 a 3.8. Al igual que en el VR, en la C el Cu fue el elemento que mayormente se adsorbió en este material (> 99%) en comparación con Pb, Cd, Zn y As. La reacción del equilibrio bajó de 6.9 a 5.9 al aumentar la concentración.

Ríos *et al.* (1999) en su reporte de adsorción de metales en residuos agrícolas mencionaron que la PA en dosis de 0.5 g logró estabilizar hasta 5,170 mg kg<sup>-1</sup> de Cu de una solución con 20 mg L<sup>-1</sup>. En el intervalo de pH de 2 a 6, los investigadores señalaron que cuanto más alto fue el valor de la reacción, la eficiencia de remoción por parte de la PA fue mayor (84.5%). Estos datos concuerdan con los que encontraron Górecka y Stachowiak (2002) quienes dicen que a pH de 6.6 la adsorción de Cu en hojuelas de avena (en dosis de 1 g) fue de 75%, mientras que a pH de 8.7 hasta 81.1%, en soluciones con 100 mg L<sup>-1</sup> de Cu, estos porcentajes fueron menores a los que se observaron en los tratamientos con PA en este ensayo.

Según Sdiri e Higashi (2013) la eficiencia de retención de Cu en calcita (en dosis de 0.06 g) en soluciones de 20 mL con 10 mg L<sup>-1</sup> y pH inicial de 6, varió de 37.7% a 91%. Después del equilibrio el valor de la reacción fue de 7.7 lo que sugirió que la eliminación del Cu de la fase acuosa estuvo condicionada mayormente por la precipitación como CuCO<sub>3</sub>. Zheng *et al.* (2007) informaron que el mayor porcentaje de Cu (II) que se adsorbió en hidroxiapatita (> 90%) fue cuando la reacción del medio fue de 6. Estos resultados se observaron en un pH similar con el que se adsorbió la totalidad de Cu en los tratamientos con C en la presente investigación (6-7).

La dosis de Cu en solución se relacionó positivamente ( $r > 0.98$ ,  $\alpha = 0.05$ ) con la adsorción experimental en las enmiendas. En los tratamientos con RC, JC, TR y VR hubo una relación negativa alta ( $r > 0.90$ ,  $\alpha = 0.05$ ) entre los valores de la reacción con la cantidad de Cu añadida y con la que se adsorbió en estos materiales, debido principalmente a la sustitución de H por Cu en los sitios activos del adsorbente y su traslado a la fase acuosa.

Al incrementarse el pH hasta 4.8, el porcentaje de eficiencia de adsorción de Cu solo aumentó de forma constante en RC ( $r = 0.95$ ,  $\alpha = 0.05$ ) debido a que en esas condiciones la mayor parte de este elemento en solución estuvo como ion Cu<sup>2+</sup>. En los tratamientos con EO el porcentaje de remoción de Cu disminuyó con el incremento del pH de 7.1 a

7.8 (91.5% a 77.1%;  $r = -0.95$   $\alpha = 0.05$ ). Lo anterior sugiere que aunque las concentraciones en equilibrio de este elemento fueron bajas, no se pueden atribuir estos resultados exclusivamente a un fenómeno de adsorción sino a la ocurrencia de otras reacciones y a la formación de otras especies poco solubles como  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (Cuizano *et al.*, 2010).

#### 1.4.5.8 Ajuste de la adsorción de Cu a las ecuaciones de Freundlich y Langmuir

El modelo de Langmuir describió adecuadamente la remoción de Cu en la TR. El coeficiente de correlación muestra que con este modelo los datos experimentales estuvieron mínimamente dispersos (0.99) por lo que se considera como un buen ajuste (Figura 11 y Cuadro 13). La constante de afinidad  $b$  fue alta, lo que denota que hubo fuerte atracción sobre el adsorbente y máxima adsorción de Cu de  $16,666.7 \text{ mg kg}^{-1}$  ( $Q_m$ ), respectivamente.  $R_L$  se mantuvo entre 0 y 1 que indica la adsorción favorable de Cu, mientras que el análisis de mínimos cuadrados también corrobora el ajuste adecuado de los datos experimentales a este modelo.

Al igual que en esta investigación, los valores de remoción de Cu al emplear TR fueron bien descritos por la ecuación de Langmuir según Koivula *et al.* (2009). El coeficiente de correlación y la capacidad máxima de adsorción en este biosorbente fueron de 0.96 y  $320 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente. Lo anterior se produjo a pH que varió entre 1.8 y 3.2. La adsorción de Cu por RC y PA fue descrito de manera adecuada con el modelo de Freundlich. Ambos coeficientes de correlación superaron 0.98 (Cuadro 13). La prueba de mínimos cuadrados entre los valores de la isoterma experimental y la predicha por Freundlich para las enmiendas JC, EO, EB, EC, VR y C fue deficiente (Figura 11).

Lo cual contrasta con el estudio que realizaron Taza y Díaz (2018), en el que observaron que la adsorción de Cu en EB tuvo un ajuste adecuado al modelo de Langmuir ( $R^2 = 0.99$ ), con una máxima capacidad de adsorción de  $946 \text{ mg kg}^{-1}$ . Según Kandah *et al.* (2003) la adsorción de Cu en EO fue mejor descrita por el modelo de Freundlich. Esto lo dedujeron al observar valores de  $K_f$  de 1.87 y  $n$  de 1.45. Además, el coeficiente de correlación fue  $> 0.99$ .



Cuadro 13. Parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich para la adsorción de Cu.

Enmienda	Modelo Langmuir			Modelo Freundlich		
	$Q_m$	$b$	$R^2$	$K_f$	$n$	$R^2$
RC	20,000.0	0.0064	0.9051	263.88	1.4245	0.9954
JC	250,000.0	0.0008	0.0100	215.87	1.0192	0.9698
EO	-11,111.1	-0.0057	0.4888	32.61	0.7693	0.9017
EB	-250,000.0	-0.0006	0.0011	158.71	0.9850	0.8664
EC	-10,000.0	-0.0118	0.3346	62.49	0.7359	0.8307
TR	16,666.7	0.3000	0.9979	3,513.18	2.1505	0.9328
VR	33,333.3	0.1500	0.2918	4,274.64	1.2890	0.6308
PA	11,111.1	0.0035	0.8120	142.72	1.5987	0.9858
C	20,000.0	1.0000	0.1645	12,356.63	0.8719	0.8416

RC= testa de ricino, JC= testa de jatropha, EO= estiércol ovino, EB= estiércol bovino, EC= estiércol de conejo, TR= turba, VR= vermicompost, PA= paja de avena y C= carbonatita.

Matos y Arruda (2003) observaron que la ecuación de Langmuir modeló de forma adecuada los valores de adsorción de Cu en VR ( $R^2= 0.99$ ). Los resultados partieron de la interacción entre 3 g de VR con soluciones que contenían de 0 a 300 mg L<sup>-1</sup> de este elemento. La capacidad máxima de adsorción de Cu estimada por este modelo fue de 32.6 mg g<sup>-1</sup>. Lo cual difiere al deficiente ajuste a la ecuación de Langmuir de los datos de adsorción de Cu en VR en este experimento.

Zheng *et al.* (2007) evaluaron la capacidad de retención de Cu en hidroxiapatita (de 0.1 a 3 g en 200 mL de solución con concentraciones de 60 a 200 mg L<sup>-1</sup>). Encontraron que los valores de remoción de Cu de la fase acuosa fueron descritos adecuadamente por el modelo de Langmuir ( $R^2= 0.99$ ). La adsorción máxima de Cu estimada por esta ecuación fue de 142.9 mg g<sup>-1</sup>, mientras que el parámetro  $b$  establece que existió afinidad entre adsorbente y adsorbato.

#### 1.4.5.9 Adsorción de As de la solución monoelemento

Los materiales que adsorbieron más As fueron RC, EB, TR, VR y C ( $p < 0.05$ ). Las dosis de As en solución generaron diferencias significativas en los porcentajes de remoción en las enmiendas ( $p < 0.05$ ).

Al interactuar con 225 mg L<sup>-1</sup> de As, las enmiendas lograron los mayores porcentajes de remoción de este elemento ( $p < 0.05$ ). En equilibrio con 45 mg L<sup>-1</sup> de As, RC, EB y C adsorbieron en mayor porcentaje este elemento ( $p < 0.05$ ). Con las dosis intermedias de As (90 y 225 mg L<sup>-1</sup>), todas las enmiendas mostraron efectos estadísticamente similares para remover As ( $p > 0.05$ ). JC fue el que menos retuvo As cuando interactuó con 900 mg L<sup>-1</sup>, en comparación con los demás materiales ( $p < 0.05$ ; Cuadro 14). La mayor retención de As se presentó en C900 con 11,246.1 mg kg<sup>-1</sup>.

Se observó una disminución constante en la estabilización de As por la RC al incrementarse la concentración de este elemento de 45 a 900 mg L<sup>-1</sup> (90.1% a 44.1%), por efecto de la saturación de los sitios de reacción. Con la dosis de 45, 90 y 225 mg L<sup>-1</sup> de As se observaron los mayores porcentajes de adsorción ( $p < 0.05$ ). El pH pasó de 5.2 a 5 al aumentar la concentración de As.

La JC alcanzó una adsorción máxima de As (81.7%; es decir 3,674.8 mg kg<sup>-1</sup>) con 225 mg L<sup>-1</sup> en la solución inicial ( $p > 0.05$ ). Este porcentaje disminuyó a 36.5% al adicionar la solución con 900 mg L<sup>-1</sup> de As. JC45 y JC90 mostraron efectos estadísticamente iguales ( $p > 0.05$ ; Cuadro 14). Los valores reacción fluctuaron entre 6.4 y 6.2, similarmente a RC.

El As mostró mayor afinidad a adsorberse en EO90 y EO225 (70.8% y 75.9%, respectivamente). Comparado con EO225, EO900 adsorbió 23.5% menos de As. En estos tratamientos se observaron los niveles de pH mayores del experimento (8.3 a 8.8). Con EB la disminución porcentual en la adsorción de As (80.7% a 47.3%) fue significativa ( $p < 0.05$ ) al concentrarse la solución con este elemento de 225 a 900 mg L<sup>-1</sup> (Cuadro 14).

La eficiencia para remover As de la solución fue estadísticamente igual en EB45, EB90 y EB225 ( $p > 0.05$ ). El pH fluctuó entre 7.6 y 7.9 sin correlacionarse con la cantidad de As retenido. Debido a que la adsorción de As no se asocia con la liberación de protones de la superficie adsorbente, la retención de aniones no desplaza protones de los sitios de retención.

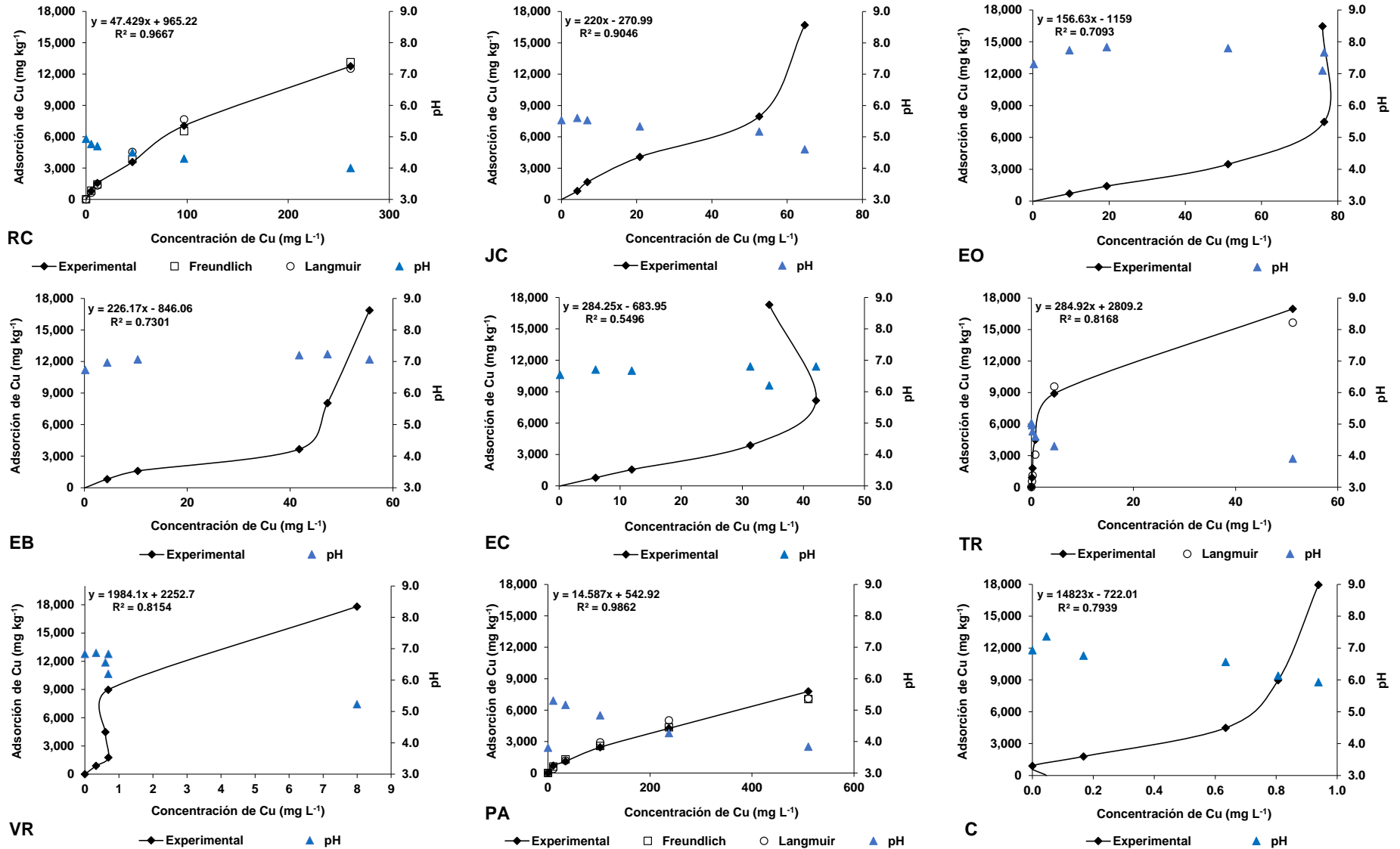


Figura 11. Isothermas de adsorción de Cu y su ajuste a las ecuaciones de Freundlich y Langmuir. RC= testa de ricino, JC= testa de jatropha, EO= estiércol ovino, EB= estiércol bovino, EC= estiércol de conejo, TR= turba, VR= vermicompost, PA= paja de avena y C= carbonatita.

Rahman *et al.* (2013) reportaron que en condiciones aerobias, EB en dosis de 1, 2 y 6 g L<sup>-1</sup> removi6 90.4%, 69.4% y 90.1% del As (III) en soluciones acuosas de 12 mL con concentraciones iniciales de 1.7, 6.1 y 6.4 µg L<sup>-1</sup>, respectivamente. En ausencia de ox6geno, los porcentajes de adsorción fueron de 92.1%, 63.8% y 83.5%. Estos resultados, en promedio, fueron mayores a los que EB tuvo en esta investigación.

El EC adsorbi6 m6s As a medida que la concentraci6n aument6. Con 45, 90 y 225 mg L<sup>-1</sup> de As en equilibrio, el porcentaje retenido en EC fue de 66.8%, 70.2% y 79.3%, respectivamente. El efecto de estos tratamientos fue similar ( $p > 0.05$ ). Cuando se utiliz6 la soluci6n con 900 mg L<sup>-1</sup> hubo una considerable disminuci6n de 26.8% con respecto a la adsorción con 225 mg L<sup>-1</sup> (52.5%;  $p < 0.05$ ; Cuadro 14). El pH se mantuvo entre 7.4 y 7.7.

Del total de As que se adicion6 (45 y 900 mg L<sup>-1</sup>), la TR solo removi6 66.6% y 49.7%, respectivamente. Estos porcentajes fueron significativamente menores en comparaci6n a los que se observaron con TR90 y TR225, los cuales adsorbieron 81.2% y 82.6%, respectivamente ( $p < 0.05$ ). El pH vari6 m6nimamente entre los tratamientos al fluctuar de 7.2 a 7.3.

Al igual que en TR, en VR con la dosis de 45 y 900 mg L<sup>-1</sup> se presentaron los menores porcentajes de remoci6n de As (71% y 46.5%, respectivamente;  $p < 0.05$ ). Valores estad6sticamente menores en contraste a 77.9% y 84.5%, que obtuvieron VR90 y VR225, respectivamente. El pH se abati6 al concentrar m6s la soluci6n con As (de 8.2 a 7.7).

La PA adsorbi6 79.3% (3,570.6 mg kg<sup>-1</sup>) de As de la soluci6n con 225 mg L<sup>-1</sup>. Al aumentar la dosis a 900 mg L<sup>-1</sup> la eficiencia para retener As disminuy6 24.8% (54.5%). Con dosis de 45 y 90 mg L<sup>-1</sup> de As la enmienda adsorbi6 63.4% y 68.4%, respectivamente. Los porcentajes de remoci6n de As con PA45, PA90 y PA225 fueron estad6sticamente similares ( $p > 0.05$ ; Cuadro 14). La reacci6n del equilibrio descendió 0.3 unidades a medida que la dosis del elemento en soluci6n aument6 al pasar de 5.5 a 5.2.

Cuadro 14. Adsorción de As (porcentaje) en las enmiendas en estudio.

Enmienda	Dosis inicial de As (mg L <sup>-1</sup> )			
	45	90	225	900
RC	91 ± 9 aA	77 ± 1 aAB	79 ± 4 aA	44 ± 13 bAB
JC	66 ± 2 bDE	59 ± 3 bB	82 ± 5 aA	36 ± 6 cB
EO	71 ± 0 abBCD	69 ± 5 aAB	76 ± 5 aA	52 ± 11 bAB
EB	73 ± 1 aABC	79 ± 7 aAB	81 ± 4 aA	47 ± 6 bAB
EC	67 ± 2 abCDE	71 ± 10 aAB	79 ± 3 aA	52 ± 8 bAB
TR	67 ± 3 bDE	81 ± 3 aA	83 ± 5 aA	50 ± 6 cAB
VR	71 ± 4 bBCD	78 ± 2 abAB	84 ± 2 aA	46 ± 5 cAB
PA	63 ± 0 abE	68 ± 11 abAB	79 ± 4 aA	54 ± 9 bAB
C	79 ± 2 aAB	78 ± 1 aAB	81 ± 7 aA	62 ± 9 bA

Letras minúsculas iguales indican medias estadísticamente similares entre los tratamientos de dosis en cada enmienda, mientras que las letras mayúsculas al comparar la enmiendas en cada dosis de As (Tukey  $\alpha=0.05$ ). Se muestran promedios y desviación estándar, n=3. RC= testa de ricino, JC= testa de jatropha, EO= estiércol ovino, EB= estiércol bovino, EC= estiércol de conejo, TR= turba, VR= vermicompost, PA= paja de avena y C= carbonatita.

La adsorción de As en la C se incrementó de manera constante (de 79% a 81.3%) a la par de la concentración de este elemento en equilibrio (de 45 a 225 mg L<sup>-1</sup>). Sin embargo, al adicionar la dosis con 900 mg L<sup>-1</sup> de As el porcentaje de adsorción bajó hasta 62.5%. Los porcentajes de adsorción de As en C45, C90 y C225 no fueron significativamente diferentes ( $p > 0.05$ ). El pH disminuyó 0.3 unidades al pasar de la mayor a la menor concentración de As.

A mayor concentración de As en la solución mayor adsorción ( $r > 0.90$ ,  $\alpha = 0.05$ ). A excepción de EB y PA no hubo correlación entre las dosis de las enmiendas con el pH ( $r < 0.85$ ,  $\alpha = 0.05$ ). Solo se observó relación entre el pH y las concentraciones de As que adsorbió VR ( $r = -0.89$ ,  $\alpha = 0.05$ ), y con los porcentajes de retención de As en EB ( $r = -0.90$ ,  $\alpha = 0.05$ ) debido al desplazamiento de H<sup>+</sup> de los sitios activos en la superficie del EB por especies de As<sup>3+</sup> (H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>) disponibles en ese intervalo de pH (7.4 a 8; Jones, 2007).

#### 1.4.5.10 Ajuste de la adsorción de As a las ecuaciones de Freundlich y Langmuir

Las isotermas de adsorción de As en RC, JC, EB, VR y C mostraron afinidad al ajuste del modelo de Langmuir (Figura 12). Las concentraciones de As disminuyeron ligeramente, ya que sus coeficientes de correlación fluctuaron de 0.85 a 0.97. La constante b tuvo valores bajos, lo que sugiere baja afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. El modelo de Langmuir predijo que la RC, la JC y el adsorben la cantidad máxima de 10,000 mg kg<sup>-1</sup> de As, mientras que el EB y la C 11,111.1 y 16,666.7 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente (Cuadro 15).

El parámetro de equilibrio  $R_L$  así como el análisis de mínimos cuadrados reafirman la certeza de predicción del modelo de Langmuir. El modelo de Freundlich no se adecuó a los datos de adsorción de ninguna enmienda, debido al comportamiento asintótico de las curvas (Figura 12).

Cuadro 15. Parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich para la adsorción de As.

Enmienda	Modelo Langmuir			Modelo Freundlich		
	$Q_m$	b	$R^2$	$K_f$	n	$R^2$
RC	10,000.0	0.0141	0.9737	398.56	1.8954	0.8772
JC	10,000.0	0.0063	0.8528	174.70	1.5521	0.6150
EO	14,285.7	0.0047	0.7739	108.79	1.2425	0.8288
EB	11,111.1	0.0087	0.9248	195.84	1.4643	0.8059
EC	14,285.7	0.0047	0.7149	106.07	1.2270	0.7991
TR	12,500.0	0.0070	0.8090	184.84	1.4178	0.7400
VR	10,000.0	0.0099	0.9000	224.59	1.5149	0.7043
PA	20,000.0	0.0028	0.5219	75.63	1.1387	0.8434
C	16,666.7	0.0058	0.8529	145.58	1.2412	0.9077

RC= testa de ricino, JC= testa de jatropha, EO= estiércol ovino, EB= estiércol bovino, EC= estiércol de conejo, TR= turba, VR= vermicompost, PA= paja de avena y C= carbonatita.

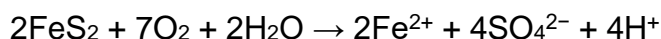
La adsorción física de Cd, Zn y Cu en algunas enmiendas estuvo impulsada por fuerzas de Van de Waals (formación de multicapas). En otros materiales, estos mismos elementos y el As se adsorbieron a su superficie mediante enlaces químicos debido a que este tipo de adsorción depende significativamente de las configuraciones

electrónicas particulares del grupo de superficie y del ion complejado (Porta *et al.*, 2003). La presencia de adsorción en multicapas pudo deberse principalmente a la no especificidad entre el adsorbato y el adsorbente o a la modificación de la superficie de adsorción al aumentar la concentración del soluto en equilibrio, por formación de capas múltiples.

#### **1.4.6 Experimento de adsorción de EPT de lixiviado de mina con enmiendas**

##### **1.4.6.1 Descripción química del lixiviado de mina**

El Zn y el As fueron los elementos que en mayor concentración soluble se presentaron en el lixiviado. Mientras que las concentraciones de Cu, Cd y Pb fueron de 7.2, 1 y 0.2 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. El pH fue fuertemente ácido (Cuadro 16), debido al estado oxidado de los residuos y a su alto contenido de azufre (3.7%). Por la alta concentración total de S y Fe en el residuo de mina (generador del lixiviado), se puede sugerir que su composición mineralógica tiene contenido considerable de pirita (FeS<sub>2</sub>) (Aduvire, 2006). Esto explica la generación de drenaje ácido principalmente por la exposición y oxidación de estos minerales:



Lo que coincide con la clasificación de Morin y Hutt (2001) quienes describen que la acidez generada en este efluente es por la oxidación de minerales (principalmente sulfuros), y está asociado a minas metálicas, de carbón y piritas. Además del FeS<sub>2</sub>, aunque en menor proporción, otros minerales sulfurados como PbS, CuS, Cu<sub>2</sub>S, NiS y FeAsS pudieron generar la acidez en el lixiviado (Rambabu *et al.*, 2020). El efluente resultante de este proceso es bajo en materiales orgánicos, alto en sales de hierro disuelto y a menudo contiene ácido sulfúrico que se deprotona por lo que pH puede estar por debajo de 2.

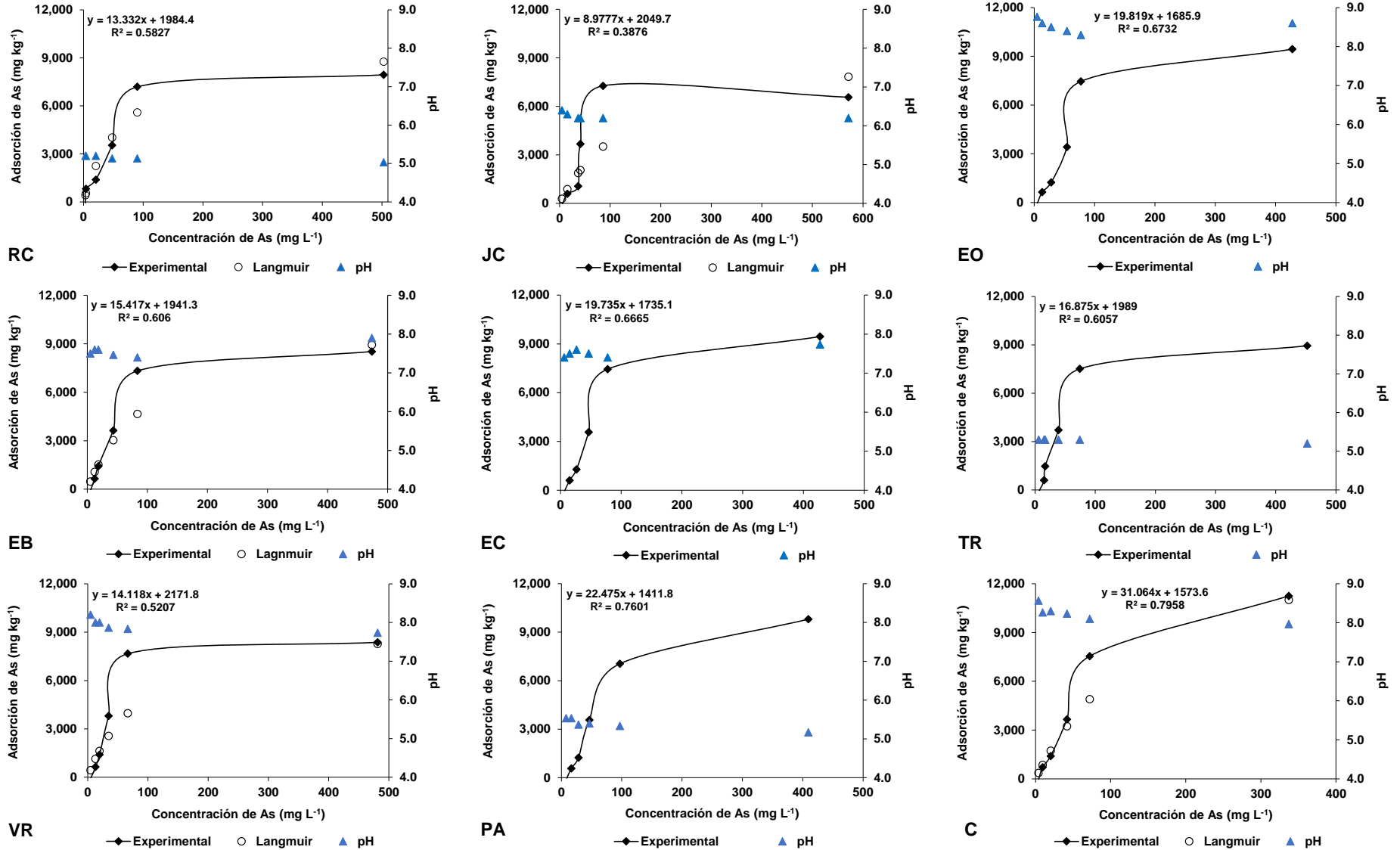


Figura 12. Isothermas de adsorción de As y su ajuste a las ecuaciones de Freundlich y Langmuir. RC= testa de ricino, JC= testa de jatropha, EO= estiércol ovino, EB= estiércol bovino, EC= estiércol de conejo, TR= turba, VR= vermicompost, PA= paja de avena y C= carbonatita.



Además, el hidronio compite por los sitios de adsorción en los coloides del suelo con los que el lixiviado interactúa disminuyendo la retención de diversos EPT. En los EPT se encuentran fácilmente disponibles para las plantas (Abollino *et al.*, 2002). Es posible que las plantas absorban y acumulen cierta fracción de estos elementos, lo que puede ocasionar un grave peligro para la salud.

Cuadro 16. pH y concentración soluble de Pb, Cd, Zn, Cu y As en lixiviados de residuos de mina Preisser de Zimapán, Hidalgo.

<b>Variable</b>	<b>Lixiviado de mina</b>
pH	2.2 ± 0.3
Pb (mg L <sup>-1</sup> )	0.2 ± 0.0
Cd (mg L <sup>-1</sup> )	1.0 ± 0.2
Zn (mg L <sup>-1</sup> )	159.0 ± 1.0
Cu (mg L <sup>-1</sup> )	7.2 ± 3.2
As (mg L <sup>-1</sup> )	44.8 ± 1.4

De acuerdo con la NOM-157-SEMARNAT-2009 que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos de mina y extractos acuosos, las concentraciones solubles de Cd y As en el lixiviado rebasaron los límites permisibles fijados por la misma.

La cantidad de Pb en el lixiviado no se considera peligrosa (Cuadro 17). Según la NOM-001-SEMARNAT-1996 se debe prevenir el contacto de este efluente con reservas de agua y suelo debido a que las concentraciones solubles de Cd, Zn, Cu y As excedieron la concentración permitida de contaminantes para las descargas residuales en aguas y bienes nacionales. Además, el pH estuvo fuera del intervalo permisible que señala esta norma (de 5 a 10). Este criterio coincidió con los parámetros de calidad en aguas naturales y para consumo humano señalados por la OMS (2011).

Los valores solubles de Pb, Zn y Cu que se cuantificaron en el lixiviado también son mayores a los límites máximos totales permisibles que establece la EPA (US-EPA, 1994) después del tratamiento para disminuir la concentración de contaminantes en efluentes mineros (Cuadro 17). Se compara con esta referencia por ser definida para proteger los recursos naturales. Así mismo, las concentraciones de Cd, Zn, Cu y As y el pH estuvieron

fuera del intervalo establecido en efluentes de mina de explotación de minerales de Fe según el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible de Colombia (2015) y también con los límites permisibles de Zn, Cu y As en efluentes de unidades minero-metalúrgicas dispuestas por el Ministerio de Energía y Minas de Perú (1996).

Cuadro 17. Parámetros de calidad en aguas naturales, de consumo humano y uso agrícola.

Parámetro	EPA	NOM-157- SEMARNAT-2009	NOM-001- SEMARNAT-1996	MADS*	MEM**
	Efluentes de mina	Extracto PECT***	Efluentes de descarga	Efluente de mina (minerales de Fe)	Efluentes de unidades minero-metalúrgicas
pH	6 a 9	-	5 a 10	6 a 9	6 a 9
Pb (mg L <sup>-1</sup> )	0.6	5.0	1.0	0.2	0.4
Cd (mg L <sup>-1</sup> )	0.1	1.0	0.4	0.05	-
Zn (mg L <sup>-1</sup> )	1.5	-	20	3.0	3.0
Cu (mg L <sup>-1</sup> )	0.3	-	6.0	1.0	1.0
As (mg L <sup>-1</sup> )	1.0	5.0	0.4	0.1	1.0

\*Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible de Colombia (2015).

\*\*Ministerio de Energía y Minas de Perú (1996).

\*\*\*Prueba de extracción (lixiviado) para determinar constituyentes que hacen un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.

El valor del pH coincide con los reportados en diversos estudios realizados en efluentes de mina. Los autores (Vadapalli *et al.*, 2012; Romero *et al.*, 2011; Robinson-Lora y Brennan, 2009; Ladeira y Goncalves, 2007) mencionan que la reacción en los drenajes ácidos de mina generalmente fluctúan entre 2 y 4. Esta variación está condicionada por los elementos extraídos y de las condiciones en los sitios de donde se extraen y almacenan (Johansson *et al.* 2014). A excepción de Pb y Zn, Burillo *et al.* (2017) reportaron valores similares en lixiviados mineros provenientes de San Luis Potosí. Mencionaron que las concentraciones solubles fueron de 0.3 a 1.9 mg L<sup>-1</sup> de Pb; de 612 a 2,087 mg L<sup>-1</sup> de Zn; de 4.3 a 15.6 mg L<sup>-1</sup> de Cu y de 6 a 124 mg L<sup>-1</sup> de As. Los mayores valores se observaron en las muestras colectadas en los sitios en donde el residuo de mina estuvo expuesto a las condiciones climáticas de la región. El pH oscila entre 2 y 3.

En lixiviados de mina de Taxco, Corrales-Pérez y Martín (2013) hallaron concentraciones solubles de 2.8 a 12.3 mg L<sup>-1</sup> de Cd; de 334 a 1,263 mg L<sup>-1</sup> de Zn; de 6 a 24 mg L<sup>-1</sup> de Cu y 0.7 a 1.3 mg L<sup>-1</sup> de As. El pH en las muestras fluctuó entre 2 y 2.6. Las concentraciones solubles de Cd y Zn fueron considerablemente superiores a los que se cuantificaron en el lixiviado de este estudio. Mientras que los de As resultaron inferiores.

Ayala y Fernández (2019) cuantificaron en lixiviados generados a partir de residuos de una mina de aluminio 14.4, 61.9 y 6 mg L<sup>-1</sup> de Zn, Cd y As solubles, cantidades traza de Cu y Pb y pH de 5.2. Las concentraciones anteriores, excepto la de Cd son menores a las del lixiviado del presente ensayo. Para Pb, Cd, Zn y Cu, Pretisor *et al.* (2002) reportaron concentraciones que fluctuaron entre 0.8 y 0.9 mg L<sup>-1</sup> de Pb; 0.4 y 1.9 mg L<sup>-1</sup> de Cd, de 173 y 288 mg L<sup>-1</sup> de Zn y 462 y 941 mg L<sup>-1</sup> de Cu en lixiviados de mina de Rumania. No detectaron presencia de As. Los anteriores valores de Pb, Cd y Zn se asemejan a los observados en esta investigación.

#### **1.4.6.2 Reacción de equilibrio entre el lixiviado de mina y enmiendas**

Durante el equilibrio, siempre se observó incremento de pH en la suspensión. Los tratamientos con EO, EB, EC y VR incrementaron el pH conforme aumentó su peso en el equilibrio ( $r > 0.90$ ,  $\alpha = 0.05$ ). Es decir, que estas enmiendas lograron neutralizar parcialmente los protones contenidos en el lixiviado (Figura 13).

El EO fue el material que neutralizó mayor proporción de iones hidronio, debido a que aumentó el pH en 4 unidades (de 2.9 a 6.9). El EO4 con pH final de 6.9, logró el mayor valor de este parámetro en comparación con lo que obtuvieron los demás materiales. El EB1 obtuvo pH de 2.8; EB2 4.6 y EB4 6.5. El EC presentó valores de pH de 2.9, 5.3 y 6.3 con 1, 2 y 4 g, respectivamente. Mientras que VR con dosis de 1, 2 y 4 g tuvo pH de 2.8, 4.4 y 5.8. El pH de las suspensiones con C permaneció en 5.8 con los tratamientos C2 y C4 y en 5.4 con C1, el mayor valor obtenido por las cinco enmiendas a esa dosis (Figura 13).

Los porcentajes de adsorción de Cd, Zn y Cu en EO y VR; de Zn en EB; de Cd y Cu en EC y de Cd en C se relacionaron positivamente con la reacción de equilibrio ( $r > 0.90$ ,  $\alpha =$

0.05). Debido a que con el incremento del pH hubo, probablemente, mayor cantidad de sitios cargados negativamente en la superficie activa de los adsorbentes (deprotonación de grupos funcionales) y con ello mayor posibilidad de retención de cationes.

En contraste, las cantidades de As que se adsorbieron en los cinco materiales, así como las concentraciones retenidas de Cu en EC y de Pb, Cd, Zn y Cu en C disminuyeron cuando el pH aumentó en el equilibrio ( $> 0.86$ ,  $\alpha = 0.05$ ). Lo anterior se pudo deberse al desplazamiento de los iones  $H^+$  de los sitios activos a la fase acuosa (quimiosorción; Sparks, 1995).

Conforme el Cd se retuvo en el EO, el Zn también lo hizo ( $r = 0.89$ ,  $\alpha = 0.05$ ). Los porcentajes de adsorción de Cd, Zn y Cu que EO y VR removieron del lixiviado correlacionaron positivamente en cada material ( $r > 0.97$ ,  $\alpha = 0.05$ ). La eficiencia de remoción de Zn y Cu en EB estuvieron relacionadas de manera positiva ( $r = 0.86$ ,  $\alpha = 0.05$ ). Lo mismo se observó con la cantidad de As y Cu que se adsorbieron en EC ( $r = 0.93$ ,  $\alpha = 0.05$ ). Las relaciones positivas entre las cantidades ( $mg\ kg^{-1}$ ) y los porcentajes de remoción de Cd, Zn y Cu en EO, EB y VR, pueden ser resultado de las similitudes en las propiedades atómicas de estos elementos como lo es su radio iónico, su electronegatividad y su energía de ionización (Aceves, 2011).

Con excepción de EO1 y EB1, las tendencias de adsorción ( $mg\ kg^{-1}$ ) en todos los tratamientos coincidieron con las concentraciones iniciales de los EPT en el lixiviado ( $Zn > As > Cu > Cd > Pb$ ). Es decir que, a mayor presencia del elemento en estudio en el lixiviado, mayor la remoción de éste elemento. En EO1 y EB1 se observó que el proceso de adsorción presentó el siguiente orden  $As > Zn > Cu$ .

En el caso de cationes, se argumenta que a mayor electronegatividad y a menor radio iónico hidratado mayor es la adsorción (Al-Degs *et al.*, 2006). Aunque el As tiene mayor electronegatividad y menor radio iónico en comparación con Zn y Cu no fueron estas características las que determinaron que se adsorbiera en mayor cantidad en EO1 y EB1. Ya que los mecanismos de retención en el caso de As son totalmente distintos y por ser superficies negativas podría argumentarse el intercambio de ligando como mecanismo de retención superficial como retención en grupos sulfuro (Langner *et al.*, 2012). En

condiciones acidas se ha reportado la adsorción de As por aumento de la materia orgánica (Wang et al., 2009).

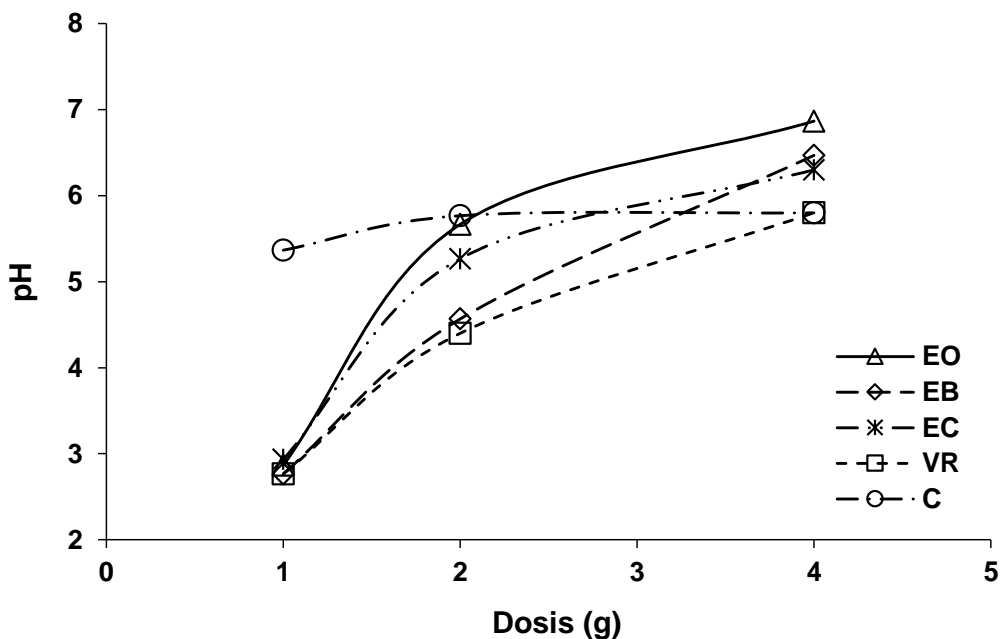


Figura 13. pH del equilibrio entre lixiviados de mina y enmiendas.

Hasta el momento no se han reportado estudios de remoción de EPT de lixiviados de mina utilizando los materiales que se evaluaron en el presente estudio. Por lo que los resultados obtenidos en esta investigación se compararon con ensayos de adsorción en otros biosorbentes y a partir de soluciones multielemento, aguas residuales y efluentes industriales.

### 1.4.6.3 Adsorción de Pb proveniente del lixiviado de mina

Sólo el VR y la C lograron adsorber Pb del lixiviado (de 0.3 a 3 mg kg<sup>-1</sup>). Los porcentajes y las concentraciones que estas enmiendas estabilizaron de Pb en cada una de sus dosis fueron estadísticamente iguales (Cuadro 18;  $p > 0.05$ ). El VR adsorbió entre 18.5% y 59.1% del Pb presente en el lixiviado, sin observarse diferencias entre tratamientos ( $p > 0.05$ ; Cuadro 18).

La C adsorbió 83.2%, 77.7% y 66.6% de Pb del lixiviado con C1, C2 y C4, respectivamente. Porcentajes que fueron estadísticamente similares ( $p > 0.05$ ).

Aparentemente el incremento del pH es necesario para aumentar la eficiencia de la enmienda. Observándose una correlación negativa entre la dosis y la capacidad adsorbente de VR ( $r = -0.89$ ,  $\alpha = 0.05$ ; Cuadro 18). Los porcentajes de adsorción de Pb entre los tratamientos VR y C son estadísticamente iguales ( $p > 0.05$ ).

Las enmiendas EB, EO y EC, en ninguna de las dosis probadas, funcionaron como adsorbentes de Pb proveniente de lixiviado. Lo cual pudo deberse al mayor radio hidratado del Pb en comparación con el de los demás elementos, a la baja afinidad del Pb con el biosorbente o a la presencia de EPT en estas enmiendas.

Cuadro 18. Adsorción por las enmiendas y porcentaje de remoción de Pb en el lixiviado ácido de minas.

Enmienda	Dosis (g)	Pb	
		mg kg <sup>-1</sup>	Adsorción (%)
EO	1	-0.9 ± 0.4 aB	-23.9 ± 12.8 aB
	2	-1.1 ± 1.3 aBC	-59.0 ± 73.6 aBC
	4	-1.8 ± 0.3 aB	-201.3 ± 38.1 aB
EB	1	-1.2 ± 1.9 aB	-33.2 ± 52.7 aB
	2	-3.1 ± 3.0 aC	-175.1 ± 164.5 aC
	4	-1.5 ± 0.3 aB	-164.7 ± 39.0 aB
EC	1	-1.1 ± 0.8 aB	-31.3 ± 22.3 aB
	2	-2.0 ± 0.3 aC	-111 ± 14.9 aC
	4	-1.2 ± 0.6 aB	-138.9 ± 63.1 aB
VR	1	0.9 ± 0.5 aAB	24.0 ± 14.0 aAB
	2	0.3 ± 0.4 aAB	18.5 ± 22.5 aAB
	4	0.5 ± 0.3 aA	59.1 ± 30.5 aA
C	1	3.0 ± 0.2 aA	83.2 ± 5.5 aA
	2	1.4 ± 0.3 aA	78.7 ± 20.0 aA
	4	0.6 ± 0.4 bA	66.6 ± 48.4 aA

Letras minúsculas iguales indican medias estadísticamente similares entre los tratamientos de cada enmienda, mientras que las letras mayúsculas iguales indican similitudes entre medias al comparar todos los tratamientos (Tukey  $\alpha = 0.05$ ). Se muestran promedios y desviación estándar,  $n = 3$ .

También es posible que la formación de complejos orgánicos de plomo solubles, controlen las reacciones al adicionar las enmiendas orgánicas, lo que implica liberación de Pb poco tiempo después de la adición de las enmiendas (Weil y Brady, 2017).

#### 1.4.6.4 Adsorción de Cd proveniente del lixiviado de mina

La C y el VR estabilizaron Cd con más eficiencia ( $p < 0.05$ ). En promedio, la dosis de 4 g favoreció mayor remoción de este elemento en las cinco enmiendas, en comparación 1 y 2 g ( $p < 0.05$ ). Con la dosis menor, EC, VR y C presentó los mayores porcentajes de remoción de Cd ( $p < 0.05$ ). Con la dosis intermedia (2 g) en EB se observó la menor capacidad de adsorción de este elemento (53.3%;  $p < 0.05$ ). Mientras que con dosis de 4 g, VR y C fueron los materiales que removieron en mayor proporción Cd del lixiviado ( $p < 0.05$ ; Cuadro 19).

Cuadro 19. Adsorción por las enmiendas y porcentaje de remoción de Cd en el lixiviado ácido de minas.

Enmienda	Dosis (g)	Cd	
		mg kg <sup>-1</sup>	Adsorción (%)
EO	1	-4.4 ± 3.1 bB	-21.1 ± 14.8 bB
	2	9.1 ± 0.1 aA	87.2 ± 1.3 aA
	4	4.7 ± 0.1 abB	89.0 ± 1.7 aB
EB	1	-2.5 ± 11.6 aB	-12.0 ± 55.4 aB
	2	5.6 ± 0.7 a AB	53.3 ± 6.4 aB
	4	4.7 ± 0.1 aB	89.8 ± 1.3 aB
EC	1	2.5 ± 0.3 cAB	12.0 ± 1.6 bAB
	2	9.0 ± 0.2 aA	85.7 ± 2.3 aA
	4	4.7 ± 0.1 bB	89.1 ± 1.9 aB
VR	1	3.5 ± 1.0 bAB	16.5 ± 4.7 bAB
	2	9.3 ± 0.4 aA	88.5 ± 4.3 aA
	4	5.1 ± 0.0 bA	96.5 ± 0.5 aA
C	1	14.0 ± 0.1 aA	66.6 ± 0.5 bA
	2	9.8 ± 0.6 bA	93.0 ± 5.6 aA
	4	5.0 ± 0.1 cA	95.6 ± 1.3 aA

Letras minúsculas iguales indican medias estadísticamente similares entre los tratamientos de cada enmienda, mientras que las letras mayúsculas iguales indican similitudes entre medias al comparar todos los tratamientos (Tukey  $\alpha=0.05$ ). Se muestran promedios y desviación estándar, n=3.

VR4 adsorbió 96.5% del Cd del lixiviado, el porcentaje más alto de los tratamientos en estudio ( $p < 0.05$ ). Sin embargo, fueron EO2, EB2, EC2, VR, C1 y C2 los que adsorbieron más concentración Cd ( $p < 0.05$ ).

No se removió Cd al adicionar EO1. En contraste, con EO2 y EO4 se observaron porcentajes de adsorción de 87.2% y 89%, respectivamente. El efecto estos tratamientos fue estadísticamente igual ( $p > 0.05$ ). De acuerdo con esta tendencia, se puede prever mayor estabilización de Cd si la dosis de EO incrementa a más de 4 g, debido a que existirá una mayor superficie activa y con ello más posibilidad de retener este elemento (Sdiri y Higashi, 2012).

No hubo adsorción de Cd en EB1. El EB2 retuvo 53.3% del elemento, 36.5% menos al que se mostró EB4 (89.8%;  $p < 0.05$ ). Los tres tratamientos con EB adsorbieron de forma similar Cd del lixiviado ( $p > 0.05$ ). Se observó incremento en el porcentaje de adsorción de Cd conforme aumentó la dosis de EC. Pasó de 12% con EC1, a 85.7% y 89.1% con EC2 y EC4, respectivamente (Cuadro 19). Debido al incremento de la superficie activa de esta enmienda. Sin existir diferencias en el efecto estabilizador de Cd entre estos últimos dos tratamientos ( $p > 0.05$ ). EC2 removió la mayor cantidad de Cd en comparación con EC1 y EC4 ( $p < 0.05$ ).

Posible causa de la nula remoción de Cd por EO1 y EB1 fue alta competencia entre los EPT del lixiviado por los sitios activos en la superficie de estos dos materiales. Por ello, al aumentar la dosis de estas enmiendas, incrementó también la superficie de contacto de los sorbentes y con ello la posibilidad de mayor adsorción de Cd.

Porcentualmente, VR en las dosis VR2 y VR4 adsorbió Cd sin que existiera diferencia en el efecto de las dosis ( $p > 0.05$ ). Con VR1 logró remover solo 16.5%. VR2 adsorbió la mayor concentración de Cd con  $9.3 \text{ mg kg}^{-1}$  ( $p < 0.05$ ). C1 estabilizó Cd en 66.6%. Con C2 y C4, se observaron los mayores porcentajes de adsorción de este elemento con 93% y 95.6%, respectivamente ( $p < 0.05$ ). Con C1 esta enmienda estabilizó la mayor cantidad de Cd con  $14 \text{ mg kg}^{-1}$  ( $p < 0.05$ ; Cuadro 19).



Hubo correlación negativa entre la dosis de C que se empleó y la concentración de Cd que se retuvo en la enmienda ( $r = -0.98$ ,  $\alpha = 0.05$ ) ya que el total de Cd propenso a adsorberse en la C se distribuyó en su superficie activa. Así, a mayor dosis de C, menor concentración de Cd por unidad de masa.

#### 1.4.6.5 Adsorción de Zn proveniente del lixiviado de mina

Los porcentajes más altos de remoción de Zn se observaron en la C ( $p < 0.05$ ). Al igual que con Cd, la dosis de 4 g propició que se estabilizara más Zn en las enmiendas ( $p < 0.05$ ). EC, VR y C mostraron los mayores porcentajes de remoción de Zn cuando interactuaron en dosis de 1 y 4 g ( $p < 0.05$ ). Con la dosis intermedia (2 g) todas las enmiendas, excepto EB, adsorbieron Zn con igual eficiencia ( $> 87\%$ ;  $p < 0.05$ ; Cuadro 20).

Cuadro 20. Adsorción por las enmiendas y porcentaje de remoción de Zn en el lixiviado ácido de minas.

Enmienda	Dosis (g)	Zn	
		mg kg <sup>-1</sup>	Adsorción (%)
EO	1	442.8 ± 408.2 bBC	13.9 ± 12.8 bBC
	2	1,495.8 ± 26.1 aA	94.1 ± 1.6 aA
	4	742.9 ± 21.7 abB	93.4 ± 2.7 aB
EB	1	185.5 ± 132.2 bC	5.8 ± 4.2 cC
	2	851.4 ± 168.7 aB	53.5 ± 10.6 bB
	4	735.6 ± 32.1 abB	92.5 ± 4.0 abB
EC	1	1,537.6 ± 1,246.5 aABC	48.4 ± 39.2 aABC
	2	1,480.5 ± 49.0 aA	93.1 ± 3.1 aA
	4	762.5 ± 7.2 aAB	95.9 ± 0.9 aAB
VR	1	1,324.0 ± 146.4 aAB	41.6 ± 4.6 bAB
	2	1,389.7 ± 73.1 aA	87.4 ± 4.6 aA
	4	792.1 ± 1.5 bA	99.6 ± 0.2 aA
C	1	2,904.8 ± 226.2 aA	91.3 ± 7.1 aA
	2	1,569.9 ± 27.6 bA	98.7 ± 1.7 aA
	4	791.9 ± 2.4 bA	99.6 ± 0.3 aA

Letras minúsculas iguales indican medias estadísticamente similares entre los tratamientos de cada enmienda, mientras que las letras mayúsculas iguales indican similitudes entre medias al comparar todos los tratamientos (Tukey  $\alpha = 0.05$ ). Se muestran promedios y desviación estándar,  $n = 3$ .

En promedio, EO2, EO4, EB4, EC2, EC4, VR4, C2 y C4 mostraron los porcentajes de retención de Zn más altos con más de 93% ( $p < 0.05$ ). Mientras que EO2, EC2, VR2, C1 y C2 adsorbieron más Zn en comparación con todos los demás tratamientos ( $p < 0.05$ ). El Zn se adsorbió en mayor concentración y porcentaje en EO2 (94.1%,  $1,495.8 \text{ mg kg}^{-1}$ ) y EO4 (93.4%,  $742.9 \text{ mg kg}^{-1}$ ;  $p < 0.05$ ). En la dosis más baja, EB removió Zn en 5.8%. Este fue el menor valor en comparación con EB2 y EB4 ( $p < 0.05$ ). Hubo correlación positiva entre la dosis de EB y el porcentaje removido de Zn ( $r = 0.95$ ,  $\alpha = 0.05$ ).

Los porcentajes y concentraciones de remoción que se observaron en EC1, EC2 y EC4 fueron estadísticamente iguales ( $p > 0.05$ ; Cuadro 20). La dosis de VR que se suministró correlacionó de forma positiva con la concentración de Zn que se adsorbió en este material ( $r = 0.87$ ,  $\alpha = 0.05$ ). VR4 fue el tratamiento con mayor eficiencia en estabilizar Zn con 99.6% ( $p < 0.05$ ). En contraste, fueron VR1 VR2 los que adsorbieron las mayores concentraciones de Zn ( $p < 0.05$ ).

La C incrementó el porcentaje de adsorción de Zn de 91.3% a 99.6% a medida en que la dosis también aumentó. Sin embargo, entre estos porcentajes no se observaron diferencias estadísticas significativas ( $p > 0.05$ ). C1 adsorbió más cantidad de Zn en comparación con C2 y C4 ( $p < 0.05$ ; Cuadro 20).

#### **1.4.6.6 Adsorción de Cu proveniente del lixiviado de mina**

Porcentualmente, la C estabilizó más Cu que EO, EB, EC y VR ( $p < 0.05$ ). La dosis de 2 g, en comparación con la de 1 y 4 g, generó mayor porcentaje de retención de Cu en las enmiendas ( $p < 0.05$ ). Con las dosis de 2 y 4 g, se observó que VR y C adsorbieron los mayores porcentajes de Cu, en comparación con las demás enmiendas ( $p < 0.05$ ). Con la dosis menor (1 g), solo la C destacó en remover con más eficiencia Cu del lixiviado ( $p < 0.05$ ; Cuadro 21).

En promedio, VR2, C1, C2 y C4 fueron los tratamientos más efectivos en remover Cu del lixiviado ( $p < 0.05$ ). Mientras que la dosis C1 fue el que adsorbió la cantidad más alta de Cu con  $143.9 \text{ mg kg}^{-1}$  ( $p < 0.05$ ).

En EO2 y EO4 se observaron significativamente los mayores porcentajes de adsorción de Cu con 96.4% y 88.4%, respectivamente ( $p < 0.05$ ). La concentración de Cu que se estabilizó en EO correlacionó de forma negativa con la dosis que se inicialmente se aplicó ( $r = -0.86$ ,  $\alpha = 0.05$ ). Debido a que al existir mayor masa y superficie activa del EO se concentró una menor cantidad de Cu en esta enmienda.

El EB en dosis de 1 g adsorbió solo 9.9% de Cu proveniente del lixiviado. La adsorción de Cu con EB2 (95.7%) y EB4 (92.1%) fue estadísticamente similar ( $p > 0.05$ ). Con la dosis intermedia (2 g) EB retuvo la mayor cantidad de Cu ( $69 \text{ mg kg}^{-1}$ ;  $p < 0.05$ ; Cuadro 21). Quizá porque el pH que esta dosis generó (4.6) propició que no hubiera elevada competencia entre los iones Cu y los iones hidronio por los sitios en la superficie activa del EO, lo que sí ocurrió con la dosis de 1 g ( $\text{pH} = 2.8$ ).

Cuadro 21. Adsorción por las enmiendas y porcentaje de remoción de Cu en el lixiviado ácido de minas.

Enmienda	Dosis (g)	Cu	
		$\text{mg kg}^{-1}$	Adsorción (%)
EO	1	$63.7 \pm 8.8$ aC	$44.2 \pm 6.1$ bC
	2	$69.5 \pm 0.9$ aB	$96.4 \pm 1.3$ aB
	4	$31.8 \pm 0.6$ bB	$88.4 \pm 1.6$ aB
EB	1	$14.3 \pm 9.4$ bcD	$9.9 \pm 6.5$ bD
	2	$69.0 \pm 0.4$ aB	$95.7 \pm 0.5$ aB
	4	$33.2 \pm 1.1$ bB	$92.1 \pm 2.9$ aB
EC	1	$87.1 \pm 3.4$ aB	$60.4 \pm 2.3$ bB
	2	$68.7 \pm 0.6$ bB	$95.4 \pm 0.9$ aB
	4	$32.4 \pm 0.5$ cB	$89.8 \pm 1.3$ aB
VR	1	$47.0 \pm 8.7$ abC	$32.6 \pm 6.0$ bC
	2	$71.8 \pm 0.3$ aA	$99.7 \pm 0.5$ aA
	4	$35.6 \pm 0.1$ bA	$98.8 \pm 0.2$ aA
C	1	$143.9 \pm 0.1$ aA	$99.8 \pm 0.1$ aA
	2	$72.0 \pm 0.1$ bA	$99.9 \pm 0.1$ aA
	4	$36.0 \pm 0.0$ cA	$100.0 \pm 0.0$ aA

Letras minúsculas iguales indican medias estadísticamente similares entre los tratamientos de cada enmienda, mientras que las letras mayúsculas iguales indican similitudes entre medias al comparar el efecto de todos los tratamientos (Tukey  $\alpha = 0.05$ ). Se muestran promedios y desviación estándar,  $n = 3$ .

Se observó correlación negativa alta ( $r = -0.99$ ,  $\alpha = 0.05$ ) entre la dosis de EC y la concentración de Cu que se retuvo en este material. El EC disminuyó la concentración soluble de Cu en 60.4%, 95.4% y 89.8% con los tratamientos EC1, EC2, y EC4, respectivamente. El efecto de EC2 y EC4 en la estabilización de Cu fueron los mejores significativamente ( $p < 0.05$ ). EC1 adsorbió la mayor cantidad de Cu ( $87.1 \text{ mg kg}^{-1}$ ;  $p < 0.05$ ; Cuadro 21).

La mayor adsorción de Cu se observó con las dosis de 2 y 4 g de VR (99.7% y 99.8%, respectivamente;  $p > 0.05$ ) debido a una mayor superficie activa en interacción con Cu. Sin embargo, fueron VR1 y VR2 los tratamientos que concentraron más Cu en su superficie con 47 y  $78.1 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente ( $p < 0.05$ ).

A medida que la dosis de C aumentó, la cantidad de Cu que adsorbió fue menor ( $r = -0.93$ ,  $\alpha = 0.05$ ). Sólo con la aplicación de C las dosis no causaron diferentes efectos en los porcentajes de adsorción de Cu debido a que fueron mayores a 99% ( $p > 0.05$ ). La dosis de C1, en comparación con C2 y C4, destacó por ser el que más cantidad de Cu adsorbió con  $143.9 \text{ mg kg}^{-1}$  ( $p < 0.05$ ; Cuadro 21).

#### **1.4.6.7 Adsorción de As proveniente del lixiviado de mina**

No se observaron diferencias estadísticas significativas en los porcentajes de adsorción de As en las enmiendas cuando se emplearon en dosis de 2 y 4 g ( $p > 0.05$ ). Con la dosis menor, VR mostró menos eficiencia para remover As de lixiviado ( $p < 0.05$ ). Las concentraciones de As que adsorbieron las enmiendas disminuyeron conforme su dosis aumentó: EO ( $r = -0.92$ ,  $\alpha = 0.05$ ), EB ( $r = -0.94$ ,  $\alpha = 0.05$ ), EC ( $r = -0.93$ ,  $\alpha = 0.05$ ), VR ( $r = -0.93$ ,  $\alpha = 0.05$ ) y C ( $r = -0.92$ ,  $\alpha = 0.05$ ) (Cuadro 22), debido a que los tratamientos removieron casi la totalidad calculada de As por unidad de masa.

El EB adsorbió entre 88.4% y 93.3% de As del lixiviado ( $p > 0.05$ ). La adsorción de As en el EC osciló entre 91% y 89.3% ( $p > 0.05$ ). En la dosis de EC1 se observó la mayor retención de As ( $815.2 \text{ mg kg}^{-1}$ ;  $p < 0.05$ ). El VR adsorbió 91.9%, 91.7% y 89% de As con VR2, VR4 y VR1, respectivamente ( $p > 0.05$ ). De las cinco enmiendas en estudio, la

C fue la que menos fluctuación tuvo (1.6%) en el porcentaje de adsorción de As en sus tres tratamientos (C1, C2 y C4) (89.6% a 91.2%;  $p > 0.05$ ; Cuadro 22).

En promedio, todos los tratamientos que se evaluaron tuvieron efectos estadísticamente iguales en el porcentaje de remoción de As del lixiviado ( $p > 0.05$ ). Los tratamientos que mayores concentraciones de As retuvieron fueron EO1, EB1, EC1, VR y C1 con más de  $795 \text{ mg kg}^{-1}$  ( $p < 0.05$ ). Se observaron porcentajes de remoción de As mayores a 90% (91.7% en promedio) en los tres tratamientos del EO. Estos valores porcentuales no fueron diferentes estadísticamente ( $p > 0.05$ ).

Cuadro 22. Adsorción por las enmiendas y porcentaje de remoción de As en el lixiviado ácido de minas.

Enmienda	Dosis (g)	As	
		$\text{mg kg}^{-1}$	Adsorción (%)
EO	1	$841.7 \pm 6.3$ aA	$93.9 \pm 0.7$ aA
	2	$406.6 \pm 14.0$ bA	$90.8 \pm 3.1$ aA
	4	$202.7 \pm 2.7$ cA	$90.5 \pm 1.2$ aA
EB	1	$815.9 \pm 5.3$ aAB	$91.1 \pm 0.6$ aAB
	2	$417.9 \pm 4.3$ bA	$93.3 \pm 1.0$ aA
	4	$198.0 \pm 6.5$ cA	$88.4 \pm 2.9$ aA
EC	1	$815.2 \pm 9.5$ aAB	$91.0 \pm 1.1$ aAB
	2	$405.3 \pm 2.8$ bA	$90.5 \pm 0.6$ aA
	4	$200.0 \pm 7.7$ cA	$89.3 \pm 3.4$ aA
VR	1	$797.4 \pm 14.7$ aB	$89.0 \pm 1.6$ aB
	2	$411.6 \pm 3.5$ bA	$91.9 \pm 0.8$ aA
	4	$205.5 \pm 5.1$ cA	$91.7 \pm 2.3$ aA
C	1	$815.1 \pm 12.3$ aAB	$91.0 \pm 1.4$ aAB
	2	$401.3 \pm 11.5$ bA	$89.6 \pm 2.6$ aA
	4	$204.3 \pm 1.2$ cA	$91.2 \pm 0.5$ aA

Letras minúsculas iguales indican medias estadísticamente similares entre los tratamientos de cada enmienda, mientras que las letras mayúsculas iguales indican similitudes entre medias al comparar el efecto de todos los tratamientos (Tukey  $\alpha=0.05$ ). Se muestran promedios y desviación estándar,  $n=3$ .

El pH al que se adsorbió la mayor cantidad de Cd y Cu en las enmiendas (5.1 y 4.6, respectivamente) se aproxima a lo que observaron Kadirvelu *et al.* (2001) en su estudio de remoción de contaminantes en aguas residuales que fue de 4 y 5, respectivamente.

Estos autores mencionaron que, en estos valores de reacción, la totalidad de Cd y 92% del Cu fueron las máximas cantidades que el carbón de la fibra de coco eliminó de las muestras. Las dosis del biosorbente para obtener las mayores eficiencias de estabilización fueron de 6 g L<sup>-1</sup> para Cd y 9 g L<sup>-1</sup> para Cu. Los porcentajes de remoción de Cu son similares a los que mostraron las cinco enmiendas del presente estudio en sus dosis más altas (2 y 4 g). Mientras que la eficiencia de adsorción de Cd se asemeja a lo que obtuvieron VR4 y C4.

Farajzadeh *et al.* (2004) también evaluaron salvado de trigo como biosorbente para soluciones acuosas con EPT multielemento (20 mg L<sup>-1</sup> de Cr (III); 30 mg L<sup>-1</sup> de Pb (II); 20 mg L<sup>-1</sup> de Ni (II); 10 mg L<sup>-1</sup> de Fe (III); 2 mg L<sup>-1</sup> de Cd (II); 10 mg L<sup>-1</sup> de Cu (II) y 500 mg L<sup>-1</sup> de Hg (II)) en un intervalo de pH de 2 a 7. Además, a pH entre 4 a 6 se observaron los mayores porcentajes de remoción de todos los elementos, con una remoción de entre 80% y 90% del Pb y Cd, mientras que de Cu cerca de 50%. Los porcentajes de remoción de Pb en la presente investigación fueron considerablemente menores a los que se mencionan anteriormente, pero en un intervalo de pH más amplio (2.8 a 6.9). En contraste, en las mismas condiciones, la eficiencia de adsorción de Cd y Cu en las cinco enmiendas (en dosis de 2 y 4 g) fue similar y dos veces mayor, respectivamente.

Montanher *et al.* (2005) utilizaron salvado de arroz para eliminar Pb, Cd, Zn y Cu de una solución multielemento. El pH de trabajo varió de 5 a 6. El porcentaje de remoción de Pb y Cd fue mayor a 90%; para Zn y Cu entre 60% y 70%. Los autores especulan que en ese intervalo de pH la superficie activa del adsorbente estuvo cargada negativamente, lo que favoreció la adsorción de los cationes, pero sin demostrarlo. Lo que contrasta con los porcentajes de remoción de Pb del presente estudio. En el caso de Zn y Cu la adsorción en el presente estudio fue 1.6 veces mayor en promedio.

Matos y Arruda (2003) emplearon VR (1 a 4 g L<sup>-1</sup>) para remover Pb, Cd, Cu y Zn de efluentes de laboratorio con pH de 3.5. Observaron que 2.5 g L<sup>-1</sup> de VR removió la totalidad de los cuatro EPT. El pH ascendió de 3.5 a 7.3. Estos porcentajes son similares a los que en este ensayo VR4 adsorbió de Cd (96.5%) y Zn (99.6%) a pH de 5.8. Con la adición de 2 g de VR se adsorbió de casi la totalidad del Cu a pH 4.4 (99.7%). La

eficiencia de VR para adsorber EPT se debe principalmente a la formación de óxidos e hidróxidos (Duarte-Zaragoza *et al.*, 2011).

Sdiri e Higashi (2013) evaluaron la capacidad de la piedra caliza (99.6% de  $\text{CaCO}_3$ ) para remover EPT de una solución multielemento. Para ello, utilizaron esta enmienda en dosis de  $3 \text{ g L}^{-1}$  en equilibrio con  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de Pb, Cd, Zn y Cu a pH 6. Reportaron proporciones variables de adsorción 75% de Pb, 59.5% de Cu, 8.9% de Cd, y 6.3% de Zn. La afinidad de estos EPT, por los sitios activos en la superficie de la calcita, disminuyó como sigue:  $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd} = \text{Zn}$ .

Los autores argumentan que esta afinidad estuvo condicionada a la electronegatividad, la constante de hidrólisis, el radio iónico y el radio hidratado de los elementos. Comúnmente las calizas o materiales ricos en carbonatos se utilizan más como agentes precipitantes que como adsorbentes (Aziz *et al.* 2008). En promedio, los anteriores valores porcentuales de adsorción de Cd, Zn y Cu fueron menores a los que la C removió a ese pH (5.8) y con la dosis más alta (4 g). Mientras que los de Pb fueron mayores.

Es necesario determinar experimentalmente la selectividad de los adsorbentes dependiendo de su composición química (Sud *et al.*, 2007). Aunado a ello, se considera que existió competencia entre los EPT por los sitios activos de las enmiendas.

### **1.5 CONTRASTE DE HIPÓTESIS**

Para este experimento se plantearon las siguientes hipótesis:

- 1) La cantidad de lignina presente en las enmiendas orgánicas determina la efectividad para la adsorción de EPT. Esta hipótesis se rechaza, ya que la enmienda que presentó el mayor contenido de lignina (VR) no fue la que adsorbió de forma más eficiente todos los elementos en estudio en soluciones monoelemento y lixiviados de mina.
- 2) La C adsorbe más Zn que las demás enmiendas en el lixiviado de mina. Esta hipótesis se rechaza, ya que la C mostró porcentajes de remoción de Zn estadísticamente iguales a los que se observaron en EC y VR.

## 1.6 CONCLUSIONES

No se demostró que la adsorción esté relacionada directamente con la presencia de lignina. La testa de semilla de *Ricinus communis* (RC) fue la única enmienda que removió eficientemente Pb de soluciones monoelemento con 45 a 900 mg L<sup>-1</sup> (> 90%). Los datos de adsorción de Pb en todos los materiales evaluados no fueron adecuadamente simulados por las ecuaciones de Freundlich y Langmuir. RC900 fue el tratamiento que más removió Pb con 17,664.4 mg kg<sup>-1</sup>.

En EB y EC se observó una mayor capacidad de adsorción de Cd. Las dosis de Cd que se equilibraron con las enmiendas no influyeron en las concentraciones que estabilizaron este elemento. La máxima concentración de Cd que se retuvo fue de 4,173.8 mg kg<sup>-1</sup> en EB225. El modelo de Freundlich describió de manera apropiada la adsorción de Cd en EB, EC y TR.

El Zn y el Cu se retuvieron mejor en VR. EC900 logró estabilizar la mayor cantidad de Zn con 16,464.1 mg kg<sup>-1</sup>. Los valores experimentales de adsorción de Zn en RC, TR, PA y C se ajustaron adecuadamente al modelo de Freundlich, mientras que la estabilización de Zn en JC, EB, EC y VR se simuló bien con la ecuación de Langmuir.

A mayor concentración de Cu, mayor adsorción en las enmiendas. C900 retuvo la mayor cantidad de Cu en comparación con los demás tratamientos (17,959.7 mg kg<sup>-1</sup>). La ecuación de Freundlich modeló de forma adecuada la adsorción de Cu en RC y PA. La remoción de este elemento en TR fue bien descrito por el modelo de Langmuir con una adsorción máxima de 16,666.7 mg kg<sup>-1</sup>.

Los porcentajes mayores de adsorción de As se observaron en RC, EB, TR, VR y C. Solo la ecuación de Langmuir pudo modelar acertadamente los datos de estabilización de As en RC, JC, EB, VR y C. Estimó una adsorción máxima entre 11,111.1 y 16,666.7 mg kg<sup>-1</sup> en estos materiales.

La C y el VR fueron los únicos materiales que removieron Pb del lixiviado. La carbonatita adsorbió entre 66.6% y 83.2%. Solo con la dosis más alta de VR se removió 96.5% de Cd. La C removió mayor concentración de Zn y Cu. Las dosis más altas de VR y C



adsorbieron casi la totalidad del Zn en solución (> 99%). Todos los tratamientos adsorbieron de forma similar As. Fue EO1 el que removió el mayor porcentaje y cantidad de As con 93.9% y 841.7 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente

## 1.7 LITERATURA CITADA

- Abbar, B., Alem, A., Marcotte, S., Pantet, A., Ahfir, N., Bizet, L., y Duriatti, D. 2017. Experimental investigation on removal of heavy metals (Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup>) from aqueous solution by flax fibres. *Process Safety and Environmental Protection*. 109(1): 639-647.
- Abellaoui, K., Kafssaoui, H. E., Nassali, H., Elyoubi, M. S., Amrhar, O., Bouhrara, F., y Essaadaoui, Y. 2019. Exerimental study of the adsorption of Zn<sup>2+</sup> ions son natural calcium carbonate. *Mediterranean Journal of Chemistry*. 9(1): 78-84.
- Abolino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Mentasti, E., Sarzanini, C., y Barberis, R. 2002. Distribution and mobility of metals in contaminated sites. Chermometric investigation of pollutant profiles. *Environmental Pollution*. 119(2): 177-193.
- Abou-Arab, A. A., y Abu-Salem, F. M. 2010. Nutritional quality of *Jatropha curcas* seeds and effect of some physical and chemical treatments on their anti-nutritional factors. *African Journal of Food Science*. 4(3): 93-103.
- Aceves, N. E. 2011. *El Ensalitramiento de los Suelos Bajo Riego*. 2 ed. Ed. Colegio de Postgraduados. Texcoco, Estado de México. 205 p.
- Adamson, A. 1997. *Physical Chemistry of Surfaces*. Wiley- Interscience publication. England. 359 p.
- Aduvire, O. 2006. *Drenaje Ácido de Mina. Generación y Tratamiento*. Instituto Geológico y Minero de España. Dirección de Recursos Minerales y Geoambiente. 140 p.
- Ahmed, H. 2013. Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. *Housing and Building National Research Center*. 9(3): 276-282.
- Akcil, A., y Koldas, S. 2006. Acid mine drainage (MD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*. 14(12-13): 1139-1145.
- Akibayo, A. R. S. 2000. *Removal of Lead From Aqueous Solutions by Adsorption Using Peat Moss*. Tesis de maestría. University of Regina. Ottawa, Canadá. 116 p.
- Al-Degs, Y. S., El-Barghouthi, M. I., Issa, A. A., Khraisheh, M. A., Walker, G. M. 2006. Sorption of Zn (II), Pb (II), and Co (II) using natural sorbents: equilibrium and kinetic studies. *Water Research*. 40(14): 2645-2658.
- Al-Hassoon, S. N. H., Al-Hayani, A. S. J. Z., y Al-Obaidi, M. A. J. 2015. Adsorption isotherm of lead on calcium carbonate. *Iraqi Journal of Agricultural Sciences*. 50(35-84): 48-53.

- Al-Rub, F. A. A., Kandah, M., y Al-Dabaybeh, N. 2002. Nickel removal from aqueous solutions using sheep manure wastes. *Engineering in Life Sciences*. 2(4): 111-116.
- Arroyo, S. Y., Carrasco, C. M., Bueno, L. A., Cardeña, C. R., y Luízar, O. C. 2008. Obtención y caracterización fisicoquímica y funcional de las fibras dietéticas del níspero común (*Mespilus germanica*). *Revista Sociedad Química del Perú*. 74(4): 269-281.
- Ayala, J., y Fernández, B. 2019. Treatment from abandoned mine landfill leachates. Adsorption technology. *Journal of Materials Research and Technology*. 8(3): 2732-2740.
- Ayala-Aponte, A. 2011. Estimación de las isothermas de adsorción y del calor isostérico en harina de yuca. *Bioteología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*. 9(1): 88-96.
- Aziz, H. A., Adlan, M. N., Ariffin, K. S. 2008. Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr(III)) removal from water in Malaysia: post treatment by high quality limestone. *Bioresource Technology*. 99(6): 1578-1583.
- Barakat, M. A. 2011. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*. 4(268): 361-377.
- Barrós, T. A., Bruna, L. P., Vallés, L. M., Castillo, A. A., López, E. L., Iguácel, S. F., y Betrán, A. J. A. 2018. Estiércoles. Caracterización analítica e implicaciones sobre su aprovechamiento como fertilizante. *Informaciones Técnicas*. 268: 5-38.
- Bhat, S. A., Singh, J., y Vig, A. P. 2017. Instrumental characterization of organic wastes for evaluation of vermicompost maturity. *Journal of Analytical Science and Technology*. 8(2): 1-12.
- Bingfang, S., Weiyuan, Z., Jinlei, Z., Haijuan, T., y Jinhe, Z. 2016. Removal of Lead (II) Ions from Aqueous Solution Using *Jatropha curcas* L. Seed Husk Ash as a Biosorbent. *Journal of Environmental Quality*. 45(3): 984-992.
- Brossard-González, C. O., Ferrari, R. A., Pighinelli, A. L., y Park, K. J. 2010. Evaluación preliminar de etanol anhidro como solvente en la extracción de aceites de semilla de *jatropha* (*Jatropha curcas* L.). *Grasas y aceites*. 61(3): 295-302.
- Bulgariu, L., Ratoi, M., Bulgariu, D., y Macoveanu, M. 2008. Equilibrium study of Pb (II) and Hg (II) sorption from aqueous solutions by moss peat. *Environmental Engineering and Management Journal*. 7(5): 511-516.
- Burillo, J. C., Cardona, A., Castro-Larragoitia, J., Montes, I. 2017. Caracterización y modelación hidrogeoquímica de lixiviados mineros de San Luis Potosí. S. L. P. México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*. 69(3): 637-654.
- Cao, X., y Harris, W. 2010. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Bioresource Technology*. 101(14): 5222-5228.

- Carrillo-González, R., Maldonado-Torres, A., González-Chávez, M. C. A., y Cruz-Díaz, J. 2014. Estabilización de elementos potencialmente tóxicos en residuos de mina por aplicación de roca fosfórica y vermicomposta. *Ciencia en la Frontera*. 1(12): 15-26.
- Carrillo-González, R., Perea-Vélez, Y. E., y González-Chávez, M. C. A. 2017. Vermicompost y estiércol ovino para estabilizar elementos potencialmente tóxicos en un residuo de mina. *Agroproductividad*. 10(4): 21-27.
- Castillo, A. E., Quarín, S. H., Iglesias, M. C. 2000. Caracterización química y física de compost de lombrices elaborados a partir de residuos orgánicos puros y combinados. *Agricultura Técnica*. 60(1): 74-79.
- Caviedes, R. D. I., Muñoz, C. R. A., Perdomo, G. A., Rodríguez, A. D., y Sandoval, R. I. J. 2015. Treatments for removal of heavy metals commonly found in industrial wastewater. A review. *Revista ingeniería y Región*. 13(1): 73-90.
- Charlón, V., Gaggiotti, M., y Cuatrín, A. 2010. Caracterización del estiércol producido por vacas lecheras. *Revista Argentina de Producción Nacional*. 30(1): 330-331.
- Clemente, R., Paredes, C., y Bernal, M. P. 2007. A field experiment investigating the effects of olive husk and cow manure and heavy metal availability in a contaminated calcareous soil from Murcia (Spain). *Agriculture Ecosystems & Environment*. 118(1-4): 319-326.
- Cornejo, M. M. F., y González, S. G. 2012. Caracterización de aceite de higuera (Ricinus communis) de dos variedades silvestres para la producción de biodiesel en la región del Valle del Mezquital, Hidalgo. Tesis de maestría. Centro de Investigación de Materiales Avanzados. Chihuahua, México. 125 p.
- Corrales-Pérez, D., y Martín, R. F. 2013. Evaluación de la peligrosidad de jales de zonas mineras de Nicaragua y México y alternativas de solución. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*. 65(3): 427-446.
- Crittenden, J. 2005. *Water Treatment: Principles and Design*. 3ra ed. MWH. 15: 1245-1359 pp.
- Cuizano, N. A., Reyes, U. F., Domínguez, S., Lanos, B. P., y Navarro, A. E. 2010. Relevancia del pH en la adsorción de iones metálicos mediante algas pardas. *Revista Sociedad Química del Perú*. 76(2): 123-130.
- Del Pino, A., Repetto, C., Mori, C., y Perdomo, C. 2008. Patrones de descomposición de estiércoles en el suelo. *Terra Latinoamericana*. 26(1): 43-52.
- Demiral, Y. F., y Öztürk, N. 2013. Cr (VI) removal from aqueous solution by adsorption onto sugar beet bagasse. *International Conference on Environmental Science and Technology*. 246-255.
- Duarte-Zaragoza, Z. V. M., Carrillo-González, R., y Gutiérrez-Castorena, M. C. 2011. Lead sorption-desorption from organic residues. *Environmental Technology*. 32(4): 353-361.

- Elaigwu, S. E., Usman, L. A., Awolola, G. V., Adebayo, G. B., Ajayi, R. M. K. 2009. Adsorption of Pb (II) from aqueous solution by activated carbon prepared from cow dung. *Advances in Natural and Applied Sciences*. 3(1): 442–446.
- Environmental Protection Department (EPD). Hong Kong Special Administrative Region (SAR). 2004. Technical Memorandum Standards for Effluents Discharged Into Drainage and Sewerage Systems, Inland and Coastal Water. En línea. [Consultado: 05 de junio del 2020]. Disponible en: <https://www.elegislation.gov.hk/hk/cap358AK!en>
- EPA. 1996. Method 3050B. Acid Digestión of Sediments, Sludges and Solis. 12 p.
- EPA. 40 Protection of Environment, Chapter I, Part 440, Subpart J-Copper, Lead, Zinc, Gold, Silver and Molybdenum Ores Subcategory, sec. 440-102.
- Farajzadeh, M. A., y Monji, A. B. 2004. Adsorption characteristics of wheat bran towards heavy metal cations. *Separation and Purification Technology*. 38(3): 197-207.
- Fu, F., Wang, Q. 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*. 92: 407-418.
- Garcia-Reyes, R. B., Rangel-Mendez, J. R., y Alfaro-De la Torre, Ma. C. 2009. Chromium (III) uptake by agro-waste biosorbents: Chemical characterization, sorption-desorption studies, and mechanism. *Journal of Hazardous Materials*. 170(2-3): 845-854. DOI:
- Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., y Smith, D. 1960. Studies in adsorption. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society*. 11: 3973–3993.
- Godelitsas, A., Astilleros, J. M., Hallam, K., Harissopoulos, S., y Putnis, A. 2003. Interaction of calcium carbonates with lead in aqueous solutions. *Environmental Science & Technology*. 37(15): 3351-3360.
- Gomes, F. H. T. 2007. Composição Químico-Bromatológica e Degradação In situ de Nutrientes de Coprodutos Da Mamona e do Pinhão-Manso da Cadeia Produtiva do Biodiesel. In Situ. *Universidade Federal do Ceará*. 2(11): 144-156.
- Gómez, U. J. M., Yepes, J. S. A., y Barahona, R. R. 2013. Caracterización nutricional del residuo del cultivo de la seta *Agaricus bisporus* como alimento potencial para bovinos. *CES Medicina Veterinaria y Zootecnia*. 8(1): 34-56.
- González-Chávez, M. C. A., Ruíz-Olivares, A., Carrillo-González, R., y Ríos, L. E. 2014. Crude oil and bioproducts of castor bean (*Ricinus communis* L.) plants established naturally on metal mine tailings. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 12(7): 2263-2272.
- Górecka, D., y Stachowiak, J. 2002. Sorption of copper, zinc and cobalt by oat and products. *Nahrung/Food*. 46(2): 96-99.

- Gupta, B. S., Curran, M., Hasan, S., y Ghosh, T. K. 2009. Adsorption characteristics of Cu and Ni on irish peat moss. *Journal on Environmental Management*. 90 (2): 954-960.
- He, X., Zhang, Y., Shen, M., Tian, Y., Zheng, K., y Zeng, G. 2017. Vermicompost as a natural adsorbent: evaluation of simultaneous metals (Pb, Cd) and tetracycline adsorption by sewage sludge-derived vermicompost. *Environmental Science and Pollution Research*. 24(9): 8375-8384.
- Huang, Y., Li, S., Lin, H., Chen, J. 2014. Fabrication and characterization of mesoporous activated carbon from *Lemna minor* using one-step H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation for Pb (II) removal. *Applied Surface Science*. 317: 422-431.
- Jain, S., Wheeler, J. R., Walters, R. W., Agrawal, A., Barsic, A., y Parker, R. 2016. ATPase-modulated stress granules contain a diverse proteome and substructure. *Cell*. 164(3): 487-498.
- Jiménez, L., Larreal, M., y Noguera, N. 2004. Efectos del estiércol bovino sobre algunas propiedades químicas de un Ultisol degradado en el área de la Machiques Colón, estado Zulia. *Revista de la Facultad de Agronomía*. 21(4): 311-321.
- Johansson, W. L., Repo, E., y Sillanpää, M. 2014. Filter materials for metals removal from mine drainage - a review. *Environmental Science and Pollution Research*. 21(15): 9109-9128.
- Johnson, R. H., Blowes, D. W., Robertson, W. D., Jambor, J. L. 2000. The hydrogeochemistry of the Nickel Rim mine tailings impoundment, Sudbury, Ontario. *Journal of Contaminant Hydrology*. 41(1-2): 49-80.
- Jones, F. T. 2007. A broad view of arsenic. *Poultry Science*. 86: 2-14.
- Jordão, C. P., Fernandes, R. B., De Lima, R. K., De Souza, N. B., y De Barros, P. M. 2009. Zn (II) adsorption from synthetic solution and kaolin wastewater onto vermicompost. *Journal of Hazardous Materials*. 162(2-3): 804-811.
- Kadirvelu, K., Thamaraiselvi, K., Namasivayam, C. 2001. Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste. *Bioresource Technology*. 76: 63-65.
- Kalmykova, Y., Strömvall, A. M., y Steenari, B. M. 2008. Adsorption of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn on Sphagnum peat from solutions with low metal concentration. *Journal of Hazardous Materials*. 152(2): 885-891.
- Kandah, M. I., Al-Rub, F. A. A., y Al-Dabaybeh, N. 2003. The aqueous adsorption of copper and cadmium ions onto sheep manure. *Adsorption Science & Technology*. 21(6): 501-509.
- Koivula, M. P., Kujala, K., Rönkkömäki, H., Mäkelä, M. 2009. Sorption of Pb (II), Cr (III), Cu (II), As (III) to peat, and utilization of the sorption properties in industrial waste landfill hydraulic barrier layers. *Journal of Hazardous Materials*. 164(1): 345-352.

- Kratzeisen, M, y Müller, J. 2013. Suitability of *Jatropha* seed shells as fuel for small-scale combustion units. *Renewable Energy*. 51: 46-52.
- Ladeira, A. C. Q., Goncalves, C. R. 2007. Influence of anionic species on uranium separation from acid mine water using strong base resins. *Journal of Hazard Mater*. 148(3): 499-504.
- Langner, P., Mikutta, C., y Kretzschmar, R. 2012. Arsenic sequestration by organic sulphur in peat. *Nature Geoscience*. 5(1): 66-73.
- Lee, S., Park, J. H., Ahn, Y., y Chung, J. W. 2015. Comparison of heavy metal adsorption by peat moss and peat moss-derived biochar produced under different carbonization conditions. *Water, Air and Soil Pollution*. 226(2): 1-11.
- López, V. A., Morales, S. M. S., Cabrera, C. R., y Arias, M. 2001. Ingestión y digestibilidad aparente de forrajes por la llama (*Lama glama*). II. Heno de trébol rosado (*Trifolium pratense*), heno de ballica (*Lolium multiflorum*), paja de poroto (*Phaseolus vulgaris*) y paja de avena (*Avena sativa*). *Archivos de Medicina Veterinaria*. 33(2): 145-152.
- MADS. 2015. Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. República de Colombia. Resolución 0631. Por la cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a sistemas de alcantarillado público, y se dictan otras disposiciones. 62 pp.
- Martins, R. J. E., Pardo, R., Boaventura, R. A. R. 2004. Cadmium (II) and zinc (II) adsorption by the aquatic moss *Fortinalis antipyretica*: effect of temperatura, pH and water hardness. *Water Research*. 38(3): 693-699.
- Masel, R. I. 1996. Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces. Department of Chemical Engineering. University of Illinois at Urbana-Champaign. Urbana, Illinois. 818 p.
- Matos, G. D., y Arruda, M. A. Z. 2003. Vermicompost as natural adsorbent for removing metals ions from laboratory effluents. *Process Biochemistry*. 39(1): 81-88.
- MEM. 1996. Ministerio de Energía y Minas. Republica de Perú. Resolución Ministerial N° 011-96-EM/VMM. Niveles máximos permisibles para efluentes líquidos para las actividades minero-metalúrgicas. En línea. [Consultado: 05 de junio del 2020]. Disponible en: <http://intranet2.minem.gob.pe/web/archivos/dgaam/legislacion/guias/rm011-96.pdf>
- Mohammad, M. 2010. Studies on the adsorption of heavy metal ions and dye from aqueous solution using physic seed hull (*Jatropha curcas* L.). Tesis de doctorado. University Technology Petronas. Perak, Malasia.
- Mohammad, M., Maitra, S., Ahmad, N., Bustam, A., Sen, T. K. y Dutta, B. K. 2010. Metal ion removal from aqueous solution using physic seed hull. *Journal of Hazardous Materials*. 179(1-3): 363-372.

- Mohammad, M., Sen, T. K., Maitra, S., y Dutta, B. K. 2010. Removal of Zn<sup>2+</sup> from aqueous solution using castor seed hull. *Water, Air and Soil Pollution*. 215: 209-220.
- Mohammad, M., Yaakob, Z., Sheikh, A. S. R. 2013. Carbon derived from jatropha seed hull as a potential green adsorbent for cadmium (II) removal from wastewater. *Materials*. 6(10): 4462-4478.
- Moncur, M. C., Ptacek, C. J., Blowes, D. W., Jambor, J. L. 2004. Release, transport and attenuation of metals from an old tailings impoundment. *Applied Geochemistry*. 20: 639-659.
- Montanher, S. F., Oliveira, M. C., y Rollemberg, M. C. 2005. Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto rice bran. *Journal of Hazardous Materials*. 117(2-3): 207-211.
- Moreno-Caselles, J., Moral, R., Perez-Murcia, M., Perez-Espinoza, A., y Rufete, B. 2002. Nutrient value of animal manures in front of environmental hazards. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 33(15-18): 3023-3032.
- Morin, K., y Hutt, N. 2001. Relocation of net-acid-generating waste to improve post-mining water chemistry. *Waste Management*. 21 (2): 185-190.
- Nguyen, S. T., Feng, J., Le, N. T., y Le, A. T. T. 2013. Cellulose aerogel from paper waste for crude oil spill cleaning. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 52(51): 18386-18391.
- Nicholson, F. A., Chambers, B. J. Williams, J. R., y Unwin, R. J. 1999. Heavy metal contents of livestock feeds and animal manures in england y Wales. *Bioresource Technology*. 70: 23-31.
- Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas residuales en aguas y bienes nacionales. *Diario Oficial de la Federación*.
- Norma Oficial Mexicana NOM-157-SEMARNAT-2009. Que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos de mina. *Diario Oficial de la Federación*.
- Ojeme, V. C., Ayodele, O., Oluwasina, O. O., y Okoronkwo, E. A. 2019. Adsorption of Pb (II) ions from aqueous solutions using chemically treated and untreated cow dung ash. *BioResources*. 14(2): 2622-2641.
- Okeola, F. O., Odebunmi, E. O. 2010. Comparison of Freundlich and Langmuir isotherms for adsorption of Methylene Bleu by agrowaste derived activated Carbon. *Advances Environmental Biology*. 4(3):329-335.
- OMS. 2006. Organización Mundial de la Salud. *Guías Para la Calidad del Agua Potable*. Vol.1. Recomendaciones. 3ra Ed, pp127-172.
- OMS. 2011. Organización Mundial de la Salud. *Guías Para la Calidad de Agua Para Consumo Humano*. Ginebra, Suiza. 636 p.

- Ouwens, D. K., Francis, G., Franken, Y. J., Rijssenbeek, W., Riedacker R., Foidl, N., Jongschaap, R., Bindraban, P. 2007. Position Paper on *Jatropha curcas*, State of the Art, Small and Large Scale Project Development. Health and Quality of Life Outcomes.
- Penedo, M. M., Manals, C. E. M., Vendrell, C. F., y Salas, T. D. 2015. Adsorción de níquel y cobalto sobre carbón activado de cascarón de coco. *Revista de Tecnología Química*. 35(1): 110-124.
- Pereira, M. G., y Arruda, M. A. Z. 2003. Vermicompost as a natural adsorbent material: characterization and potentialities for cadmium adsorption. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 14(1): 39-47.
- Petrisor, I. G., Komnitsas, K., Lazar, I., Voicu, A., Dobrota, S., y Stefanescu, M. 2002. Biosorption of heavy metals from leachates generated at mine waste disposal sites. *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*. 2(3): 158-167.
- Pollution Control Department (PCD). Thai Ministry of Natural Resources and Environment 2004. Water Quality Standards. En línea. [Consultado: 01 de junio del 2020]. Disponible en: [https://ieat.go.th/handbook/Program\\_IEAT/pages/en/Department/MONRE.html](https://ieat.go.th/handbook/Program_IEAT/pages/en/Department/MONRE.html)
- Rahman, M. A., Jalil, M. A., y Ali, M. A. 2013. Transformation of arsenic in the presence of cow dung and arsenic sludge disposal and management strategy in Bangladesh. *Journal of Hydrology*. 518.
- Rambabu, K., Banat, F., Pham, Q. M., Ho, Shih-Hsin, Ren, Nan-Qi, Show, P. L. 2020. Biological remediation of acid mine drainage: Review of past trends and current outlook. *Environmental Science and Ecotechnology*. 2(4): 24-26.
- Requejo, L. S. 2011. Degradación química de madera y PET reciclado y su aplicación en la síntesis de resinas poliéster. Tesis de Maestría. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de Nuevo León. 66 p.
- Ríos, J. V., Bess-Oberto, L., Tiemann, K. J., y Gardea-Torresdey, J. L. 1999. Investigation of metal ion binding by agricultural by-products. *Proceedings of the Conference on Hazardous Waste Research*. 125 p.
- Rivas, C. F., Núñez, O., Longoria, F., y González, L. 2014. Isotherma de Langmuir y Freundlich como modelos para la adsorción de componentes de ácido nucleico sobre WO<sub>3</sub>. *Revista Multidisciplinaria del Consejo de Investigación de la Universidad de Oriente*. 26(1): 43-49.
- Robinson-Lora, M. A., y Brennan, R. A. 2009. Efficient metal removal and neutralization of acid mine drainage by crab-shell chitin under batch and continuous-flow conditions. *Bioresource Technology*. 100(21): 5063-5071.
- Romero, F. M., Nuñez, L., Gutierrez, M. E., Armienta, M. A., Cenicerros-Gomez, A. E. 2011. Evaluation of the potential of indigenous calcareous shale for



- neutralization and removal of arsenic and heavy metals from acid mine drainage in the Taxco Mining Area, Mexico. *Archives of Environmental Contamination Toxicology*. 60(2):191-203.
- Sdiri, A., e Higashi, T. 2013. Simultaneous removal of heavy metals from aqueous solution by natural limestones. *Applied Water Science*. 3: 29-39.
- Servicio Geológico Mexicano. 2017. Yacimientos minerales. En: [https://www.sgm.gob.mx/Web/MuseoVirtual/Aplicaciones\\_geologicas/Yacimientos-minerales.html](https://www.sgm.gob.mx/Web/MuseoVirtual/Aplicaciones_geologicas/Yacimientos-minerales.html). Consulta: 28/05/20.
- Solongo, E., Koichiro, S., y Bolormaa, O. 2017. Removal of heavy metals from aqueous solution by adsorption using livestock biomass of Mongolia. *Journal of Environmental Science and Technology*. 10(3): 107-119.
- Sparks, D.L. 1995. Kinetics of metal sorption reactions. In Allen, H. E., Huang, C. P., Bailey, G. W., y Bowers, A. R. (eds.). *Metal Speciation and Contamination of Soil*. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan. 35-58 pp.
- Stronguiló, L. M. L., y Chacón, F. L. M. 2015. Caracterización de biomasa de la región Arequipa para la producción de biocombustible. *Enfoque UTE*. 6(4).
- Sud, D., Mahajan, G., y Kaur, M. P. 2007. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metals ions from aqueous solutions - A review. *Bioresource Technology*. 99: 6017-6027.
- Taza, M. J. M., y Díaz, C, N. Y. 2018. Remoción de Cu (II) de soluciones acuosas utilizando estiércol de ganado vacuno como adsorbente. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional del Centro de Perú. Huancayo, Perú. 123 p.
- Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., Sutton, D. J. 2012. Heavy Metal Toxicity and the Environment. En: Luch A. (eds) *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*. *Experientia Supplementum*, vol 101. Springer, Basel.
- Tortosa, G., Alburquerque, J. A., Ait-Baddi, H., y Cegarra, J. 2011. The production of commercial organic amendments and fertilisers by composting of two-phase olive mill waste ("alperujo"). *Journal of Cleaner Production*. 26: 48-55.
- US-EPA. 1994. Acid mine drainage prediction. Technical document. US-EPA. Pp.48.
- Vadapalli, V. R., Gitari, M. W., Petrik, L. F., Etchebers, O., Ellendt, A. 2012. Integrated acid mine drainage management using fly ash. *Journal of Environmental Science and Health*. 47(1): 60-69.
- Valencia, L. D. M., Valdés, R. M. P., y Ortiz, G. S. 2014. Eficiencia de la lombriz roja *Eisenia foetida* en colonizar sustratos. *Revista Colombiana de Ciencia Animal*. 6(2): 305-310.
- Van Soest, P. J. 1963. Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. A rapid method for the determination of fiber and lignin. *Journal of the Association of Official Agricultural Chemists*. 46: 829-835.

- Vasco-Leal, J. F., Hernández-Rios, I., Méndez-Gallegos, S. J., Ventura-Ramos, E. J., Cuellar-Núñez, M. L., y Mosquera-Artamonov, J. D. 2017. Relación entre la composición química de la semilla y la calidad de aceite de doce accesiones de *Ricinus communis* L. *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*. 8(6): 1343-1356.
- Velázquez-Morales, J. V., Ponce-Covarrubias, J. L., García-González, E. C., Valencia-Franco, E., y Gallegos-Sánchez, J. 2018. La alimentación con paja de avena no mejora las variables reproductivas en carneros raza pelibuey. *Avances de la Investigación Sobre Producción Animal y Seguridad Alimentaria en México*. 1ra ed. Ed. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, pp 915-918.
- Walter, J. W. J. 1979. *Control de la Calidad del Agua. Procesos Fisicoquímicos*. Ed. Reverté. Sevilla, España. 684 p.
- Wang, S., y Mulligan, C. N. 2009. Effect of natural organic matter on arsenic mobilization from mine tailings. *Journal of Hazardous Materials*. 168: 721-726.
- Weil, R. R., y Brady, N. C. 2017. *The Nature and Properties of Soils*. 15 th edition. Ed. Pearson. England. 1089 p.
- Zheng, W., Li, X., Yang, Q., Zeng, G., Shen, X., Zhang, Y., y Lui, J. 2007. Adsorption of Cd (II) and Cu (II) from aqueous solution by carbonate hydroxylapatite derived from eggshell waste. *Journal of Hazardous Materials*. 147: 534-539.
- Zhu, W., Du, W., Shen, X., Zhang, H., y Ding, Y. 2017. Comparative adsorption of  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  by cow manure and its vermicompost. *Environmental Pollution*. 227: 89-97.

## **CAPÍTULO 2. *Trifolium pratense* COMO INDICADORA DE LA ESTABILIZACIÓN DE EPT EN RESIDUOS DE MINA**

### **2.1 RESUMEN**

La biodisponibilidad de los EPT en sitios contaminados puede disminuir mediante la adición de enmiendas al suelo. Se empleó estiércol ovino (EO), bovino (EB) y de conejo (EC), vermicompost (VR) y carbonatita (C) para reducir la disponibilidad de Pb, Cd, Zn, Cu y As en residuos de mina. Para ello, se evaluó la capacidad adsorbente de ácidos húmicos y fúlvicos en experimentos de equilibrio y se estableció un experimento en dos fases, en la primera se adicionaron tres dosis de las enmiendas (5%, 10% y 20% p/p). En la segunda se incorporaron ácidos húmicos y fúlvicos (H85) a la mitad de los tratamientos del experimento previo. La adsorción no se pudo modelar con las ecuaciones de Freundlich y Langmuir. Las enmiendas y los H85 cambiaron la disponibilidad de los EPT en el residuo de mina. VR adsorbió con mayor eficiencia Pb (48.3% - 57%). VR y C tuvieron los porcentajes más altos de adsorción de Cd (14.9% - 30%), Zn (12% - 37.8%) y Cu (15.6% - 36.8%). EC y VR estabilizaron en alta proporción As (10.3% - 56.3%). La adición de H85 incrementó significativamente la disponibilidad de Pb y As. Los factores de bioconcentración (FBC) en trébol disminuyeron como sigue As>Pb>Cd>Cu>Zn, y los factores de translocación (FT) en el siguiente orden As>Cu>Zn>Cd>Pb. Se observó que *Trifolium pratense* L., acumuló Zn, Cu y As.

**Palabras clave:** Biodisponibilidad, ácidos húmicos, ácidos fúlvicos, adsorción

## 2.2 INTRODUCCIÓN

La industria minera emplea procesos de beneficio para separar la fracción útil de un mineral. Sin embargo, produce abundantes residuos (Manahan, 2006) los cuales, al exponerse a las condiciones ambientales, sufren cambios físicos y químicos, entre ellos variación en la disponibilidad de diversos EPT como Pb, Cd, Zn, Cu y As. Las concentraciones de estos elementos pueden ser tóxicas para los humanos, animales y plantas (Kabata-Pendias y Pendias, 2001), además modifica la funcionalidad de los sistemas. Por lo que es importante contrarrestar su porción soluble y extractable. En sitios contaminados con residuos de mina, la adición de enmiendas para adsorber EPT puede ser una opción viable (Lee *et al.*, 2004).

La utilización de residuos como estiércoles, compost y sustancias húmicas, para estabilizar EPT puede ser útil (García *et al.*, 2002). La interacción entre los compuestos orgánicos y EPT conlleva a la formación de complejos relativamente estables y afecta la movilidad de éstos en suelo y agua, con incidencia en los procesos edafogénicos (Porta *et al.*, 2003; Klučáková y Pavlíková, 2017). Esto es resultado de la adsorción del contaminante en el adsorbente o a su precipitación (Qu *et al.*, 2019). Aunque varios procesos más están involucrados en la estabilización de los EPT por las enmiendas.

Por otra parte, los carbonatos y fosfatos también pueden funcionar importantemente en la retención de EPT en el suelo. Estos compuestos constituyen sitios de reacción con EPT. Pero, también interactúan de manera indirecta, por el efecto que tiene la variación de pH en otros constituyentes del suelo (Martínez y Motto, 2000).

En sitios contaminados, una de las alternativas de fitorremediación es la fitoextracción. La capacidad de acumulación de las plantas en la parte aérea puede usarse para extraer EPT del suelo (Boechat *et al.*, 2016). Su diseño varía según los contaminantes, las condiciones en el sitio, la cantidad de EPT que extraen y las plantas a utilizar. La eficiencia de la fitoextracción la determinan la producción de biomasa y el factor de bioconcentración (FBC) de EPT (Gregory, 2008).

La capacidad de una planta para acumular EPT de los suelos se estima con el FBC, tomando como referencia la concentración total en el suelo, pero la concentración extractable es la que se aproxima a la cantidad que puede entrar de manera inmediata a la planta. Mientras, que su capacidad de translocarlos, desde las raíces a los brotes, se mide con el factor de translocación (FT). Tanto, FBC como FT pueden usarse para estimar el potencial de una planta con fines de fitorremediación (Galal, 2016).

Es por ello que, en esta investigación se evaluó la inmovilización de Pb, Cd, Zn Cu y As por estiércoles ovino, bovino y de conejo, vermicompost y carbonatita en residuos de mina en condiciones de invernadero. Además, se examinó la absorción de éstos por trébol rojo (*Trifolium pratense*) como índice del riesgo de inclusión de estos EPT en la cadena trófica.

### **2.2.1 Objetivo particular**

Determinar la capacidad de enmiendas seleccionadas para inmovilizar Pb, Cd, Zn, Cu y As en residuos de mina.

Evaluar la adsorción de EPT en ácidos húmicos y fúlvicos con soluciones en equilibrio.

Evaluar la biodisponibilidad de los EPT para trébol rojo en residuos de mina tratados con enmiendas.

### **2.2.2 Hipótesis particular**

La enmienda C es más eficiente en adsorber Cd que VR del residuo de mina.

La adición de H85 potencializa la capacidad de adsorción de Cu en VR.

La biodisponibilidad de As para trébol disminuye con la adición de C.

## 2.3 MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.3.1 Caracterización del residuo de mina

Las muestras se recolectaron en los residuos de la mina Santa María (producto de la extracción de Zn, Cu, Ag y Au); los cuales se localizan en la zona industrial del municipio de Zimapán, Hidalgo (20°44'11.5"N, 99°23'59.4"W; Figura 14). El muestreo se realizó en forma sistemática, para que coincida con los lineamientos de la NMX-AA-132-SCFI-2016. En total se recolectaron 40 muestras compuestas.



Figura 14. Ubicación del sitio de muestreo de los residuos de la mina Santa María en Zimapán, Hidalgo. Fuente: Google, s. f. (2020) (Foto RCG).

Los residuos se ubican en una zona semiárida periurbana y a contraviento, por lo que es muy común la dispersión eólica hacia la zona urbana, por lo que constituyen una fuente de contaminación permanente. El pH del residuo de mina se determinó con un potenciómetro ORION RESEARCH modelo 701A, en agua destilada en relación 2:1, a temperatura ambiente. (Rowell, 1994). También, en esta suspensión se determinó la conductividad eléctrica después de 24 h de equilibrio con un conductímetro (Hanna).

Las bases se extrajeron con 30 mL de acetato de amonio 1 M por percolación después de una hora de equilibrio, en tres extracciones secuenciales. Ca y Mg intercambiables se cuantificaron a través de espectrofotometría de absorción atómica con un equipo marca

Perkin Elmer, modelo 3110. Mientras que el K y Na a través de espectrofotometría de emisión de flama. Con la siguiente fórmula se determinó la concentración de cada base en la muestra:

$$\text{Concentración (mg kg}^{-1}\text{)} = (a - b) \times \frac{\text{Acetato de amonio (L)}}{\text{Peso de la muestra (kg)}}$$

En donde:

$a$ = lectura de la base en la muestra (mg L<sup>-1</sup>)

$b$ = lectura de la base en la muestra testigo (mg L<sup>-1</sup>)

Para convertir las concentraciones de las bases intercambiables en cmol<sub>(+)</sub> kg<sup>-1</sup> se utilizó la fórmula siguiente:

$$\text{cmol}_{(+)}\text{kg}^{-1} = \frac{\text{Concentración de la base (mg kg}^{-1}\text{)}/1000}{\text{Peso del cmol}_{(+)} \text{ de la base (g)}}$$

En donde el peso del cmol<sub>(+)</sub> de Ca, Mg, Na y K son de 0.20, 0.12, 0.23 y 0.39 g, respectivamente.

Y para determinar el porcentaje de bases intercambiables se usó la siguiente formula:

$$\text{Bases intercambiables (\%)} = \frac{\text{Suma de las bases (cmol}_{(+)}\text{kg}^{-1}\text{)}}{\text{CIC (cmol}_{(+)}\text{kg}^{-1}\text{)}} \times 100$$

Después de la extracción de las bases intercambiables. Se añadieron 80 mL de etanol a 96%. Inmediatamente después, se ajustó la percolación para que todo el etanol drene en media hora. Después, se extrajeron del tubo de percolación las almohadillas junto con el residuo de mina y se exprimieron.

La muestra se colocó en un matraz de destilación de vidrio con 100 mL de agua destilada, 10 mL de NaOH 1 M, 5 g de NaCl y 2 g de parafina. El matraz se cerró herméticamente y se destiló 55 mL de la muestra. El destilado se recuperó en un matraz Erlenmeyer de 250 mL con 20 mL de solución indicadora de ácido bórico a 1% y 7 gotas de la mezcla

de indicadores rojo de metilo y verde de bromocresol. El destilado se tituló con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 N hasta que su color viró de verde a rosa.

Con la siguiente fórmula se determinó la capacidad de intercambio catiónico (CIC) en el residuo de mina:

$$CIC \text{ (cmol}_{(+)}\text{kg}^{-1}) = (a - b) \times N \times 200$$

En donde:

*a*= volumen de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para titular la muestra

*b*= volumen de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para titular el blanco

*N*= normalidad del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### **2.3.1.1 Potencial de neutralización (PN)**

Se utilizó un procedimiento modificado para determinar la posible generación de drenaje ácido (DA) a través del balance ácido-base (Lawrence y Wang, 1997). Primero, al residuo se le determinó el potencial de neutralización (PN); que cuantifica el consumo ácido por carbonatos, hidróxidos y aluminosilicatos provenientes del residuo de mina. Se realizó mediante reacción con HCl a temperatura ambiente.

Se midió de forma cualitativa el contenido de carbonatos en el residuo de mina húmedo, a través de la adición de unas gotas de HCl 25% en 1 g de residuo. El grado de efervescencia que se produjo en la reacción (desprendimiento de CO<sub>2</sub>) se calificó como nulo, bajo, moderado o fuerte. Posteriormente, la prueba se hizo cualitativamente. Se pesó 2 g del residuo de mina seco y se colocó en un tubo de 50 mL con 45 mL de agua destilada más 1.5 mL de HCl 1 N (V<sub>a</sub>).

Las muestras se agitaron durante 2 h. Después, a cada tubo se le adicionó 1 mL de HCl 1 N (V<sub>b</sub>) y se continuó con la agitación por 22 h. Al transcurso de este tiempo, a las muestras se les determinó el pH. El contenido de los tubos se pasó a un matraz de 125 mL y se aforó con agua destilada. Por último, la solución se tituló con NaOH 0.1 N hasta



pH final de 8.3. Con las siguientes fórmulas se calculó el potencial de neutralización (PN) de la muestra:

Volumen total de mL de HCl 1 N gastados en el análisis:

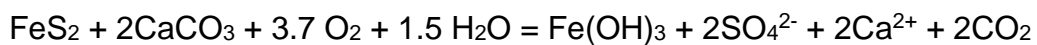
$$V_f = V_a + V_b$$

Potencial de neutralización se expresó en kg de CaCO<sub>3</sub> por ton de residuo de mina:

$$PN = \frac{(V_f \text{ en mL de HCl}) \times (0.1 \times \text{mL de NaOH})}{\text{Peso de la muestra (g)}}$$

### 2.3.1.2 Potencial de acidez (PA)

El riesgo de generación de acidez se mide por la reactividad que se produce por la oxidación de los sulfuros al exponerse el residuo al aire y agua. El producto de la oxidación de algunos sulfuros metálicos es ácido sulfúrico, si no es neutralizado por minerales con reacción básica, produce DA, el cual contiene EPT disueltos. En esta prueba se cuantifican los sulfuros como azufre total. El potencial de acidez (PA) se calcula por la diferencia del azufre total y el azufre como sulfatos, y se multiplica por 31.25. Este valor se obtiene de la siguiente reacción de neutralización de los sulfuros (Skoulsen *et al.*, 2002).



De acuerdo con la estequiometría de esta reacción, una tonelada de residuos de mina que contiene 10 kg de S (1%) requiere 31.25 kg de CaCO<sub>3</sub> para no producir acidez. Entonces:

$$\% S^{2-} = \% S - \% \text{SO}_4^{2-}$$

$$PA^* = \% S^{2-} \times 31.25$$

Donde: PA\*: peso (kg) requerido de CaCO<sub>3</sub> para neutralizar una tonelada de residuo de mina.

### 2.3.1.2.1 Azufre total

El azufre total del residuo de mina se cuantificó después de realizar la digestión ácida. 0.5 g de residuo se colocaron en tubos de digestión, se adicionó 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 15 min después 5 mL de la mezcla ácida 4:1 de HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>. Las muestras se dejaron mineralizar por 24 h a temperatura ambiente y posteriormente, se calentaron por 48 h a 220 °C o hasta que el contenido del tubo presentó color cristalino. Las muestras se aforaron con agua destilada a 50 mL y se filtraron en papel Whatman no. 42.

Se tomó una alícuota de la muestra de 0.5 mL y se colocó en un matraz de 25 mL, se aforó con agua destilada. Después a la mezcla se le adicionó 1.25 mL de solución estabilizadora (glicerina más agua destilada) y 0.2 g de BaCl<sub>2</sub>. La solución resultante se agitó durante un min y enseguida se cuantificó la concentración total de sulfatos por turbidimetría en un espectrómetro UV-visible a 420 nm.

$$S \text{ total } (mg \text{ kg}^{-1}) = \text{Concentración de } SO_4^{2-} (mg \text{ L}^{-1}) \times FD \times FM$$

Donde:

*FD*: volumen de aforo (L) (agua destilada + solución estabilizadora + alícuota) / volumen de la alícuota (L)

*FM*: volumen de aforo después de la digestión (L)/ peso de la muestra (kg)

### 2.3.1.2.2 Sulfatos solubles totales

La extracción de sulfatos solubles consistió en pesar 10 g del residuo de mina y colocarlo en un vaso de precipitado de 200 mL. Se le agregaron 70 mL de agua destilada y 10 mL de HCl 32%. Se calentó a ebullición por 15 min. La muestra se dejó enfriar.

A la muestra se le agregó 1 g de carbón activado (previamente purificado) y se mezcló con un agitador magnético por 10 min. La solución se filtró a través de papel Whatman no. 42, y se aforó a 100 mL (NMX-B-021-1982). Una alícuota de 1 mL se colocó en un matraz Erlenmeyer con 22.75 mL de agua destilada y 1.25 mL de solución estabilizadora. Posteriormente, al matraz se añadió 0.2 g de BaCl<sub>2</sub> y la solución se agitó durante 1 min.

La concentración de sulfatos solubles se cuantificó por turbidimetría en un espectrómetro UV-visible (Varian, modelo Cary 50) a 420 nm (EPA-9038). Se usó la siguiente fórmula:

$$SO_4^{2-} \text{ totales (mg kg}^{-1}\text{)} = \text{Concentración de } SO_4^{2-} \text{ (mg L}^{-1}\text{)} \times FD \times FM$$

Donde:

*FD*: volumen de aforo (L) (agua destilada + solución estabilizadora + alícuota) / volumen alícuota (L)

*FM*: volumen de aforo después de la digestión (L) / peso de la muestra (kg)

### **2.3.1.3 Prueba balance ácido-base**

La relación entre los valores de PN y el PA, (kg de CaCO<sub>3</sub> por ton de residuo), permite evaluar si los residuos de mina contienen o no suficientes carbonatos de calcio para neutralizar a los sulfuros (potenciales generadores de ácido), a partir de estos criterios:

Cuando  $PN/PA \leq 1.2$ ; los residuos de mina son potenciales generadores de drenaje ácido.

Cuando  $PN/PA > 1.2$ , los residuos de mina no son potenciales generadores de drenaje ácido.

### **2.3.1.4 Fosfatos solubles (fósforo disponible)**

La concentración de fósforo disponible (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) se determinó por el método Olsen (1954). 2.5 g de residuo de mina < 2 mm se pesaron y colocaron en un frasco de plástico con 50 mL de la solución extractora NaHCO<sub>3</sub> 0.5 M y una pizca de carbón activado. El recipiente se agitó durante 30 min a 180 opm. Después la suspensión se filtró a través de papel Whatman no. 42.

Del extracto se tomó una alícuota de 2 mL y se depositó en un tubo de ensayo de vidrio. Posteriormente, se adicionó 2 mL de molibdato de amonio y se dejó reaccionar hasta que no se observó desprendimiento de CO<sub>2</sub>. Luego, se le agregaron 5 mL de agua destilada más 1 mL de cloruro estañoso diluido. El tubo se agitó por 30 seg y se cuantificó

la concentración de fósforo disponible por turbidimetría en un espectrómetro UV-visible (Varian, modelo Cary 50) a 660 nm. Con la siguiente fórmula se determinó la concentración de P disponible en el extracto:

$$P \text{ disponible } (mg \text{ kg}^{-1}) = \frac{\sum c}{\sum A} \times \frac{e}{m} \times \text{lectura} \times \text{dilución}$$

Donde:

*e*: volumen extractante (L)

*m*: peso de la muestra (kg)

*c*: sumatoria de concentración de estándares de la curva

*A*: sumatoria de absorbancias

Para estimar la concentración de  $PO_4^{3-}$  se empleó la siguiente fórmula:

Factor de conversión de P a  $PO_4^{3-} = 3.067$

$$PO_4^{3-} (mg \text{ kg}^{-1}) = P \times 3.067$$

$$PO_4^{3-} (\%) = PO_4^{3-} (mg \text{ kg}^{-1}) / 10,000$$

### 2.3.1.5 Carbonatos

Mediante el método descrito por Daeva (1962), se cuantificó el porcentaje de  $CO_3^{2-}$ . Cinco g de residuo de mina, previamente tamizado a través de una malla 35 (0.5 mm), se colocaron en un vaso de precipitado de 150 mL. Se le añadió 50 mL de HCl 0.5 N y se cubrió con un vidrio de reloj. La muestra se mantuvo en ebullición durante cinco min y se enfrió a temperatura ambiente.

El digestado se aforó con agua destilada en un matraz volumétrico de 100 mL y se filtró en papel Whatman no. 42. La muestra se recuperó en un frasco de plástico. A una alícuota de 5 mL de este filtrado se le adicionaron tres gotas de fenolftaleína. Esta mezcla

se tituló con NaOH 0.25 N, hasta que la solución se tornó de color rosa. Con la siguiente fórmula se cuantificó el porcentaje de CaCO<sub>3</sub>:

$$CaCO_3 = \frac{(meq\ HCl - meq\ NaOH) \times (Peso\ equivalente\ del\ CaCO_3) \times 100}{Peso\ muestra\ (g) \times 1,000}$$

Donde:

*meq HCl*: N HCl x mL de HCl

*meq NaOH*: N NaOH x mL de NaOH

*Peso equivalente del CaCO<sub>3</sub>*: 50 g

#### **2.3.1.6 Concentración total de EPT**

La concentración total de EPT se determinó con el método EPA 3050. El residuo de mina se tamizó a través de malla no. 35 (0.5 mm) y 0.5 g se adicionaron en un tubo de digestión al que se agregó 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Después de 15 min, a la muestra se adicionaron 5 mL de la mezcla ácida 4:1 de HNO<sub>3</sub> y HClO<sub>4</sub>. Las muestras reaccionaron durante 24 h a temperatura ambiente. Posteriormente, se incrementó la temperatura paulatinamente a 83 °C hasta que presentaron color cristalino uniforme. Las muestras se aforaron a 25 mL y se filtraron en filtro Whatman no. 42 y se almacenaron en frascos de plástico. La concentración total (mg kg<sup>-1</sup>) de Pb, Cd, Zn, Cu, As, Fe, Mn, Ni y Co se cuantificó a través de espectrofotometría de absorción atómica (Perkin Elmer, modelo 3110).

#### **2.3.1.7 Concentración extractable de EPT**

Para esta fracción se utilizó el método de Lindsay y Norvell (1978). Para el análisis, en una balanza de precisión se pesó 5 g de cada muestra previamente tamizada a través de una malla no. 35. Posteriormente, la muestra se colocó en tubos de 50 mL de capacidad y se agregó a cada una 20 mL de la solución extractora (ácido dietilendiaminopentacético, trietanolamina, CaCl<sub>2</sub>; 0.005 M, 0.1 M, 0.01 M). Los tubos se agitaron por dos h a 120 opm. Transcurrido este tiempo, las muestras se centrifugaron durante 10 min a 1,200 rpm. Por último, el sobrenadante se filtró en papel filtro Whatman no. 42. Pb,

Cd, Zn, Cu, As, Fe, Mn, Ni y Co se cuantificaron por espectrofotometría de absorción atómica.

#### **2.3.1.8 Determinación de EPT asociados a óxidos de Fe amorfos y cristalinos**

Se empleó el método propuesto por Loeppert e Inskeep y Jackson (1996) para cuantificar EPT asociados a óxidos de hierro amorfos y cristalinos. Se realizó mediante la disolución de EPT en oxalato de amonio, tanto en oscuridad, como expuestos a la luz. El residuo de mina se tamizó en una malla 0.5 mm. Para remover los carbonatos, a 0.5 g del residuo en tubos de 50 mL se les agregaron 30 mL de acetato de amonio 1 M.

La muestra se dejó reaccionar por una h con agitación ocasional. El pH se ajustó a 5.5 con ácido acético glacial. Se centrifugó a 2500 rpm para separar el sedimento del sobrenadante, el cual se desechó. El sedimento se lavó con 30 mL de agua destilada y se secó a temperatura ambiente. Por último, se molió en un mortero y se pesó (con aproximación  $\pm 0.0001$  g). El residuo seco se colocó en un tubo de 50 mL, se le añadió 30 mL de oxalato de amonio y ácido oxálico (pH 3).

Durante una h, la muestra se agitó a 120 rpm (expuesta a la luz para óxidos cristalinos y en oscuridad para óxidos amorfos). Después, la muestra se centrifugó a 2,500 rpm. El sobrenadante se filtró a través de papel Whatman no. 42 y se cuantificó la concentración total de Pb, Cd, Zn, Cu, As, Fe, Mn, Ni y Co a través de espectrofotometría de absorción atómica.

#### **2.3.2 Efecto de la relación residuo de mina: enmienda en la estabilización de EPT en condiciones de invernadero**

El residuo de mina se incubó con las enmiendas que se seleccionaron de los experimentos adsorción; EO, EB, EC, VR y C. En el invernadero se colocaron macetas plásticas de 1.5 kg de capacidad. En cada una de ellas se distribuyeron los tratamientos que se muestran en el Anexo 1. En cada maceta se colocó un kg de la mezcla residuo de mina: enmienda. Las unidades experimentales se distribuyeron aleatoriamente y se incubaron durante tres meses a temperatura ambiente (Figura 15). Cada unidad experimental se regó con 100 mL de agua destilada cada tercer día.

Al cabo de los tres meses de equilibrio, el contenido de cada maceta se homogeneizó. Se tomó una muestra de 20 g para determinar las variables: pH y concentración extractable de EPT. Las metodologías para determinar estas variables son similares a las que se describieron previamente.



Figura 15. Experimento de adición de enmiendas al residuo de mina, estabilización por ciclos de humedecimiento y secado.

El resto de las mezclas incubadas se dividió en dos partes de 480 g, las cuales se vaciaron en macetas de 500 g de capacidad. Estas macetas se utilizaron para el siguiente experimento que se describe en la Sección 3.2.5

### **2.3.2.1 Diseño experimental**

El experimento consistió en un diseño experimental factorial completamente al azar (DCA) con 16 tratamientos. Resultado de la combinación de los factores: enmienda (EO, EB, EC, VR y C) y porcentaje de la enmienda (5%, 10% y 20%), además de un tratamiento testigo. Cada tratamiento constó de tres repeticiones. En total, se establecieron 48 unidades experimentales.

### **2.3.3 Efecto de los ácidos húmicos y fúlvicos en la disponibilidad de EPT en mezclas de residuo de mina y enmiendas estabilizadas y su efecto en plantas de trébol**

#### **2.3.3.1 Obtención de los ácidos húmicos y fúlvicos**

Los ácidos húmicos y fúlvicos que se emplearon en este experimento se adquirieron en la empresa Cosmocel. El producto corresponde a la notación H85, el cual es un polvo soluble en agua que contiene 85% de ácidos húmicos y fúlvicos derivados de Leonardita.

#### **2.3.3.2 Determinación del porcentaje de pérdida de peso por incineración y cenizas**

Dos g del producto H85 se colocaron en un crisol seco. El crisol se introdujo a la estufa por 24 h a 105 °C para eliminar la humedad de la muestra. Después de esto, el crisol con la muestra seca se pesó nuevamente.

El crisol se introdujo en la mufla y se elevó la temperatura a 450 °C por 24 h. Las muestras se mantuvieron en la mufla hasta que alcanzaron 80 °C, se colocaron en un desecador hasta que enfriaron y se pesaron.

Los porcentajes de pérdida de peso por incineración (LOI) y cenizas se obtuvieron con las siguientes fórmulas:

$$LOI (\%) = \frac{\text{peso muestra seca} - \text{peso muestra incinerada}}{\text{peso muestra seca}} \times 100$$

$$\text{Cenizas} (\%) = 100 - LOI(\%)$$

#### **2.3.3.3 Concentración total del EPT en H85**

La concentración total de EPT en el producto H85 se obtuvo con la metodología EPA3050 descrita anteriormente.



## **2.3.4 Experimento de equilibrio entre H85 y soluciones monoelemento**

### **2.3.4.1 Preparación de las soluciones monoelemento**

Se prepararon soluciones de Pb, Zn, Cu y As de 1,000 mg L<sup>-1</sup> a partir de las siguientes sales: Pb (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>, NaAsO<sub>2</sub>, respectivamente. Adicionalmente, una solución de Cd de 250 mg L<sup>-1</sup> a partir de CdSO<sub>4</sub>. A partir de las soluciones de Pb, Zn, Cu y As se elaboraron soluciones más diluidas para el experimento (50, 100 y 250 mg L<sup>-1</sup>) y para Cd (10, 25, 50 y 100 mg L<sup>-1</sup>). Estas soluciones se mencionarán posteriormente como soluciones de concentración conocida.

### **2.3.4.2 Experimento de equilibrio**

Este experimento se realizó en tubos de polipropileno de 50 mL. En estos se agregó 1 g del producto H85, 18 mL de la solución con concentración conocida de cada elemento por separado y 2 mL de la solución electrolítica de CaCl<sub>2</sub> 0.1 M (20 mL en total en cada tubo). Los tubos se agitaron a 120 rpm durante dos h. Posteriormente, el pH de la suspensión se midió con un potenciómetro. Los tubos se centrifugaron a 1,500 rpm durante 10 min para separar el sobrenadante del sedimento.

El sobrenadante se filtró a través de papel Whatman no. 42 y se determinó la concentración de EPT. El sedimento se colocó en recipientes de aluminio y se secaron por 72 h a 105 °C en la estufa para el análisis posterior de grupos funciones por espectroscopía infrarroja.

### **2.3.4.3 Diseño experimental**

El experimento se estableció en un diseño experimental completo al azar simple (DCA). El cual constó de 22 tratamientos (Anexo 2). Cada tratamiento tuvo tres repeticiones. En cada uno de los sobrenadantes de las 66 unidades experimentales se cuantificó la concentración de Pb, Cd, Zn, Cu y As a través de espectrofotometría de absorción atómica con un equipo marca Perkin Elmer, modelo 3110. En las muestras que lo requirieron se realizaron diluciones.

#### **2.3.4.4 Isotermas de adsorción de EPT en el producto H85**

Las isotermas de Freundlich y de Langmuir se usaron para tratar de describir la adsorción sobre los ácidos húmicos con las fórmulas que se presentaron en la Sección 2.2.2.6 (del Capítulo 2). También se buscaba calcular la adsorción máxima y el coeficiente de distribución de los elementos en la superficie de reacción.

#### **2.3.5 Establecimiento del experimento en invernadero**

Las dos muestras de 480 g de cada unidad experimental del ensayo anterior (Sección 3.2.2) se colocaron en macetas de plástico de 500 g de capacidad. Solo a una de las dos macetas se le adicionó 0.5 g del producto H85 (ácidos húmicos y fúlvicos a 85%) diluido en 100 mL de agua destilada. De esta manera, solo la mitad de las unidades experimentales resultantes recibió el tratamiento H85.

Las macetas se distribuyeron al azar en el invernadero y se dejaron estabilizar durante dos meses. Cada tres días se le adicionó a cada unidad 50 mL de agua destilada, para propiciar la estabilización de los elementos. De cada maceta se tomó una muestra de 20 g para los análisis respectivos.

##### **2.3.5.1 Diseño experimental**

Fue un diseño completo al azar bifactorial (DCA). Los factores fueron el residuo de mina estabilizado con las enmiendas (EO, EB, EC, VR y C) y la aplicación o no de H85. El total de unidades experimentales fueron 96.

##### **2.3.5.2 Determinación de la capacidad de adsorción de H85**

Con base en la concentración final de cada elemento en la solución se obtuvo la capacidad adsorbente en cada tratamiento mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Adsorción (mg kg}^{-1}\text{)} = \text{EPT en el testigo absoluto (mg kg}^{-1}\text{)} - \frac{C1 * V}{m}$$

Donde:

C1: lectura de EPT (mg L<sup>-1</sup>)

V: volumen de la solución (L)

m: masa del adsorbente (kg)

El porcentaje de adsorción de EPT por parte de los ácidos húmicos y fúlvicos con respecto al testigo absoluto se calculó con la siguiente formula:

$$\text{Adsorción (\%)} = \frac{\text{EPT (testigo absoluto)} - \text{EPT (tratamiento con H85)}}{\text{EPT (testigo absoluto)}} \times 100$$

Nota: todos los componentes de la formula anterior se expresan en mg kg<sup>-1</sup>

### 2.3.6 Experimento de fitoextracción de EPT por *Trifolium pratense* establecido en residuos de mina

En cada una de las 96 macetas del ensayo anterior se sembró 0.1 g de semilla certificada de trébol rojo (*Trifolium pratense* L.) variedad Barduro. Este peso equivale a 25 semillas.



Figura 16. Siembra y germinación de las semillas de trébol en el residuo de mina.

Las semillas se sembraron a 0.5 cm de profundidad (Figura 16). El sustrato previamente se humedeció con 100 mL de agua destilada. Cada tercer día las macetas se regaron con 50 mL de agua destilada, para disminuir el estrés hídrico en las plantas. No se aplicó

ningún control químico, ni nutrientes. El experimento se mantuvo en invernadero por tres meses.

#### **2.3.6.1 Diseño experimental**

El experimento constó de un arreglo completo al azar con tres factores (DCA); las enmiendas (EO, EB, EC, VR y C), sus tres dosis (5%, 10% y 20%) y la aplicación o no de H85, con un total de 96 unidades experimentales. Las macetas se distribuyeron aleatoriamente en el invernadero utilizando el paquete estadístico R versión 3.6.0. A los tres meses de crecimiento, las plantas completas se extrajeron cuidadosamente del sustrato. Se les retiró el residuo de mina adherido en la raíz. Las plantas se almacenaron en bolsas de plástico debidamente etiquetadas.

#### **2.3.6.2 Preparación de las muestras para su análisis**

En el laboratorio, el lavado de las plantas consistió en un primer enjuague con abundante agua corriente y después con agua destilada. Luego, el tejido vegetal se lavó con Extrán a 2% y se enjuagó nuevamente con agua destilada. Posterior a esto, las plantas se sumergieron en HCl a 10%. Para retirar el exceso de ácido, el tejido vegetal se enjuagó con abundante agua destilada (3 min) y por último con agua desionizada (3 min). Cada planta se seccionó en dos a nivel del cuello; para obtener la parte aérea y raíz. Las muestras se colocaron en bolsas de papel y se secaron durante tres días a 65 °C. Se determinó el peso seco de la parte aérea y raíz.

#### **2.3.6.3 Concentración de EPT en parte aérea y raíz**

Se pesó 0.500 g de muestra, se colocó en un tubo y se le añadió 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y se dejó reaccionar por 30 min. Después, se agregaron 4 mL de la mezcla ácida HClO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1:4. Las muestras se predigerieron por 24 h a temperatura ambiente. Posteriormente, se calentaron a 220 °C por 72 h o hasta que el color de las muestras se tornó cristalino. Las muestras digeridas de la parte aérea y raíz se aforaron a 25 y 10 mL, respectivamente, con agua destilada. Se filtraron a través de papel Whatman no. 42.

#### **2.3.6.4 Determinación de factor de bioconcentración (FBC) y translocación (FT) de EPT en trébol**

El factor de bioconcentración (FBC) es la relación de la concentración de EPT en el tejido vegetal (follaje) entre la concentración disponible de EPT del suelo (extraída con DTPA) (Carrillo-González y González-Chávez, 2006):

$$FBC = \frac{\text{Concentración de EPT en parte aérea}}{\text{Concentración de EPT disponible}}$$

El factor de translocación (FT) es la relación de la concentración de EPT en la parte aérea respecto a la concentración en la raíz:

$$FT = \frac{\text{Concentración de EPT en parte aérea}}{\text{Concentración de EPT en la raíz}}$$

#### *Control de calidad*

Los materiales usados en los experimentos se lavaron con jabón libre de fosfato y agua corriente. Se remojaron en solución de HCl a 10%, para remover fosfatos y metales que pudieran tener adsorbido en la superficie. El agua usada en los experimentos fue desionizada. Para la calibración de los instrumentos se usaron estándares certificados (Puris). Todos los análisis se realizaron por triplicado. Se incluyeron muestras testigo durante el análisis y blancos de campo y de laboratorio.

#### **2.3.7 Análisis estadístico**

Los datos de todos los experimentos se analizaron con el paquete estadístico R versión 3.6.0. Se les determinó la media estadística, desviación estándar y coeficiente de variación. A través de la prueba de Shapiro-Wilks ( $\alpha=0.05$ ) y la prueba Bartlett ( $\alpha=0.05$ ) se corroboró que las variables presentaran una distribución normal y homogeneidad de varianzas, respectivamente.

Los valores de aquellas variables que no cumplieran con estos supuestos se transformaron o se agruparon en intervalos (prueba no paramétrica). Se realizó el

análisis de varianza (ANDEVA) con valor de significancia  $\alpha = 0.05$ , comparación de medias por la prueba de Tukey ( $\alpha = 0.05$ ) y análisis de correlación lineal Pearson o Spearman ( $\alpha = 0.05$ ). Esta última prueba se realizó a variables que no cumplieron con la normalidad.

## 2.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 2.4.1 Residuo de mina

#### 2.4.1.1 Propiedades químicas del residuo de mina

El pH del residuo de mina fue neutro (NOM-021-SEMARNAT-2000) y la conductividad eléctrica no fue alta por lo que no tiene problemas de salinidad. La CIC es de clase media (NOM-021-RECNAT-2000). Las bases intercambiables (Ca, Mg, K y Na) correspondieron a 54.2% del total de los elementos intercambiables. El contenido de S total y  $\text{CO}_3^{2-}$  fue 3.7% (alto) y 12% (medio), respectivamente. Fósforo disponible ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) y sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) están en porcentajes menores del 1% (Cuadro 23).

Cuadro 23. Propiedades químicas del residuo de mina.

Variable	Residuo de mina
pH	$7.2 \pm 0.0$
CE (mS)	$1.7 \pm 0.2$
CIC ( $\text{cmol+ kg}^{-1}$ )	$17.4 \pm 7.0$
Ca ( $\text{cmol+ kg}^{-1}$ )	$8.48 \pm 2.2$
Mg ( $\text{cmol+ kg}^{-1}$ )	$0.05 \pm 0.1$
K ( $\text{cmol+ kg}^{-1}$ )	$0.12 \pm 0.0$
Na ( $\text{cmol+ kg}^{-1}$ )	$0.20 \pm 0.1$
S total (%)	$3.7 \pm 0.2$
$\text{CO}_3^{2-}$ (%)	$12.0 \pm 0.9$
$\text{PO}_4^{3-}$ (%)	$0.1 \pm 0.0$
$\text{SO}_4^{2-}$ (%)	$1.0 \pm 0.0$

Todos los valores anteriores, excepto la CE, son mayores a los que Carrillo-González *et al.* (2017) reportaron en la caracterización fisicoquímica de residuos de la mina Santa María en Zimapán, Hidalgo. En los que el pH y la CE fue de 6.9 y 2.1 dS  $\text{m}^{-1}$ ,

respectivamente. Además de bajas concentraciones de P, K y Mg total (< 1%) y S y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de 1.56% y de 516.5 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Lo cual coincide con lo que encontraron Ostrooumov y González-Sandoval (2015) al caracterizar física y químicamente residuos de una mina de explotación de sulfuros en el estado de México. Estos autores determinaron que el pH en los residuos fluctuó entre 5.5 y 5.8, mientras que la conductividad eléctrica varió de 0.6 a 0.7 mS.

Estos valores son, en promedio, 22.5% y 61.8% menores a los del presente estudio. En contraste, en residuos de mina de un yacimiento de cobre, Chileshe *et al.* (2019) reportaron que el valor de la reacción (8.0) y el porcentaje de saturación de bases fueron mayores (80%). Mientras que el PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> fue 99.2% menor (4.9 mg kg<sup>-1</sup>). Lo que implica que la composición mineral es determinante en sus propiedades.

#### 2.4.1.2 Prueba balance ácido-base

Basados en la relación ácido-base, se determinó que los residuos de mina son potenciales generadores de drenaje ácido (Cuadro 24). Es decir, que su capacidad para contrarrestar la formación de DA fue deficiente, debido a la presencia de bajas cantidades de carbonatos y elevadas concentraciones de azufre (NOM-157-SEMARNAT-2009).

Cuadro 24. Resultados de la prueba balance ácido-base en el residuo de mina.

Parámetro	Valor
Potencial de neutralización (PN):	100.5 ± 0.5 *
Potencial de acidez (PA):	86.6 ± 5.6 *
Balance ácido-base (PN/PA):	1.2 ± 0.1
*: kg de CaCO <sub>3</sub> por ton de residuo de mina	

Según Aduvire (2006), el drenaje fue ácido porque los minerales ácidos exceden a los alcalinos (pH bajos). De acuerdo con el autor, es común que los residuos de mina, además de S, contengan elevadas concentraciones de Óxidos, SO<sub>4</sub>, Fe, Mn, Al y otros iones. La presencia de Fe, Al y Mn disueltos pueden generar iones H<sup>+</sup> por hidrólisis (alta concentración iones H) y bajar el pH.

### 2.4.1.3 Concentración total y extractable de EPT en el residuo de mina

El elemento que se encontró en mayor concentración total en el residuo de mina fue Fe ( $p < 0.05$ ) seguido por el Zn, As y Pb, respectivamente. Las concentraciones Cu y Mn oscilaron entre 1,000 y 1,500 mg kg<sup>-1</sup>. Cd, Ni y Co, en contraste, no superaron los 75 mg kg<sup>-1</sup> (Cuadro 26). Posiblemente porque la proporción de minerales que los contienen es baja.

La concentración total de Pb, Zn, Cu y Ni se considera tóxica conforme a lo que establece la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA, 1996; Cuadro 26). El criterio anterior concuerda parcialmente con los parámetros que establece la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 que consideran que las concentraciones de Pb y As rebasaron ampliamente el intervalo de referencia para suelos de uso industrial. Mientras que las de Pb, Cd y As superaron considerablemente las concentraciones de referencia para el uso de suelo con fines agrícolas, residenciales y comerciales.

En residuos de la presa Santa María (en Zimapán, Hidalgo) Carrillo-González *et al.* (2017) observaron concentraciones totales de Pb: 1,748 mg kg<sup>-1</sup>, Cd: 53 mg kg<sup>-1</sup>, Zn: 57,569 mg kg<sup>-1</sup>, Cu: 1,480 mg kg<sup>-1</sup>, As: 30,045 mg kg<sup>-1</sup>, Fe: 91,129 mg kg<sup>-1</sup>, Mn: 1,107 mg kg<sup>-1</sup> y Ni: 49 mg kg<sup>-1</sup>. Solo los valores de Pb y Mn en la caracterización del presente estudio fueron mayores a los que reportaron estos autores en 11.9% y 21.5%, respectivamente.

Estas diferencias pueden deberse a la variación en la composición de los residuos que se están vertiendo continuamente en la presa y a que, las condiciones de intemperismo a las que el residuo de mina estuvo expuesto, modificaron las concentraciones de los EPT (Ramos-Gómez *et al.*, 2012). Chileshe *et al.* (2019), en residuos mineros de un yacimiento de cobre, reportaron concentraciones totales menores a las de esta investigación de Pb (20 mg kg<sup>-1</sup>), Cd (0.6 mg kg<sup>-1</sup>), Zn (66.3 mg kg<sup>-1</sup>) y As (6.2 mg kg<sup>-1</sup>). Mientras que las de Cu (12,233 mg kg<sup>-1</sup>), Ni (20 mg kg<sup>-1</sup>) y Co (340 mg kg<sup>-1</sup>) resultaron superiores en más de 75%.



En contraste, Mendoza-Amézquita *et al.* (2006) cuantificaron en residuos de mina La Asunción, concentraciones totales inferiores de 180-330 mg kg<sup>-1</sup> de Zn, 59-65 mg kg<sup>-1</sup> de Pb, 2.5 mg kg<sup>-1</sup> de Cd, 14-18 mg kg<sup>-1</sup> de Cr, y 21-25 mg kg<sup>-1</sup> de As. En residuos de la mina Las Torres los valores también fueron menores a las de este estudio: Zn (62 mg kg<sup>-1</sup>), Pb (35 mg kg<sup>-1</sup>), Cd (3.5 mg kg<sup>-1</sup>), y As (36 mg kg<sup>-1</sup>). Estas diferencias plasman que el tipo de EPT, así como su concentración están condicionadas, principalmente, por la naturaleza mineralógica de los residuos (Ramos-Gómez *et al.*, 2012).

El Zn y As fueron los elementos que en mayor concentración se presentaron disponibles ( $p < 0.05$ ). Las concentraciones extractables de Fe y Cu fluctuaron entre 5 y 10 mg kg<sup>-1</sup>. Mientras que las de Mn, Cd, Ni y Co fueron iguales o menores a 2 mg kg<sup>-1</sup> (Cuadro 26). Hubo correlación positiva entre las concentraciones totales y extractables de estos nueve EPT ( $r = 0.83$ ,  $\alpha = 0.05$ ).

Duarte *et al.* (2019) reportaron concentraciones extractables promedio (EDTA 0.5 M) de Pb (178.6 mg kg<sup>-1</sup>), Cd (2.6 mg kg<sup>-1</sup>), Cu (2.2 mg kg<sup>-1</sup>) y Ni (8.5 mg kg<sup>-1</sup>) en muestras de tres residuos de mina. Los valores de Pb, Cd y Ni fueron 82.6%, 42.3% y 95.3% superiores a los de este estudio, respectivamente. Montenegro *et al.* (2009) en suelos en contacto con residuos de una mina de cobre en Chile cuantificaron concentraciones disponibles de Fe (11.7-96.1 mg kg<sup>-1</sup>), Cu (25.9-120.1 mg kg<sup>-1</sup>) y Mn (15.7-22.1 mg kg<sup>-1</sup>) las cuales, fueron considerablemente mayores a las que se observaron en esta investigación.

Mientras que los valores extractables de Zn, en promedio, fueron 90.5% menores (9.3 mg kg<sup>-1</sup>). Lee *et al.* (2004) cuantificaron en suelos altamente contaminados en el norte de Taiwán concentraciones extractables de Cd que fluctuaron entre 9.8 y 16.7 mg kg<sup>-1</sup> y de Pb entre 79.8 y 112 mg kg<sup>-1</sup>. Ambos intervalos son superiores a los que se determinaron en este estudio.

De acuerdo con Kabata-Pedias y Pendias (2001), solo las concentraciones extractables de Pb y As pueden considerarse como fitotóxicas en el supuesto de que la totalidad de esta fracción las plantas las absorbieran. Mientras que para la EPA (1996) las

concentraciones de Pb, Zn y Ni no representan riesgo para las especies vegetales que se desarrollen en estas condiciones (Cuadro 26).

Ni fue el elemento que mayor porcentaje de disponibilidad tuvo con respecto a su concentración total (18.1%;  $p < 0.05$ ). Los porcentajes de extractabilidad de Cd y Zn fluctuaron entre 2.4% y 4.2%.

#### 2.4.1.4 Concentración de EPT asociados a óxidos de Fe cristalinos amorfos

El Fe fue el elemento que en mayor concentración se asoció a óxidos amorfos ( $p < 0.05$ ). Seguido por Zn y As con concentraciones superiores a los 2,700 mg kg<sup>-1</sup> ( $p < 0.05$ ). Los demás elementos (Pb, Cd, Cu, Mn, Ni y Co) presentaron concentraciones que fluctuaron de 5.8 a 392.1 mg kg<sup>-1</sup> ( $p > 0.05$ ). En los óxidos cristalinos de Fe, las concentraciones de Fe y As fueron estadísticamente mayores ( $p > 0.05$ ; Cuadro 25).

Cuadro 25. Concentraciones totales de EPT en H85 y asociados a óxidos de Fe amorfos y cristalinos.

Parámetro	Óxidos de Fe		H85
	Amorfos	Cristalinos	
pH	NA	NA	9.9 ± 0.0
Pb (mg kg <sup>-1</sup> )	243.2 ± 14.7 c	392.1 ± 16.4 cd	5.5 ± 7.3 b
Cd (mg kg <sup>-1</sup> )	5.8 ± 0.7 g	8.5 ± 0.3 g	0.3 ± 0.6 b
Zn (mg kg <sup>-1</sup> )	2,846.6 ± 629.4 b	3,006.5 ± 91.4 bc	7.7 ± 2.3 b
Cu (mg kg <sup>-1</sup> )	58.4 ± 8.9 de	89.6 ± 4.9 ef	0.6 ± 0.4 b
As (mg kg <sup>-1</sup> )	2,718.2 ± 824.9 b	3,540.4 ± 60.7 ab	0.0 ± 0.1 b
Fe (mg kg <sup>-1</sup> )	7,364.4 ± 1,142.3 a	10,272.1 ± 992.6 a	632.9 ± 190.2 a
Mn (mg kg <sup>-1</sup> )	195.9 ± 3.0 cd	264.8 ± 3.3 de	21.5 ± 3.2 b
Ni (mg kg <sup>-1</sup> )	15.4 ± 5.8 ef	19.5 ± 0.5 f	5.4 ± 0.5 b
Co (mg kg <sup>-1</sup> )	10.9 ± 3.3 fg	7.9 ± 2.6 g	2.8 ± 1.7 b

Letras iguales indican medias estadísticamente similares al comparar elementos en cada una de las variables (Tukey,  $\alpha=0.05$ ). Se muestran promedios y desviación estándar, n=3. NA= no analizado.

La afinidad de asociación de los EPT en los óxidos amorfos siguió la tendencia: Fe>Zn>As>Pb>Mn>Cu>Ni>Co>Cd, mientras que en los óxidos cristalinos: Fe>As>Zn>Pb>Mn>Cu>Ni>Cd>Co.

Cuadro 26. Concentración total y extractable de EPT en el residuo de mina, límites máximos permisibles de algunos EPT en suelos con distintos usos e intervalos de fitotoxicidad.

Elemento	Concentración (mg kg <sup>-1</sup> )		NOM-147- SEMARNAT/SSA1-2004		EPA (1996)	Kabata-Pendias y Pendias (2001)  Fitotoxicidad	EPA (1996)
	Total	Extractable	Uso agrícola, residencial y comercial	Uso industrial			
Pb	1,983.5 ± 127.3 d	30.9 ± 2.4 bc	400	800	10	30-300	50-100
Cd	36.6 ± 4.0 h	1.5 ± 0.0 f	37	450	-	5 a 30	-
Zn	4,135.4 ± 415.4 b	98.0 ± 3.3 a	-	-	10-100	100-400	> 400
Cu	1,118.5 ± 132.7 f	5.6 ± 0.2 de	-	-	5-30	20-100	-
As	3,337.0 ± 746.0 c	38.6 ± 1.6 ab	22	260	-	2-20	-
Fe	64,145.1 ± 12,015.1 a	8.2 ± 0.1 cd	-	-	-	> 1,000	-
Mn	1,410.7 ± 61.8 e	2.0 ± 0.1 ef	-	-	-	300-500	-
Ni	2.3 ± 0.3 i	0.4 ± 0.2 g	1,600	20,000	0.1-5	10-100	10-100
Co	72.5 ± 14.0 g	0.4 ± 0.2 g	-	-	-	15-50	-

Letras iguales indican medias estadísticamente similares (Tukey,  $\alpha=0.05$ ). Se muestran promedios y desviación estándar, n=3.

La tendencia de asociación de Fe, Zn, As, Pb, Mn y Cu en los óxidos amorfos coincidió con sus concentraciones totales en el residuo de mina. El As se asoció más a los óxidos cristalinos que Zn, debido a que tiene mayor afinidad para unirse a los óxidos de Fe y Al (Sadiq, 1997). La alta concentración de estos EPT unidos a óxidos de Fe explica los bajos porcentajes de estos elementos en la fracción biodisponible. Ya que, estas asociaciones, al igual que con las que suceden con carbonatos, óxidos de Mn y sulfuros limitan su solubilidad (Weil y Brady, 2017).

## **2.4.2 Ácidos húmicos y fúlvicos (H85)**

### **2.4.2.1 Porcentajes de pérdida de peso por incineración (LOI) y cenizas en H85**

Del total del peso seco de los ácidos húmicos, 26.3% fue perdido por incineración (LOI). Las cenizas constituyen 73.7% de la masa de la muestra, es decir, son minerales y se incluyen los óxidos, y silicatos formados durante la incineración.

### **2.4.2.2 Concentración total de EPT en H85**

El Fe fue el elemento de mayor concentración total ( $p < 0.05$ ), en la muestra. Las concentraciones de los demás EPT fueron estadísticamente iguales ( $p > 0.05$ ). No se detectó la presencia de As. El pH se considera alcalino.

### **2.4.3 Adsorción de EPT en H85 en el experimento de equilibrio**

El pH en el tratamiento testigo fue de 9.9, pero en los tratamientos con Pb descendió hasta 9.7 al incrementar la dosis del elemento, al igual que con Zn y Cu de 9.9 a 9.1. El pH en las soluciones con Cd permaneció en 9.8. La disminución del pH más significativa se presentó cuando H85 interactuó con As, ya que pasó de 9.7 a 4.2 de la dosis mayor a la menor, probablemente por la disociación de  $H_3AsO_3$  ( $pK_a = 9.2$ ; Bang *et al.*, 2005).

No hubo diferencias significativas en el porcentaje de adsorción de Zn y Cu en H85 ( $p > 0.05$ ). En contraste, la eficiencia de remoción por H85 cambió en función de la dosis de Pb, Cd y As ( $p < 0.05$ ; Cuadro 27). No se presentaron correlaciones significativas entre los valores de pH con los porcentajes de adsorción de los EPT en H85.

El porcentaje de adsorción de Pb por H85 incrementó en función de la concentración de este elemento en solución. Pasó de 15.8% a 48.2% con dosis de 45 a 900 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente (Cuadro 27). Cabe mencionar que el Pb fue el único elemento que mostró esta tendencia. Los tratamientos con 900 y 225 mg L<sup>-1</sup> de Pb mostraron los mayores porcentajes de retención ( $p < 0.05$ ). Estos porcentajes pueden ser resultado de la poca afinidad que posee el Pb para retenerse en los ácidos húmicos (Kabata-Pendias, 2011).

El Cd fue el elemento que menos se adsorbió en H85. Ya que, del total de Cd presente en las soluciones de 9, 45 y 90 mg L<sup>-1</sup>, solo 3.8%, 1.8% y 13.5% se retuvo, respectivamente. No hubo diferencias estadísticas entre los porcentajes de remoción en estos tratamientos ( $p > 0.05$ ; Cuadro 27).

Los porcentajes de remoción de Zn (7%-25%) y Cu (27%-35%) en las distintas dosis fueron estadísticamente iguales ( $p > 0.05$ ). H85 presentó porcentajes similares de adsorción de As con las dosis 45, 225 y 900 mg L<sup>-1</sup> ( $p > 0.05$ ). Con la dosis de 90 mg L<sup>-1</sup> de As se observó el porcentaje más bajo de remoción (34.5%;  $p < 0.05$ ; Cuadro 27).

Cortés *et al.* (2015) utilizaron ácidos húmicos y fúlvicos extraídos de Leonardita para adsorber Pb (100, 200, 400 y 700 mg L<sup>-1</sup>), Cd (2, 5, 10 y 30 mg L<sup>-1</sup>), Zn (200, 500, 1,000 y 1,300 mg L<sup>-1</sup>) y Cu (50, 100, 300 y 700 mg L<sup>-1</sup>) en soluciones acuosas. Estos compuestos mostraron valores máximos de remoción de Pb (19.5 mg g<sup>-1</sup>); Cd (9.1 mg g<sup>-1</sup>); Zn (20 mg g<sup>-1</sup>) y Cu (10.6 mg g<sup>-1</sup>). Las concentraciones removidas de Pb y Cu fueron 2.2 veces superiores a las máximas que observaron en el presente estudio y 5.5 veces mayores a las que se consiguió estabilizar de Zn.

Según Ramos (2002), los ácidos fúlvicos forman principalmente quelatos con los iones metálicos en un amplio intervalo de pH aumentando así la solubilidad y movilidad de los EPT. Mientras que los complejos con los ácidos húmicos son muy afectados por el pH: no son solubles a pH muy ácido. Lo anterior podría explicar los bajos valores porcentuales de adsorción de los cinco elementos en H85.

La adsorción de As (V) en condiciones ácidas (4.2) fue probablemente porque  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y  $\text{HAsO}_4^{2-}$ , son estables en un amplio intervalo de pH (2.2 a 11.5), interactuaron con la superficie activa de H85 mayormente cargada de forma positiva. Mientras que, a pH ácidos, se pudo inhibir la adsorción de As (III) porque este elemento está predominantemente en forma neutral ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ; Bang *et al.*, 2005; Dutta *et al.*, 2004). A pH altos, las especies  $\text{HAsO}_4^{2-}$  y  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  en solución pudieron competir con los iones  $\text{OH}^-$  por los sitios activos de H85 (Tang *et al.*, 2012).

No se observó tendencia definida en la afinidad de adsorción de Pb, Cd, Zn, Cu y As en H85, porque el grado de retención de estos elementos por diferentes fracciones de ácidos húmicos y fúlvicos no parece estar relacionado por su peso atómico, número atómico, radio iónico o radio de hidratación (Kinniburgh y Jakson, 1981). Además de que los mecanismos de retención no solo incluyen la formación de enlaces covalentes, sino, también reacciones de intercambio iónico y precipitación (Ferro-García *et al.*, 1998).

Cuadro 27. Porcentajes de adsorción de EPT en H85 en el experimento de equilibrio.

Elemento	Dosis inicial (mg L <sup>-1</sup> )					
	9	22.5	45	90	225	900
Pb	-	-	16 ± 14 b	19 ± 14 b	21 ± 2 ab	48 ± 4 a
Cd	4 ± 1 ab	-19 ± 15 c	2 ± 3 ab	13 ± 3 a	-15 ± 7 bc	-
Zn	-	-	7 ± 21 a	17 ± 13 a	25 ± 3 a	20 ± 5 a
Cu	-	-	27 ± 5 a	35 ± 3 a	30 ± 19 a	27 ± 3 a
As	-	-	56 ± 3 a	34 ± 7 b	55 ± 7 a	69 ± 7 a

Letras iguales minúsculas indican medias estadísticamente similares al comparar los porcentajes de adsorción en cada elemento con respecto a las dosis que se utilizaron (Tukey,  $\alpha=0.05$ ). Se muestran promedios y desviación estándar, n=3.

Los porcentajes de remoción de Pb, Cd, Zn y Cu en esta investigación fueron también considerablemente inferiores a los que cuantificaron Klučáková y Pavlíková (2017) en su estudio de adsorción en ácidos húmicos ligníticos. Estos investigadores utilizaron el material en dosis de 20 g L<sup>-1</sup> en equilibrio con soluciones multielemento en las que sus concentraciones variaron de 0.003 a 1,000 mg L<sup>-1</sup>.

Los valores porcentuales de remoción de Cu y Pb variaron de 81% a 100%, los de Cd de 83% a 100% y los de Zn de 87% a 100%. Los autores señalan que los altos porcentajes de remoción de EPT se debieron a la gran cantidad de ácidos húmicos presentes en el lignito.

### 2.4.3.1 Ajuste de la adsorción de Pb, Cd, Zn, Cu y As a las ecuaciones de Freundlich y Langmuir

Ninguna isoterma de adsorción se ajustó adecuadamente al modelo de Langmuir debido a que el coeficiente de correlación en todos los casos fue muy bajo. Y en el caso del Pb, no hubo ajuste en la distribución de puntos aunque el coeficiente fue alto (Cuadro 28).

Cuadro 28. Parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich.

Elemento	Modelo Langmuir			Modelo Freundlich		
	Q <sub>m</sub>	b	R <sup>2</sup>	K <sub>f</sub>	N	R <sup>2</sup>
Pb	-2000.0	-0.0019	0.8009	0.2766	0.5976	0.9610
Cd	-163.9	-0.0049	0.2246	10.2660	-13.3333	0.0017
Zn	-3333.3	-0.0008	0.2269	1.1940	0.8035	0.9855
Cu	12500.0	0.0007	0.1586	15.1565	1.1690	0.9283
As	-5000.0	-0.0030	0.3300	0.1822	0.4908	0.9148

En el caso del modelo propuesto por Freundlich, solo la adsorción de Cu tuvo  $R^2 < 0.9$ . Aunque el coeficiente de correlación para este modelo se adecuó favorablemente para Pb, Zn, Cu y As, el coeficiente de la concentración (n) fue mayor a 1 solo para Cu. El coeficiente de distribución (K<sub>f</sub>) fue alto para Cd y Cu, lo que significa fuerte asociación con el adsorbente.

La mayor intensidad de adsorción (n) de Cu en H85 puede ser resultado de la formación de complejos estables (Calace *et al.*, 2009). Mientras que los bajos valores de n suponen que la retención de Pb, Cd, Zn y As en la esfera externa de H85 fue fácil de desplazar hacia la solución del suelo, a la vez que se impidió la movilización de los elementos adsorbidos en la esfera interna, por la formación de enlaces fuertemente estables (Hizac y Apak, 2006).

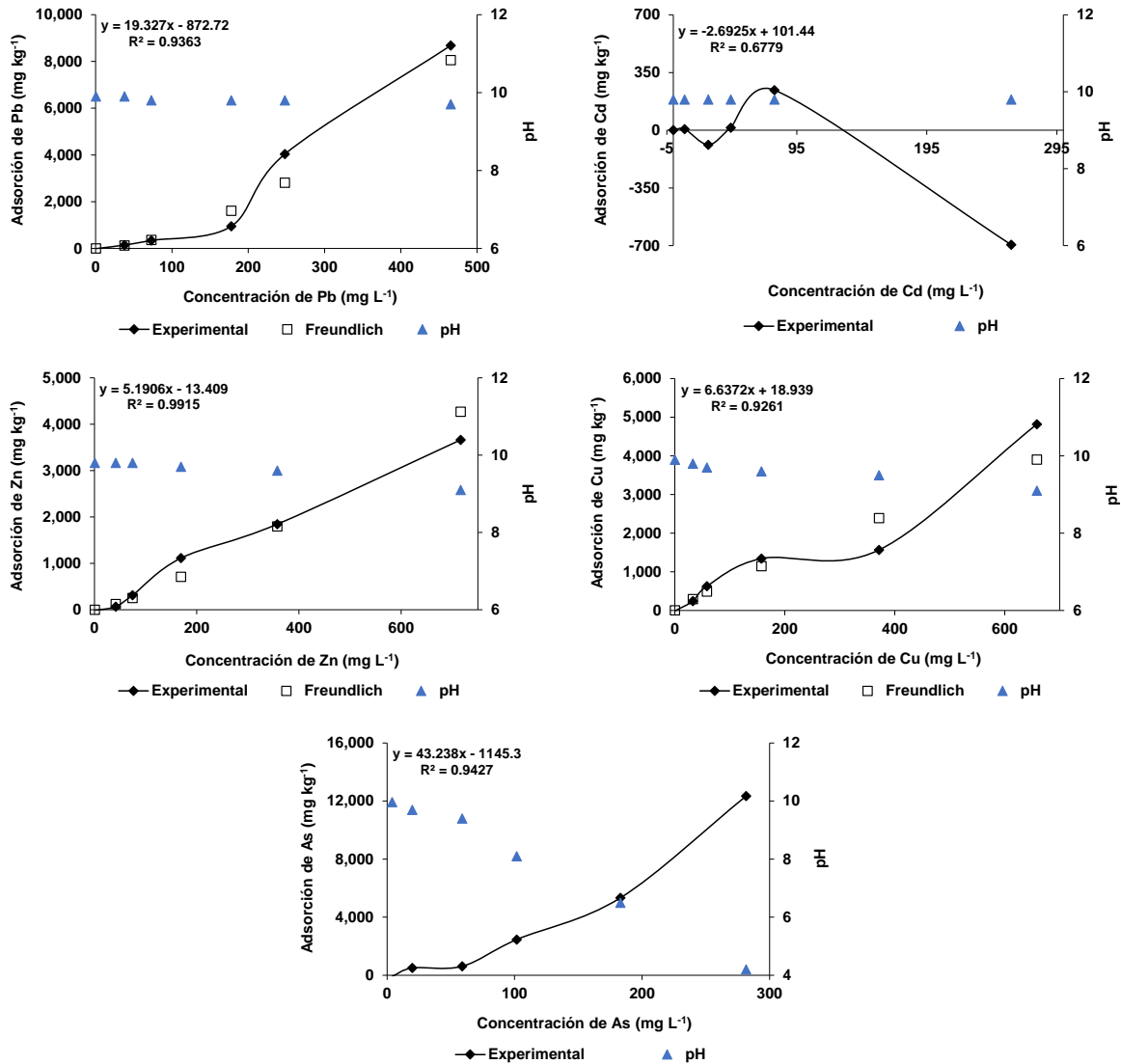


Figura 17. Isothermas de adsorción de Pb, Cd, Zn, Cu y As en H85.

Weil y Brady (2017) mencionaron que el Pb, Cd, Zn y Cu pueden formar complejos de superficie tanto de esfera interna como externa. Lo cual contrasta con lo que Cortés *et al.* (2015) reportaron al estudiar la adsorción de Pb y Zn en ácidos húmicos y fúlvicos. Los valores de remoción de ambos elementos se adecuaron a la ecuación de Freundlich con  $R^2 > 0.95$ ,  $n > 1$  y  $K_f$  de 13,835.7 y 4,729.3, respectivamente.

El análisis de mínimos cuadrados mostró grandes diferencias entre los valores de la isoterma de adsorción de Cu experimental y la obtenida con el modelo de Freundlich por lo que no se puede considerar que existe un adecuado ajuste a este modelo (Figura 17).



#### 2.4.4 Efecto de las enmiendas y H85 en la disponibilidad de EPT en el residuo de mina y en plantas de trébol

Al término de la incubación en invernadero, los EPT extractables del tratamiento testigo se cuantificaron con el fin de saber si hubo modificación respecto a los valores que se determinaron previo a este ensayo. El Zn fue el elemento que más disponibilidad tuvo (Cuadro 31;  $p < 0.05$ ). Mientras que el Cu (Cuadro 32) y el Cd (Cuadro 30) fueron los elementos que menor concentración disponible presentaron. Solo las concentraciones disponibles de Zn y Cu aumentaron significativamente después del periodo de incubación en el invernadero ( $p < 0.05$ ).

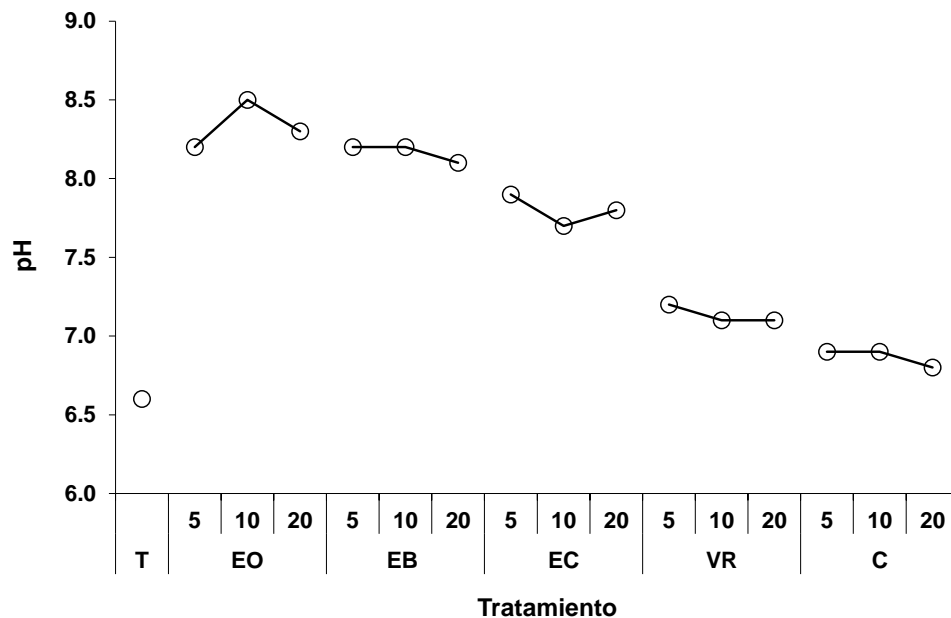


Figura 18. pH en residuos de mina estabilizados con tres dosis de las enmiendas. T= testigo, EO= estiércol ovino, EB= estiércol bovino, EC= estiércol de conejo, VR= vermicompost y C= carbonatita.

El pH del residuo de mina fue de 6.6 y varió ligeramente entre tratamientos, sin embargo, ninguna dosis de enmiendas propició valores de pH estadísticamente diferentes ( $p > 0.05$ ; Figura 18). Las dosis de EB se relacionaron positivamente con los valores de la reacción ( $r = 0.93$ ,  $\alpha = 0.05$ ).

Las enmiendas (EO, EB, EC, VR y C) y las dosis en que fueron suministradas (5%, 10% y 20%) causaron variación en el porcentaje de adsorción de Pb, Cd, Zn, Cu y As ( $p < 0.05$ ). Los valores de retención de Pb, Zn, Cu y As fueron significativamente diferentes cuando los dos factores interactuaron ( $p < 0.05$ ).

La concentración de Pb extractable en los tratamientos con EC correlacionó positivamente con la del Zn ( $r = 0.94$ ,  $\alpha = 0.05$ ). En los que se adicionó C, Pb disponible se relacionó con la cantidad de Cu aprovechable ( $r = 0.93$ ,  $\alpha = 0.05$ ), según González-Flores *et al.* (2011) esto es consecuencia de una similitud en las dinámicas de redistribución de ambos elementos con el transcurso del tiempo, ya que, cuando aumenta el periodo de interacción entre Pb y Cu con las fracciones orgánicas, se han detectado semejanzas en sus valores de retención.

Se observó que el porcentaje de adsorción de Cu en C se relacionó de manera positiva con la retención de Cd, Zn y As ( $r > 0.85$ ,  $\alpha = 0.05$ ). Probablemente porque existió poca competencia entre estos iones por los sitios activos en la superficie de C. Hubo un efecto similar entre las concentraciones estabilizadas de Cu y As en EO y EB ( $r = 0.87$ ,  $\alpha = 0.05$ ). Los valores disponibles de Zn y Cu resultaron altamente dependientes en los tratamientos con VR ( $r = 0.97$ ,  $\alpha = 0.05$ ).

Tampoco se observaron diferencias significativas entre los valores de pH por la adición de H85 en los tratamientos C5 y C10 ( $p > 0.05$ ). Los tratamientos con EO y EB mostraron los valores más altos de pH después de la adición de H85 (entre 8.2 y 8.4;  $p < 0.05$ ). El suministro de H85 propició que el pH en el residuo con VR se mantuviera entre 7.5 y 7.6, mientras que en los tratamientos con EC entre 7.7 y 7.8 (Figura 19).

Los bajos porcentajes de adsorción de Pb, Cd, Zn y Cu pueden ser consecuencia de su quelación por los ácidos fúlvicos (Sposito, 2008) que los hizo más solubles y móviles. Mientras que, los complejos que formaron con los ácidos húmicos fueron solubles solo a pH alcalinos lo cual restringió su disponibilidad (Ramos, 2002). La mayor reducción de la disponibilidad de Pb en comparación con los de Cd, Zn y Cu es consecuencia de su menor radio hidratado, ya que cuanto menor sea el radio hidratado del catión, más fuertemente se adsorberá a la superficie activa del adsorbente (Weil y Brady, 2017).

El Zn tuvo la mayor disponibilidad ( $p < 0.05$ ). Las concentraciones extractables de Pb y As fueron estadísticamente iguales ( $p > 0.05$ ). Mientras que la concentración de Cd fue la menor ( $p < 0.05$ ). En el tratamiento testigo, los H85 adsorbieron más As y Zn ( $p < 0.05$ ; Cuadro 30). Solo el Zn extractable aumentó por la adición de H85 (13.9%). Se observaron correlaciones positivas entre los porcentajes de abatimiento de Cd y Cu ( $r= 0.91$ ,  $\alpha=0.05$ ) y de Cd y As ( $r= 0.85$ ,  $\alpha=0.05$ ) por EC.

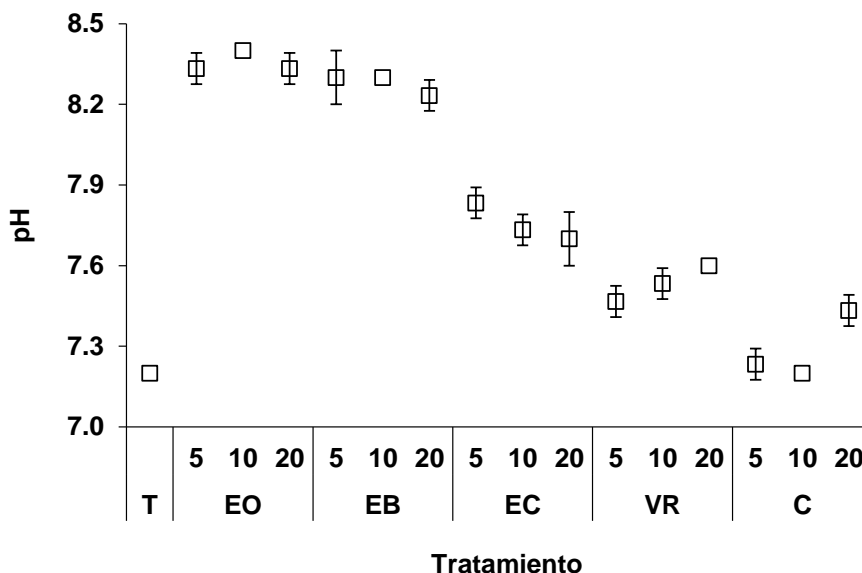


Figura 19. pH en residuos de mina después de la adición de H85, con tres dosis de las enmiendas. T= testigo, EO= estiércol ovino, EB= estiércol bovino, EC= estiércol de conejo, VR= vermicompost y C= carbonatita.

#### 2.4.4.1 Inmovilización de Pb del residuo de mina

No se observaron diferencias significativas en la adsorción de Pb al variar las dosis de EO, EB, EC y VR en Pb ( $p > 0.05$ ). La aplicación de 20% de C disminuyó en mayor porcentaje Pb ( $p < 0.05$ ). El VR fue más eficiente que las otras enmiendas para estabilizar Pb, ya que sus porcentajes de adsorción fluctuaron entre 48.3% y 57% ( $p < 0.05$ ; Cuadro 29).

Los porcentajes de estabilización en VR fueron menores 30% a los reportados por Nwoko *et al.* (2012) en suelos contaminados por una planta automotriz (82%) cuya

concentración total fue de 1,087 mg kg<sup>-1</sup>. En contraste, el porcentaje de adsorción de Pb en VR fue mayor 67.7%, en promedio, a los que Carrillo-González *et al.* (2017) reportaron al aplicar 5%, 10% y 15% de VR en residuos de mina con 83 mg kg<sup>-1</sup> de Pb disponible. Los autores sugirieron que la mayor retención de Pb y VR fue porque estos elementos forman complejos estables con –COOH y –OH (Borůvka y Drábek, 2004).

Cuadro 29. Concentraciones extractables y porcentajes de estabilización de Pb en el residuo de mina con y sin la adición de enmiendas y H85.

Enmienda	Dosis (%)	H85(-) (mg kg <sup>-1</sup> )	Estabilización (%)	H85(+) (mg kg <sup>-1</sup> )	Estabilización (%)
T	-	33.5 ± 1.2	-	22.6 ± 1.8	32.6 ± 5.5 bc
	5	22.3 ± 0.3	33.6 ± 0.8 bcA	21.3 ± 1.7	36.5 ± 5.0 bcA
EO	10	25.3 ± 3.5	24.5 ± 10.4 cA	22.3 ± 4.0	33.4 ± 12.0 bcA
	20	24.2 ± 2.0	27.8 ± 6.1 cA	25.4 ± 4.5	24.2 ± 13.5 cA
EB	5	26.3 ± 0.7	21.5 ± 2.2 cB	20.8 ± 1.1	37.9 ± 3.4 abcA
	10	26.3 ± 1.9	21.6 ± 5.5 cA	24.0 ± 1.6	28.5 ± 4.6 bcA
	20	23.8 ± 2.4	28.9 ± 7.0 cA	19.5 ± 5.6	41.9 ± 16.7 abcA
EC	5	24.0 ± 1.5	28.5 ± 4.6 cA	19.7 ± 2.4	41.2 ± 7.2 abcB
	10	16.8 ± 0.2	49.7 ± 0.6 abA	21.0 ± 4.7	37.3 ± 13.9 abcA
	20	17.4 ± 3.1	48.1 ± 9.4 abA	22.9 ± 1.6	31.6 ± 4.7 bcB
VR	5	17.3 ± 1.9	48.3 ± 5.8 abA	18.3 ± 6.9	45.4 ± 20.6 abcA
	10	17.2 ± 2.5	48.5 ± 7.4 abA	13.5 ± 1.4	59.7 ± 4.2 abA
	20	14.4 ± 1.6	57.0 ± 4.8 aA	9.4 ± 3.3	71.8 ± 9.8 aA
C	5	27.6 ± 1.6	17.6 ± 4.9 cB	25.8 ± 8.1	22.9 ± 24.2 cA
	10	26.0 ± 2.2	22.5 ± 6.7 cB	21.4 ± 1.9	36.2 ± 5.6 bcA
	20	21.7 ± 0.4	35.1 ± 1.3 bcA	23.7 ± 1.4	29.4 ± 4.3 bcA

Letras minúsculas iguales indican no diferencias en porcentajes de adsorción de Pb entre dosis. Las letras mayúsculas informan sobre la comparación entre la adsorción de Pb con y sin la adición de H85 (Tukey,  $\alpha=0.05$ ). Se muestran promedios y desviación estándar, n=3.

Los menores porcentajes de estabilización de Pb se cuantificaron en los tratamientos con EO, EB, C y EC5 (17.6% - 35.1%;  $p < 0.05$ ). Se observó correlación negativa entre la dosis de C y la concentración de Pb disponible ( $r= -0.88$ ,  $\alpha= 0.05$ ), posiblemente por el incremento de los sitios activos en C que se presentaron al aumentar su dosis y que propiciaron mayor retención de este elemento.

Lee *et al.* (2004) reportaron, en suelos contaminados con  $93.5 \text{ mg kg}^{-1}$  de Pb, que carbonato de calcio en dosis de  $4.3 \text{ g kg}^{-1}$  estabilizó 63.3% menos que lo inmovilizado por C en esta investigación. Estos autores aumentaron la adsorción del carbonato de calcio al combinarlo con estiércol de cerdo, el porcentaje de disminución de la disponibilidad de Pb aumentó a 21%.

La adición de H85 aumentó el porcentaje de adsorción de Pb en EB5, C5 y C10 ( $p < 0.05$ ). Mientras que al combinarlo con EC5 y EC20 disminuyó la retención de Pb ( $p < 0.05$ ). En el resto de los tratamientos, la adición de H85 no generó ningún efecto significativo ( $p > 0.05$ ). (Cuadro 29). Los tratamientos EB5(+), EB20(+), EC5(+), EC10(+), VR5(+), VR10(+) y VR20(+) redujeron con mayor intensidad la disponibilidad de Pb (37.3%-71.8%;  $p < 0.05$ ).

#### **2.4.4.2 Inmovilización de Cd del residuo de mina**

Ninguno de los tratamientos con estiércol ovino, bovino y de conejo (EO, EB y EC) disminuyeron la disponibilidad de Cd en el residuo de mina, ya que, el Cd extractable fue superior a la concentración del tratamiento testigo ( $1.6 \text{ mg kg}^{-1}$ ;  $p > 0.05$ , Cuadro 30). El VR y C adsorbieron más Cd (14.9%-30%;  $p > 0.05$ ).

Carbonatita disminuyó el Cd disponible (22%) pero la reducción fue 17% y 49.3% menor a los que obtuvieron Lee *et al.* (2004) con carbonato de calcio y carbonato de calcio más estiércol de cerdo en suelos contaminados ( $35 \text{ mg kg}^{-1}$  de Cd). Los investigadores concluyeron que la estabilización de Cd fue consecuencia del aumento del pH en el suelo que resultó en la precipitación de Cd con carbonatos.

La adsorción de Cd reportada por Nwoko *et al.* (2012) sobre, VR en asociación con lodos de grava, fue 54% mayor a lo observado en la presente investigación. También Lui *et al.* (2009) observaron mayor adsorción en compost de estiércol aviar y paja de trigo. Estos autores mencionan que las dosis de 30, 60 y  $120 \text{ g kg}^{-1}$  redujeron las mayores concentraciones de Cd entre 71.8% y 97.5%. H85 aumentó la disponibilidad de Cd en EO10, EO20, EB10, EB20, EC10, EC20, VR5 y VR20 ( $p < 0.05$ ). La incorporación de C

y VR con o sin H85 adsorbió más Cd ( $p < 0.05$ ). La C también disminuyó la disponibilidad de este elemento ( $p < 0.05$ ; Cuadro 30).

Cuadro 30. Concentraciones extractables y porcentajes de estabilización de Cd en el residuo de mina con y sin la adición de enmiendas y H85.

Enmienda	Dosis (%)	H85(-) (mg kg <sup>-1</sup> )	Estabilización (%)	H85(+) (mg kg <sup>-1</sup> )	Estabilización (%)
T	-	1.6 ± 0.0	-	1.5 ± 0.1	5.5 ± 4.3 abc
	5	2.3 ± 0.1	-46.6 ± 5.2 dA	2.2 ± 0.0	-40.1 ± 1.7 deA
EO	10	2.1 ± 0.1	-30.9 ± 7.4 dA	2.6 ± 0.3	-64.1 ± 20.5 efB
	20	2.0 ± 0.3	-26.5 ± 19.1 dA	2.5 ± 0.3	-56.5 ± 18.4 efB
EB	5	2.1 ± 0.2	-32.5 ± 13.0 dA	2.1 ± 0.2	-34.7 ± 10.6 cdeA
	10	2.0 ± 0.2	-26.1 ± 9.7 dA	2.9 ± 0.2	-86.8 ± 10.3 fB
	20	1.9 ± 0.1	-19.0 ± 9.4 cdA	2.5 ± 0.2	-55.7 ± 13.4 efB
EC	5	2.0 ± 0.1	-28.0 ± 5.8 dA	2.1 ± 0.2	-34.6 ± 11.2 cdeA
	10	2.0 ± 0.1	-28.7 ± 5.5 dA	2.6 ± 0.2	-62.6 ± 12.1 efB
	20	1.8 ± 0.5	-11.1 ± 30.1 bcdA	2.7 ± 0.0	-73.3 ± 3.1 fB
VR	5	1.3 ± 0.2	16.5 ± 10.1 abA	1.5 ± 0.0	5.4 ± 2.0 abcB
	10	1.3 ± 0.1	15.9 ± 1.5 abcA	1.4 ± 0.0	9.5 ± 1.4 abA
	20	1.3 ± 0.1	16.0 ± 3.3 abcA	1.7 ± 0.0	-10.3 ± 5.3 bcdB
C	5	1.3 ± 0.1	14.9 ± 7.1 abcA	1.4 ± 0.1	10.1 ± 5.3 abA
	10	1.2 ± 0.1	23.2 ± 8.8 abA	1.4 ± 0.1	11.5 ± 3.3 abA
	20	1.1 ± 0.1	30.0 ± 6.4 aA	1.2 ± 0.1	22.1 ± 4.1 aA

Letras minúsculas iguales indican no diferencias en porcentajes de adsorción de Cd entre dosis. Las letras mayúsculas informan sobre la comparación entre la adsorción de Cd con y sin la adición de H85 (Tukey,  $\alpha=0.05$ ). Se muestran promedios y desviación estándar,  $n=3$ .

#### 2.4.4.3 Inmovilización de Zn del residuo de mina

Los EO, EC y EB retuvieron Zn, pero los porcentajes de adsorción de Zn no fueron diferentes ( $p > 0.05$ ; Cuadro 31). El VR y la C incrementaron gradualmente el porcentaje de adsorción de Zn a medida que su dosis aumentó. Solo en los tratamientos con C, la dosis de esta enmienda se relacionó de manera positiva con los porcentajes de retención de Zn ( $r= 0.88$ ,  $\alpha= 0.05$ ).

VR10 y VR20 estabilizaron mayores concentraciones de Zn en comparación con VR5 ( $p < 0.05$ ). Con la dosis de 20% de C disminuyó la disponibilidad de Zn ( $p < 0.05$ ). Los

porcentajes de estabilización de Zn en VR (31.5%) contrastan con los reportados por Carrillo-González *et al.* (2017) en el que no se observó disminución en la disponibilidad de Zn con ninguna de estas enmiendas en dosis de 5%, 10% y 15%.

Cuadro 31. Concentraciones extractables y porcentajes de estabilización de Zn en el residuo de mina con y sin la adición de enmiendas y H85.

Enmienda	Dosis (%)	H85(-) (mg kg <sup>-1</sup> )	Estabilización (%)	H85(+) (mg kg <sup>-1</sup> )	Estabilización (%)
T	-	138.4 ± 2.8	-	157.6 ± 0.2	-13.9 ± 0.1 bcde
	5	142.9 ± 14.5	-3.3 ± 10.5 fA	134.7 ± 6.5	2.7 ± 4.7 abA
EO	10	137.6 ± 10.2	0.5 ± 7.4 efA	152.0 ± 10.6	-9.8 ± 7.7 abcdeA
	20	117.3 ± 6.1	15.2 ± 4.4 abcdefA	148.1 ± 12.9	-7.0 ± 9.4 abcdeB
EB	5	134.8 ± 24.0	2.6 ± 17.4 defA	149.8 ± 0.8	-8.2 ± 0.6 abcdeA
	10	135.7 ± 7.8	1.9 ± 5.7 efA	171.2 ± 11.6	-23.7 ± 8.4 deB
EC	20	152.5 ± 32.0	-10.3 ± 23.1 fA	145.0 ± 6.5	-4.8 ± 4.7 abcdA
	5	127.7 ± 2.4	7.7 ± 1.7 cdefA	158.1 ± 3.8	-14.3 ± 2.7 bcdeB
VR	10	102.4 ± 2.6	26.0 ± 1.9 abcdA	173.1 ± 6.4	-25.1 ± 4.6 eB
	20	104.0 ± 22.3	24.8 ± 16.1 abcdA	169.9 ± 3.3	-22.8 ± 2.4 cdeB
C	5	101.3 ± 9.5	26.8 ± 6.9 abcA	144.5 ± 5.8	-4.5 ± 4.2 abcB
	10	97.1 ± 5.1	29.8 ± 3.7 abA	137.8 ± 21.1	0.4 ± 15.3 abB
C	20	86.1 ± 2.0	37.8 ± 1.4 aA	126.3 ± 4.4	8.7 ± 3.2 aB
	5	121.7 ± 10.2	12.0 ± 7.3 bcdefA	158.9 ± 5.2	-14.9 ± 3.8 bcdeB
C	10	110.6 ± 7.2	20.1 ± 5.2 abcdeA	154.3 ± 6.7	-11.5 ± 4.9 bcdeB
	20	92.6 ± 6.1	33.1 ± 4.4 aA	126.3 ± 8.7	8.7 ± 6.3 aB

Letras minúsculas iguales indican no diferencias en porcentajes de adsorción de Zn entre dosis. Las letras mayúsculas informan sobre la comparación entre la adsorción de Zn con y sin la adición de H85 (Tukey,  $\alpha=0.05$ ). Se muestran promedios y desviación estándar,  $n=3$ .

La incorporación de H85 incrementó significativamente la disponibilidad de Zn en los tratamientos con EO, EB y C. ( $p < 0.05$ ). Las dosis de 5%, 10% y 20% de EO, EB, EC y VR propiciaron efectos similares en la adsorción de Zn ( $p > 0.05$ ). La aplicación de 20% de C aumentó la estabilización de Zn ( $p < 0.05$ ). Los tratamientos más eficientes fueron los de EO, VR, EB5(+), EB10(+) y C20(+) ( $p < 0.05$ ; Cuadro 31). Según Schnitzer y Skinner (1966) la disponibilidad del Zn está fuertemente relacionada con las fracciones orgánicas (ácidos fúlvicos y húmicos) y mineral del suelo. El intervalo de pH en el que se

observó disminución en la disponibilidad de Zn (7.1 a 7.6) sugiere que su adsorción (química) estuvo influenciada por ligandos orgánicos (Kabata-Pendias, 2001).

#### 2.4.4.4 Inmovilización de Cu del residuo de mina

Los tratamientos con EO y EB no redujeron el Cu extractable. El VR abatió la disponibilidad de Cu de manera similar en sus tres dosis (19.3% a 27.2%;  $p > 0.05$ ). La C y el EC mostraron los mayores porcentajes de retención de Cu con la dosis de 20% ( $p < 0.05$ ; Cuadro 32).

Cuadro 32. Concentraciones extractables y porcentajes de estabilización de Cu en el residuo de mina con y sin la adición de enmiendas y H85.

Enmienda	Dosis (%)	H85(-) (mg kg <sup>-1</sup> )	Estabilización (%)	H85(+) (mg kg <sup>-1</sup> )	Estabilización (%)
T	-	8.1 ± 0.2	-	8.0 ± 0.1	1.0 ± 1.9 abcde
	5	13.7 ± 1.3	-69.1 ± 16.0 fgA	12.7 ± 0.9	-56.3 ± 10.6 ghA
EO	10	14.3 ± 1.8	-77.7 ± 22.1 fB	10.7 ± 1.4	-31.3 ± 17.8 fghA
	20	9.2 ± 0.8	-13.2 ± 10.3 cdeB	7.4 ± 0.5	9.5 ± 6.5 abA
EB	5	15.3 ± 3.4	-88.7 ± 42.1 gA	17.4 ± 1.2	-114.2 ± 14.2 hA
	10	15.2 ± 0.9	-87.1 ± 10.8 gA	18.4 ± 2.2	-125.9 ± 26.7 hA
EC	20	10.8 ± 1.7	-33.3 ± 20.3 defgA	12.4 ± 1.6	-52.3 ± 20.1 ghA
	5	11.6 ± 0.6	-42.6 ± 7.1 efgA	11.9 ± 0.7	-46.8 ± 8.7 ghA
VR	10	9.3 ± 1.2	-14.0 ± 15.1 cdefA	9.8 ± 1.3	-20.5 ± 16.6 efgA
	20	5.9 ± 0.9	27.3 ± 11.2 abA	8.6 ± 0.3	-6.2 ± 4.0 cdefgB
C	5	6.6 ± 0.6	19.3 ± 7.7 abcA	8.8 ± 0.4	-8.0 ± 4.9 defgB
	10	6.5 ± 0.3	20.2 ± 3.6 abcA	7.8 ± 0.5	4.6 ± 6.2 abcB
C	20	5.9 ± 0.2	27.2 ± 2.8 abA	7.9 ± 0.2	3.0 ± 2.7 abcdB
	5	6.9 ± 0.4	15.6 ± 4.4 bcdA	8.2 ± 0.4	-0.6 ± 5.5 bcdefB
C	10	6.2 ± 0.4	24.1 ± 4.5 abA	7.7 ± 0.1	5.0 ± 1.6 abB
	20	5.1 ± 0.3	36.8 ± 3.9 aA	7.0 ± 0.5	13.9 ± 6.4 aB

Letras minúsculas iguales indican no diferencias en porcentajes de adsorción de Cu entre dosis. Las letras mayúsculas informan sobre la comparación entre la adsorción de Cu con y sin la adición de H85 (Tukey,  $\alpha=0.05$ ). Se muestran promedios y desviación estándar,  $n=3$ .

Estadísticamente, las enmiendas con VR y C mostraron efectos similares en la estabilización de Cu y fueron también las que en mayor proporción retuvieron este



elemento ( $p > 0.05$ ). Los tratamientos C20, C10, VR20, VR10, VR5 y EC20 estabilizaron más Cu en el experimento ( $p < 0.05$ ; Cuadro 32).

En los tratamientos con EC y C se observó alta relación positiva entre la dosis de estas enmiendas y el porcentaje de remoción de Cu ( $r = 0.92$  y  $r = 0.95$ , respectivamente). Los bajos porcentajes de retención de Cu en los tres estiércoles no coinciden con lo que afirman Kabata-Pendias y Mukherjee (2007), quienes mencionaron que la materia orgánica participa en la retención y distribución del Cu. Y que, a pesar de que cuando esta se mineraliza y libera al Cu unido a ella, no pasa a una forma químicamente biodisponible (González-Flores *et al.*, 2011).

El Cu extractable en EO10 y EO20 disminuyó por la adición H85 ( $p < 0.05$ ). En contraste, en EC20, VR y C, la adición de H85 disminuyó los porcentajes de estabilización de Cu ( $p < 0.05$ ). Las dosis de 10% y 20% favorecieron mayor respuesta de retención de Cu en EC y C; las de 5% y 20% de EB y la 20% de EO ( $p < 0.05$ ).

Solo en VR las tres dosis que se evaluaron no modificaron la extractabilidad ( $p > 0.05$ ). T(+), EO20(+), VR10(+), VR20(+), C10(+) y C20(+), con porcentajes que fluctuaron de 1% a 13.9%, fueron los tratamientos más eficientes en controlar la disponibilidad de Cu ( $p < 0.05$ ; Cuadro 32).

#### **2.4.4.5 Inmovilización de As del residuo de mina**

La dosis mayor (20%) de EO y EB disminuyó la concentración extractable de Cu en el residuo de mina en 25.2% y 40.8%, respectivamente. Con las dosis de 10% y 20% de EC se cuantificaron los mayores porcentajes de estabilización de As ( $p < 0.05$ ).

Con VR las concentraciones de As retenidas fueron estadísticamente iguales (34.1% a 54.2%;  $p > 0.05$ ). Mientras que la dosis más alta de C (20%) redujo en mayor porcentaje el As extractable (50.2%;  $p < 0.05$ ; Cuadro 33). La retención de As en EC y C aumentó en función de la dosis ( $r = > 0.90$  y  $r = 0.95$ , respectivamente). El VR y el EC resultaron ser las enmiendas más eficientes en abatir la extractabilidad de As ( $p < 0.05$ ).

Cuadro 33. Concentraciones extractables y porcentajes de estabilización de As en el residuo de mina con y sin la adición de enmiendas y H85.

Enmienda	Dosis (%)	H85(-) (mg kg <sup>-1</sup> )	Estabilización (%)	H85(+) (mg kg <sup>-1</sup> )	Estabilización (%)
T	-	41.6 ± 4.3	-	22.2 ± 1.9	46.7 ± 4.7 b
	5	52.0 ± 11.8	-25.0 ± 28.3 fB	24.3 ± 2.8	41.5 ± 6.7 bA
EO	10	57.0 ± 18.8	-53.4 ± 45.2 fB	21.7 ± 2.1	47.9 ± 5.0 bA
	20	31.1 ± 3.5	25.2 ± 8.3 bcdB	19.8 ± 3.2	52.4 ± 7.6 bA
EB	5	48.6 ± 17.8	-16.8 ± 42.8 efB	25.6 ± 1.2	38.5 ± 2.9 bA
	10	43.9 ± 4.7	-5.7 ± 11.4 efB	23.6 ± 1.5	43.2 ± 3.7 bA
EC	20	24.6 ± 1.8	40.8 ± 4.3 abA	21.8 ± 1.6	47.5 ± 3.8 bA
	5	35.4 ± 1.7	14.9 ± 4.1 cdefB	24.1 ± 7.0	42.1 ± 16.9 bA
VR	10	25.4 ± 3.8	38.9 ± 9.2 abB	18.8 ± 3.5	54.8 ± 8.5 abA
	20	18.2 ± 1.8	56.3 ± 4.3 aA	17.7 ± 2.7	57.5 ± 6.6 abA
C	5	27.4 ± 5.4	34.1 ± 11.2 abcB	16.6 ± 1.0	60.1 ± 2.4 abA
	10	24.2 ± 5.4	41.8 ± 12.9 abB	16.4 ± 1.8	60.7 ± 4.2 abA
C	20	19.0 ± 3.3	54.2 ± 7.8 aB	8.0 ± 4.1	80.7 ± 9.8 aA
	5	37.2 ± 3.1	10.6 ± 7.5 defB	24.9 ± 7.4	40.1 ± 17.8 bA
C	10	33.1 ± 0.7	20.4 ± 1.6 bcdeB	20.1 ± 2.0	51.6 ± 4.9 bA
	20	20.7 ± 3.0	50.2 ± 7.3 aA	15.9 ± 5.5	61.7 ± 13.3 abA

Letras minúsculas iguales indican no diferencias en porcentajes de adsorción de As entre dosis. Las letras mayúsculas informan sobre la comparación entre la adsorción de As con y sin la adición de H85 (Tukey,  $\alpha=0.05$ ). Se muestran promedios y desviación estándar, n=3.

Los porcentajes de adsorción de As en VR son similares a los reportados por Cao y Ma (2004), en compost de biosólido (10% m/m), en la fracción soluble, intercambiable y unida a carbonatos en suelos contaminados (42.9% a 44.7%). Los autores explicaron que la reducción del As se debió a la adsorción superficial. La incorporación de H85 aumentó la inmovilización de As, con excepción de EB20, EC20 y C20. El porcentaje de retención de As en EB10(+) y EB20(+) fue de mayor proporción que con EB5(+).

#### 2.4.4.6 Biomasa de follaje y raíz del trébol

Los valores mayores de biomasa de follaje y raíz se obtuvieron con la adición de vermicompost (VR) ( $p < 0.05$ ). En contraste, la biomasa menor se obtuvo en los tratamientos de EO, EB y EC ( $p < 0.05$ ). La dosis de 5% de EO y EB promovió mayor peso en la parte aérea del trébol ( $p < 0.05$ ). En los tratamientos con EC, las dosis de 5%

y 10% generaron mayor biomasa en el follaje en comparación con la de 20% ( $p < 0.05$ ). No se observaron diferencias estadísticas significativas en la biomasa del follaje por efecto de las dosis aplicadas de C ( $p > 0.05$ ; Cuadro 34).

La adición de H85 en los tratamientos con EO, EB, EC y C, no modificó el peso seco del follaje, ni de raíz ( $p > 0.05$ ; Cuadro 34). Pero, el tratamiento de 20% de VR sin H85 generó mayor biomasa en follaje y raíz ( $p < 0.05$ ). La menor producción de peso seco de raíz se observó en T(-), T(+) y EO(+) con valores iguales o menores a 0.02 g ( $p < 0.05$ ; Cuadro 34).

La biomasa del follaje y la raíz se relacionaron positivamente ( $r = 0.89$ ,  $\alpha = 0.05$ ). Las concentraciones de Pb, Cd y Zn en la raíz del trébol (que se presentan en la Sección 3.3.4.7) correlacionaron de forma negativa con la biomasa del follaje ( $r = -0.60$ ,  $r = -0.71$  y  $r = -0.62$ ). Se observó también que a mayor concentración de Pb en la raíz ( $r = -0.72$ ,  $\alpha = 0.05$ ), Cd ( $r = -0.79$ ,  $\alpha = 0.05$ ) y As ( $r = -0.61$ ,  $\alpha = 0.05$ ) hubo menor peso en el follaje.

Según Isaza (2013) la disminución de la biomasa aérea y de raíz es porque el Pb reduce el crecimiento de ambos órganos debido a su alta reactividad y toxicidad. Lo que coincide con Kabata-Pendias y Pendias (2001) quienes describen que el Pb causa acortamiento radical y follaje atrofiado en muchas especies vegetales.

El As interfiere en el metabolismo de las plantas al inhibir su crecimiento y también puede influir en la absorción de nutrientes al competir directamente con fosfato y alterar los procesos metabólicos (Farnese *et al.*, 2014). Rodríguez *et al.* (2016) señalaron que en la mayoría de las especies forrajeras, el As afecta el crecimiento y la germinación, causa estrés oxidativo, disminuye la absorción de fósforo, produce inhibición en la elongación radicular, disminución en la proliferación celular y en la producción de biomasa.

La baja biomasa en follaje y raíz del trébol podría ser resultado de la interferencia del Cd en la entrada, transporte y utilización de elementos esenciales (Ca, Mg, P y K) y del agua, lo que causa desequilibrios nutricionales e hídricos en la planta (Singh y Tewari 2003).

Cuadro 34. Biomasa seca de follaje y raíz del trébol cultivado en residuos de mina enmendados con estiércoles de ovino (EO), bovino (EB), de conejo (EC), vermicompost (VR) y carbonatita (C).

Tratamiento	Follaje (g)	Raíz	Relación Follaje: Raíz
T(-)	0.03 ± 0.05 def	0.02 ± 0.03 cd	1.5:1.0
T(+)	0.01 ± 0.01 ef	0.01 ± 0.01 cd	1.0:1.0
EO5(-)	0.05 ± 0.02 abcdef	0.02 ± 0.01 abcd	2.5:1.0
EO5(+)	0.03 ± 0.02 bcdef	0.01 ± 0.01 bcd	3.0:1.0
EO10(-)	0.00 ± 0.00 f	0.00 ± 0.00 d	-
EO10(+)	0.00 ± 0.00 f	0.00 ± 0.00 d	-
EO20(-)	0.00 ± 0.00 f	0.00 ± 0.00 d	-
EO20(+)	0.00 ± 0.00 f	0.00 ± 0.00 d	-
EB5(-)	0.05 ± 0.02 abcdef	0.02 ± 0.01 abcd	3.0:1.0
EB5(+)	0.08 ± 0.02 abcde	0.04 ± 0.01 abc	2.0:1.0
EB10(-)	0.00 ± 0.00 f	0.00 ± 0.00 d	-
EB10(+)	0.03 ± 0.04 cdef	0.01 ± 0.01 cd	3.0:1.0
EB20(-)	0.00 ± 0.00 f	0.00 ± 0.00 d	-
EB20(+)	0.00 ± 0.00 f	0.00 ± 0.00 d	-
EC5(-)	0.10 ± 0.01 abcde	0.04 ± 0.00 abc	2.5:1.0
EC5(+)	0.08 ± 0.03 abcde	0.03 ± 0.01 abcd	2.7:1.0
EC10(-)	0.00 ± 0.00 f	0.00 ± 0.00 d	-
EC10(+)	0.10 ± 0.03 abcde	0.02 ± 0.01 abcd	5.0:1.0
EC20(-)	0.00 ± 0.00 f	0.00 ± 0.00 d	-
EC20(+)	0.00 ± 0.00 f	0.00 ± 0.00 d	-
VR5(-)	0.13 ± 0.05 abc	0.08 ± 0.03 ab	1.6:1.0
VR5(+)	0.06 ± 0.03 abcdef	0.04 ± 0.02 abc	1.5:1.0
VR10(-)	0.13 ± 0.01 ab	0.08 ± 0.00 a	1.6:1.0
VR10(+)	0.11 ± 0.05 abcd	0.06 ± 0.02 abc	1.8:1.0
VR20(-)	0.22 ± 0.06 a	0.11 ± 0.03 a	2.0:1.0
VR20(+)	0.11 ± 0.04 abcd	0.05 ± 0.02 abc	2.2:1.0
C5(-)	0.00 ± 0.00 f	0.00 ± 0.00 d	-
C5(+)	0.07 ± 0.06 abcdef	0.04 ± 0.04 abcd	1.7:1.0
C10(-)	0.07 ± 0.04 abcdef	0.05 ± 0.03 abc	1.4:1.0
C10(+)	0.03 ± 0.03 bcdef	0.02 ± 0.02 abcd	1.5:1.0
C20(-)	0.06 ± 0.05 abcdef	0.04 ± 0.03 abcd	1.5:1.0
C20(+)	0.07 ± 0.05 abcdef	0.05 ± 0.05 abc	1.4:1.0

Letras iguales indican sin diferencias estadísticas entre tratamientos en cada variable (Tukey,  $\alpha=0.05$ ). Se muestran promedios y desviación estándar, n=3.

También reduce la absorción de nitratos y el transporte de los mismos de la raíz al tallo (Gouia *et al.*, 2000). Además de clorosis derivada de la deficiencia de hierro (Benavides *et al.*, 2005).

El Zn foliar, en concentraciones mayores a los 200 mg kg<sup>-1</sup>, causa reducción en el crecimiento radical y en la expansión foliar (Alcántar y Trejo, 2013), lo que puede explicar la disminución de biomasa en el follaje cuando el contenido de Zn en la raíz aumentó. De acuerdo con Wuana y Okieimen (2011) los EPT son capaces de disminuir la producción de cultivos debido al riesgo de bioconcentración y biomagnificación en la cadena alimentaria.

#### **2.4.4.7 Concentración de EPT en follaje y raíz del trébol**

Se observaron correlaciones positivas entre las concentraciones de Pb en el follaje y Zn en la raíz ( $r= 0.75$ ,  $\alpha=0.05$ ); de Zn y Cu en el follaje ( $r= 0.71$ ,  $\alpha=0.05$ ); y de Pb y Cd ( $r= 0.76$ ,  $\alpha=0.05$ ) y de Cd y As en la raíz ( $r= 0.72$ ,  $\alpha=0.05$ ). Los tratamientos aumentaron el Pb en el follaje con 5% de EO y VR, 5% y 10% de EB y EC, y 10% y 20% de C ( $p < 0.05$ ). En la raíz, la dosis de 5% de EO generó más acumulación de Pb ( $p < 0.05$ ), lo mismo que con las dosis de 5% y 10% de EB y EC, y con 10% y 20% de VR ( $p < 0.05$ ; Figura 20). Solo en C, las tres dosis que se evaluaron no causaron efectos diferentes en la concentración de Pb en la raíz ( $p > 0.05$ ).

La adición de H85 en el tratamiento testigo y los tratamientos no produjo incrementos significativos de Pb en el follaje de trébol ( $p > 0.05$ ). Mientras que en la raíz, la aplicación de H85 en los tratamientos con EC y C aumentó la concentración de Pb ( $p < 0.05$ ). En promedio, VR y C fueron las enmiendas que promovieron mayores concentraciones de Pb en el follaje ( $p < 0.05$ ; Figura 20). No se observaron diferencias estadísticas significativas del efecto de las enmiendas en la acumulación de Pb en la raíz ( $p < 0.05$ ).

De acuerdo con Kabata-Pendias y Pendias (2001), los valores de concentración de Pb en la parte aérea del trébol en todos los tratamientos, excepto en T(+), no se consideran como fitotóxicos, ya que no superaron los 300 mg kg<sup>-1</sup>. Sin embargo, para Vamerali *et al.*

(2010) todas las concentraciones de Pb cuantificadas en el follaje del trébol son fitotóxicas (Cuadro 35).

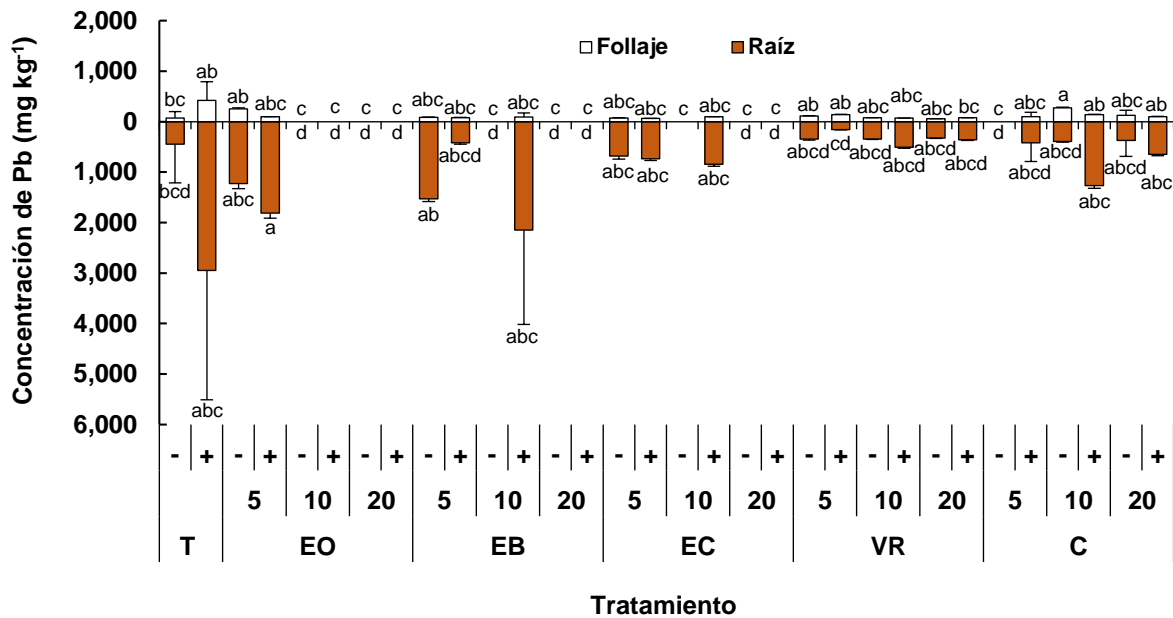


Figura 20. Concentración de Pb en el follaje y raíz del trébol cultivado en residuo de mina enmendado con estiércoles de ovino (EO), bovino (EB), de conejo (EC), vermicompost (VR) y carbonatita (C). Se muestran promedios y desviación estándar, n=3.

En EO10(+), EO10(-), EO20(+), EO20(-), EB10(-), EB20(+), EB20(-), EC10(-), EC20(+), EC20(-) y C5(-) no se desarrolló trébol. Las concentraciones de Pb en la parte aérea del trébol variaron de 61.6 a 422.6 mg kg<sup>-1</sup>, mientras que en la raíz de 158.2 a 2,947.9 mg kg<sup>-1</sup> (Figura 20). En los tratamientos en los que sí hubo crecimiento, las menores concentraciones de Pb en el follaje se cuantificaron en T(-) y VR20(+) (p < 0.05). En la raíz, las menores acumulaciones de Pb se observaron en T(-) y VR5(+) (p < 0.05).

La adición de VR y C aumentaron el Cd en la parte aérea y raíz del trébol (Figura 21). La aplicación de H85 causó que la absorción de Cd en el follaje fuera similar a lo absorbido por la adición de las cinco enmiendas (p > 0.05). Solo en combinación con EC, la concentración aumentó en raíz. Las dosis de 5% de EO; 5% y 10% de EB y EC; 5% y 20% de VR y 10% y 20% de C aumentaron la concentración en follaje y raíz. La adición de H85 en el tratamiento testigo no modificó la adsorción de Cd en ningún tejido (p > 0.05). Las dosis de 5% de EO; 5% y 10% de EB y EC; 5% y 20% de VR y 10% y 20% de

C aumentaron la concentración en follaje y raíz. La adición de H85 en el tratamiento testigo no modificó la adsorción de Cd en ningún tejido ( $p > 0.05$ ).

Cuadro 35. Concentraciones normales y fitotóxicas de EPT en plantas.

Elemento (mg kg <sup>-1</sup> )	FAO/WHO (2001)	Kabata-Pendias y Pendias (2001)	Vamerali <i>et al.</i> (2010)	Kabata-Pendias y Pendias (2001)	EPA (1996)
	Intervalo de normalidad			Intervalo de fitotoxicidad	
Pb	0.3	5-10	10-20	3-300	50-100
Cd	0.1	0.05-0.2	5-10	5-30	-
Zn	-	27-150	150-200	100-400	>400
Cu	73	5-30	15-20	20-100	-
As	0.1	1-1.7	-	5-20	-

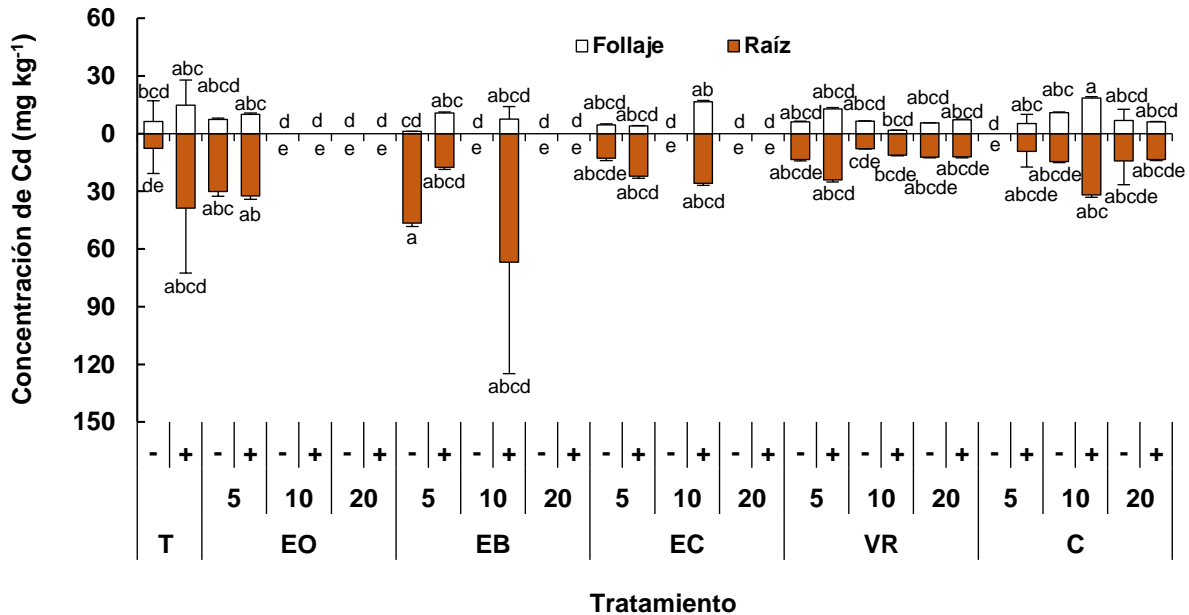


Figura 21. Concentración de Cd en el follaje y raíz del trébol cultivado en residuo de mina enmendado con estiércoles de ovino (EO), bovino (EB), de conejo (EC), vermicompost (VR) y carbonatita (C). Se muestran promedios y desviación estándar, n=3.

Las concentraciones de Cd en el follaje y raíz variaron de 1.2 a 18.5 mg kg<sup>-1</sup> y de 7.6 a 66.8 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Con excepción de T(-), VR10(+) y EB5(-), en los tratamientos en los que hubo crecimiento de trébol se cuantificaron las mayores acumulaciones de Cd en la parte aérea ( $p < 0.05$ ). Las menores concentraciones de Cd en raíz se observaron en VR10(+), VR10(-) y T(-) (Figura 21).

Las concentraciones de Pb y Cd en el follaje fueron superiores a la concentración normal en plantas comestibles (FAO/WHO, 2001) y para la mayoría de las especies vegetales (Kabata-Pendias y Pendias, 2001). Las concentraciones de Pb y Cd en raíz y parte aérea del trébol fueron muy superiores a los límites máximos permisibles para cultivos forrajeros según la normatividad China (5 y 0.5 mg kg<sup>-1</sup>; CERSPC, 2009), por lo que debe restringirse su uso para la alimentación ganadera (Cuadro 35). Las concentraciones de Cd observadas en el follaje no fueron mayores a los valores límite que causan toxicidad en la mayoría de las especies vegetales (Kabata-Pendias y Pendias, 2001; Vamerali *et al.*, 2010; Cuadro 35).

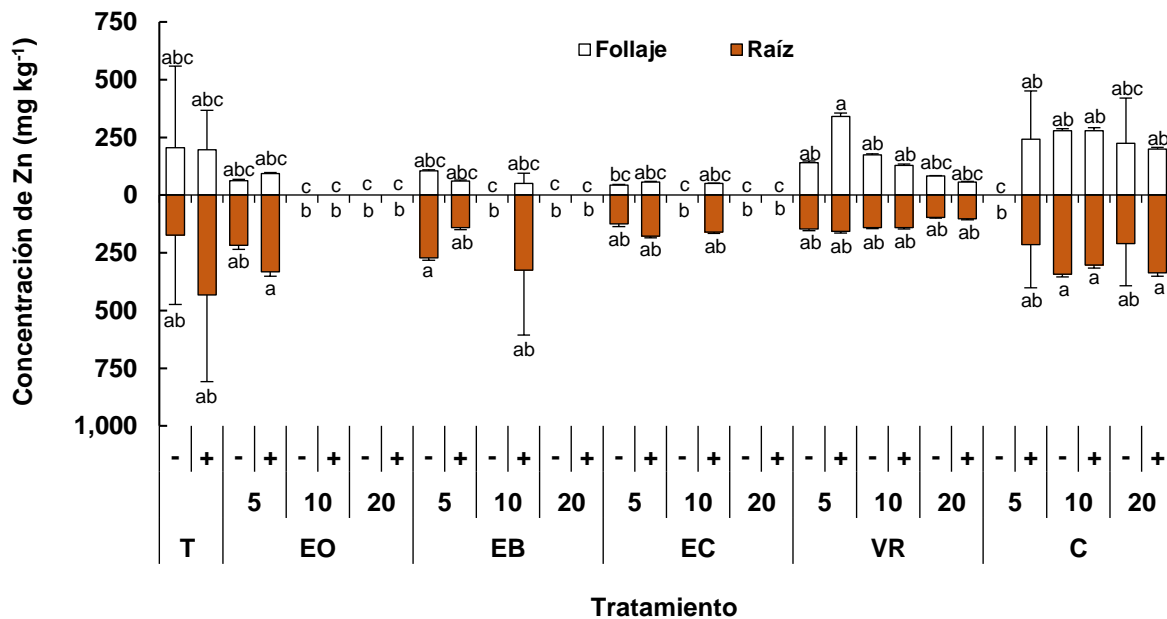


Figura 22. Concentración de Zn en el follaje y raíz del trébol cultivado en residuo de mina enmendado con estiércoles de ovino (EO), bovino (EB), de conejo (EC), vermicompost (VR) y carbonatita (C). Se muestran promedios y desviación estandar, n=3.

Bartlová *et al.* (2010) evaluaron la capacidad de absorción de EPT en trébol blanco (*Melilotus alba*) establecido en suelos de una antigua mina de carbón combinados con lodos de depuradora en proporción 1:10. Los autores reportaron concentraciones en el follaje de 3.3 mg kg<sup>-1</sup> de Pb y 0.22 mg kg<sup>-1</sup> de Cd. Dichas concentraciones fueron 45 y 43.5 veces menores que los valores encontrados en la presente investigación.



Las concentraciones de Zn en el follaje fluctuaron entre 43.3 y 340.8 mg kg<sup>-1</sup>. La adición de VR y C aumentó la absorción de Zn en la planta ( $p < 0.05$ ). Los valores de acumulación de Zn, fueron estadísticamente iguales entre las tres dosis de C ( $p > 0.05$ ). Las dosis de 5% y 10% de EC y VR aumentaron la concentración de Zn en el follaje. La adición de EB y EC aumentó la concentración en la raíz ( $p < 0.05$ ). H85 en el tratamiento testigo, no produjo incrementos significativos de Zn en la planta ( $p > 0.05$ ; Figura 22).

No hubo diferencias estadísticas entre las concentraciones de Zn en la raíz del trébol (97.2 a 432.2 mg kg<sup>-1</sup>;  $p > 0.05$ ). Los porcentajes de acumulación de Zn en la raíz coinciden con los estudios de distintos autores quienes mencionaron que es frecuente que las raíces contengan más Zn que la parte aérea (Chang *et al.*, 1992).

En T(-), T(+), EB5(-), VR5(-), VR5(+), VR10(-), VR10(+) y en todos los tratamientos con C, la concentración de Zn en el follaje está en los valores fitotóxicos según Kabata-Pendias y Pendias (2001) ya que fluctuó entre 100 y 400 mg kg<sup>-1</sup>. En contraste Vamerali *et al.* (2010) no considera las concentraciones de Zn en el follaje como fitotóxicas en T(-) y T(+).

De acuerdo con Benigno (2018), *Trifolium repens* cultivado en relaves de mina con 188.2 mg kg<sup>-1</sup> de Pb y 10 mg kg<sup>-1</sup> de Zn, absorbió 658.7 y 706.9 mg kg<sup>-1</sup> de Pb en la raíz y parte aérea, respectivamente; y de 462 y 218.7 mg kg<sup>-1</sup> de Zn. La concentración Pb en la raíz fue menor 36.5% al promedio encontrado en este ensayo. En contraste, la acumulación de Pb en follaje fue superior 79.1%. Probablemente por la mayor cantidad de Pb disponible en el sustrato. Las concentraciones de Zn en raíz y follaje fueron 43.5% y 16.3% más altas que las medidas en el presente estudio.

Las enmiendas que indujeron mayor absorción de Cu en el follaje fueron VR y C ( $p < 0.05$ ; Figura 23). En contraste, ninguna enmienda aumentó acumulación de Cu en la raíz ( $p > 0.05$ ), ni con la aplicación de H85 ( $p > 0.05$ ). Solo en los tratamientos con EC, la incorporación de H85 aumentó el Cu en el follaje ( $p < 0.05$ ).

La dosis de 5% de EO, EB, VR y EC, y 10% de VR favorecieron mayores acumulaciones de Cu en la raíz ( $p < 0.05$ ). Las tres dosis de C que se evaluaron (5%, 10% y 20%)

propiciaron que trébol acumulara de forma similar Cu en la parte aérea y raíz ( $p > 0.05$ ). Con la menor dosis (5%), EO, EB y VR lograron que el trébol concentrara más Cu en el follaje, mientras que EC con las de 5% y 10% ( $p < 0.05$ ).

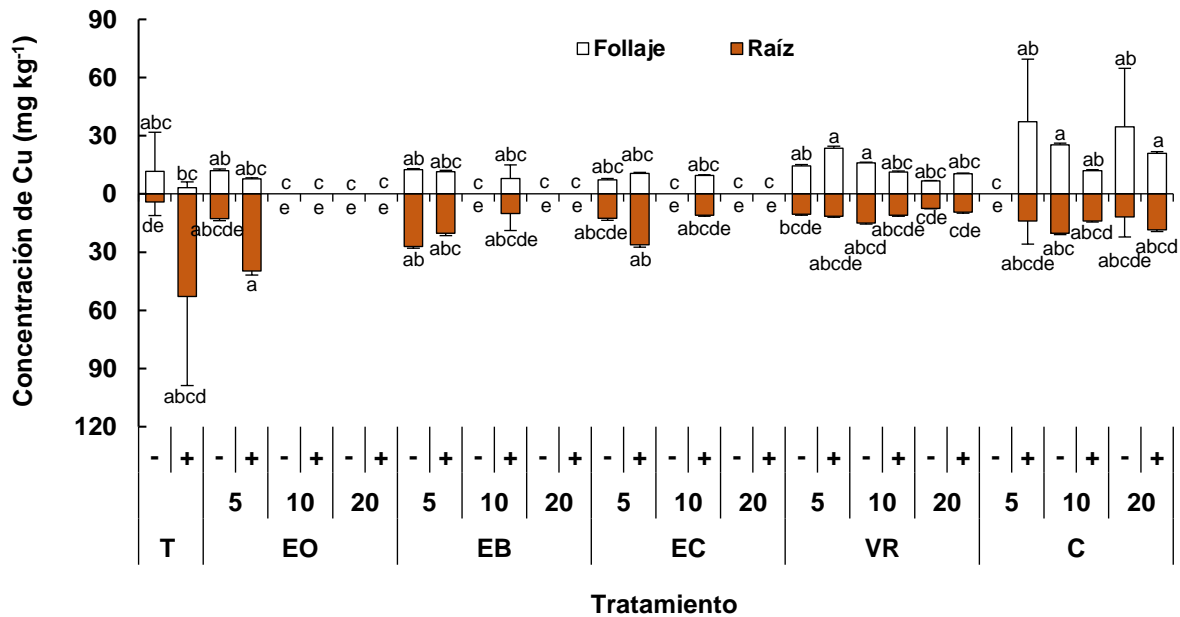


Figura 23. Concentración de Cu en el follaje y raíz del trébol cultivado en residuo de mina enmendado con estiércoles de ovino (EO), bovino (EB), de conejo (EC), vermicompost (VR) y carbonatita (C). Se muestran promedios y desviación estandar,  $n=3$ .

A excepción de T(+), las concentraciones de Cu en el follaje (6.7 a 37.2 mg kg<sup>-1</sup>), fueron estadísticamente iguales ( $p > 0.05$ ). Los tratamientos VR5(-), VR20(+), VR20(-) y T(-) generaron menor acumulación de Cu en la raíz (menos de 10.5 mg kg<sup>-1</sup>). Se supone que la formación de complejos de Cu, pudo afectar el ingreso de Cu ( $p < 0.05$ ; Figura 23).

La menor acumulación de Cu en follaje en el T(+), en comparación con T(-), se explica porque T(+) retuvo 92.2% más Cu que T(-) ( $p < 0.05$ ). Todos los valores de acumulación de Cu en el follaje del trébol estuvieron dentro del intervalo de normalidad en plantas comestibles dictado por la FAO/WHO (2001). Excepto C5(+) y C20(-), se consideran en el intervalo de normalidad de la mayoría de las especies vegetales propuesto por Kabata-Pendias y Pendias (2001). Las concentraciones de Cu en la parte aérea en los tratamientos VR5(+), C5(+), C10(-), C20(-) y C20(+) fueron mayores al intervalo de fitotoxicidad de 15 a 20 mg kg<sup>-1</sup> (Vamerali *et al.*, 2010; Cuadro 35).

Liao *et al.* (2000) argumentan que el Cu se encuentra predominantemente en formas complejas. Su ingreso a las células de las raíces puede ser en formas disociadas y a tasas diferentes según la especie química. También dicen que los tejidos de las raíces tienen alta capacidad para almacenar Cu tanto a bajas y altas concentraciones en el medio.

Las concentraciones de As en la parte aérea y raíz fluctuaron entre 139.6 y 3,433.5 mg kg<sup>-1</sup> y 272.6 y 1,282.5 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. La adición de VR aumentó la absorción de As en el follaje, en comparación con EO, EB, EC y C ( $p < 0.05$ ; Figura 24). Las concentraciones promedio de As en la raíz del trébol por efecto de las cinco enmiendas, fueron estadísticamente iguales ( $p > 0.05$ ).

No hubo diferencias con el tratamiento testigo, debido a la gran variación de las concentraciones en estos. Únicamente, la adición de C y H85 en el tratamiento testigo aumentó la absorción de As en la parte aérea ( $p < 0.05$ ). En el residuo estabilizado con EC, H85 generó mayor concentración de este elemento en la raíz ( $p < 0.05$ ).

Las dosis de 5% de EO y VR; 5% y 10% de EB y EC y 5% y 20% de VR ocasionaron que As se acumulara más en el follaje ( $p < 0.05$ ). En los tratamientos con 5% y 10% de EB, EC y VR se observó mayor concentración de As en la raíz ( $p < 0.05$ ). Mientras que con la dosis menor (5%) de EO y con las de 10% y 20% de C se acumuló más As en la raíz, respectivamente ( $p < 0.05$ ).

Las plantas que se desarrollaron en T(-), VR20(-), C20(+) y C20(+) fueron las que menos acumularon As en el follaje con concentraciones que variaron de 139.6 a 979.9 mg kg<sup>-1</sup> ( $p < 0.05$ ). Se observó que las concentraciones de As en la raíz, con excepción de VR20(-), VR20(+), C20(-), C20(+), T(-) y C5(+), fueron iguales en todos los tratamientos. Los cuales fueron estadísticamente mayores ( $p < 0.05$ ; Figura 24). El As foliar en todas las unidades experimentales fue superior al intervalo de normalidad y fitotoxicidad que sugieren Kabata-Pendias y Pendias (2001); los cuales varían de 1 a 1.7 mg kg<sup>-1</sup> y de 5 a 20 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente (Cuadro 35).

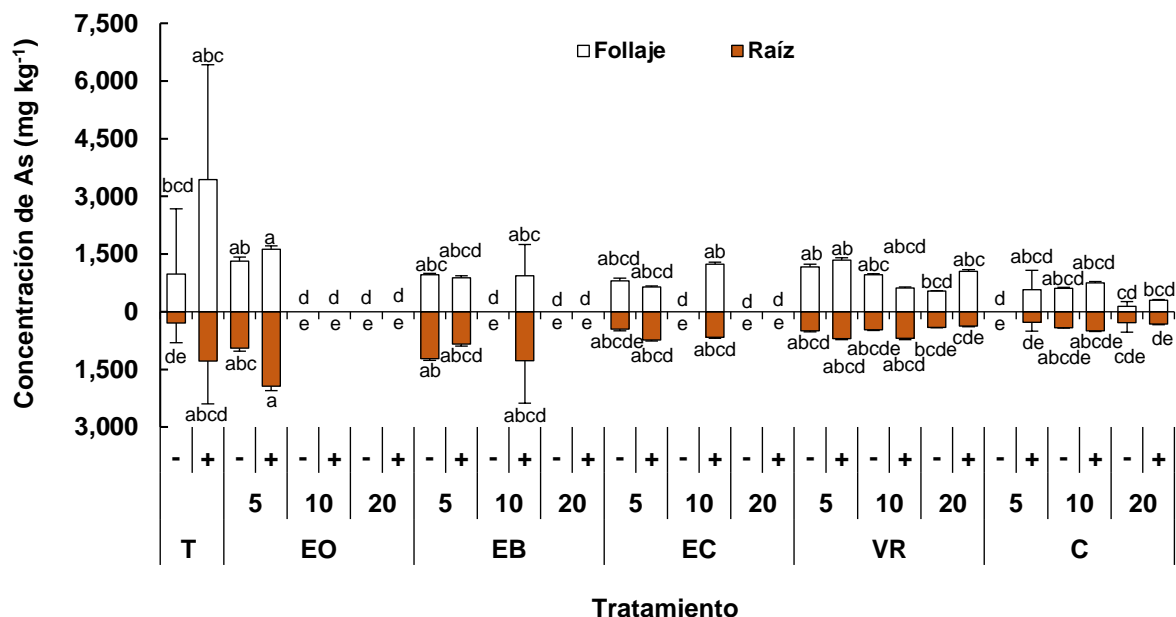


Figura 24. Concentración de As en el follaje y raíz del trébol cultivado en residuo de mina enmendado con estiércoles de ovino (EO), bovino (EB), de conejo (EC), vermicompost (VR) y carbonatita (C). Se muestran promedios y desviación estándar, n=3.

En el presente experimento, la acumulación de As foliar en las unidades experimentales excedió ampliamente el valor de  $4 \text{ mg kg}^{-1}$ ; el cual se considera como concentración segura máxima en el forraje animal, según Dradrach (2020). Este autor, observó que *Trifolium repens* concentró  $35.8 \text{ mg kg}^{-1}$  en la raíz y  $3.9 \text{ mg kg}^{-1}$  en la parte aérea. La investigación la desarrollaron en tres diferentes suelos mezclados con desechos mineros con concentraciones disponibles y solubles de As que variaron de 5 a  $10,500 \text{ mg kg}^{-1}$  y  $0.02$  a  $6.04 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente y pH de 3.1 a 6.6. Estos valores contrastan considerablemente con los que *Trifolium pratense* acumuló en este ensayo.

#### 2.4.4.8 Factores de bioconcentración (FBC) y translocación (FT) de EPT en trébol

Los factores de bioconcentración cambiaron con la aplicación de enmiendas, en el caso del Pb, Cd, Cu y As hubo aumento o disminución, por lo que no hay una tendencia general. Sólo en Zn hubo disminución con todos los tratamientos. Los FT de Cd y As disminuyeron con la adición de enmiendas. Los FBC siguieron la tendencia  $\text{As} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Zn}$ , mientras que los FT  $\text{As} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Pb}$  (Cuadro 36 y 37). En el tratamiento testigo, la adición de H85 causó mucha variación del FBC; sin observarse

diferencias estadísticas en Pb, Cd y As ( $p > 0.05$ ). En los FT hubo diferencias estadísticas en todos los EPT.

En los tratamientos con EO, VR y C se observaron los mayores FBC de Pb ( $p < 0.05$ ) y en VR y C los mayores FT ( $p < 0.05$ ). La C propició mayores FBC de Cd, Zn y Cu ( $p < 0.05$ ). EO generó los menores FT de Cd en comparación con EB, EC, VR y C, que mostraron efectos similares ( $p < 0.05$ ). Los mayores FT de Zn y Cu se cuantificaron en los tratamientos con VR y C, mientras que los FT de As en los tratamientos con EC, VR y C ( $p < 0.05$ ). Con excepción de C, todas las enmiendas propiciaron los mayores FBC de As en trébol ( $p < 0.05$ ; Cuadro 36 y 37).

Los tratamientos más efectivos para aumentar y disminuir el FBC de Pb fueron T(+) y EC5(-), respectivamente. Los FBC para Cd que disminuyeron en forma efectiva fueron EB5(-) y VR10(+), los tratamientos que los aumentaron son C10(+) y T(+). Para el caso del Zn los tratamientos que disminuyeron los FBC son EC5(-) y EC10(+). En el caso del Cu la mayor disminución del FBC fue con EO5(+), EB5(+) y EC5(-). Los tratamientos más efectivos para reducir el FBC de As fueron C20(-) y C10(-).

Los FT de Pb, Zn y Cu también variaron con el uso de las enmiendas. La adición de EO, EB y EC los disminuyeron, pero la aplicación de VR y C los incrementaron. Los FT de Cd y As disminuyeron con la incorporación de 10% y 20% de enmiendas, aunque no fueron significativos con todas las dosis ( $p < 0.05$ ; Cuadro 36 y 37). La disminución de FT y el incremento del FBC implican la acumulación del elemento en la raíz. Los FBC de Pb en este estudio son similares al que Galal (2016) reportó en *Trifolium alexandrinum* desarrollado en suelos contaminados ( $91.7 \text{ mg kg}^{-1}$ ) que fue de 23. Asimismo, los FT en ambas investigaciones fueron menores a 1.

Las dosis de 5% y 10% de EB; 10% de EC; 5% y 20% de VR generaron mayores FBC de Cd en trébol ( $p < 0.05$ ). En el residuo de mina incubado con EO y EB, H85 causó que mayor proporción de Cd se acumulara en la parte aérea del trébol ( $p < 0.05$ ). Las menores dosis de EB y C (5% y 10%) generaron los mayores FT de Cd en trébol ( $p < 0.05$ ). La dosis de 10% de EC propició las mayores proporciones de translocación de Cd ( $p < 0.05$ ). Solo en los tratamientos con EO, H85 generó mayores FT de Cd ( $p < 0.05$ ).

Al igual que Pb, la mayor acumulación de Cd en trébol se presentó en la raíz, ya que, el FT en todos los tratamientos fue  $< 1$  (Cuadro 37). Con excepción de EB5(-), aumentó la extractabilidad de Cd debido a que la planta lo acumuló más que la concentración disponible previo al ensayo ( $FBC > 1$ ; Cuadro 36). Los tratamientos T(-), T(+), VR5(+), C10(-), C10(+) y C20(-) presentaron los mayores FBC de Cd con valores que fluctuaron entre 8.7 y 15.2 ( $p < 0.05$ ).

En un sitio contaminado con Cd ( $5.6 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Mitkova *et al.* (2015) encontraron FBC de Cd de 0.34 en *Trifolium repens*, valor 94.3% menor al promedio observado en esta investigación. En un estudio realizado en suelos contaminados ( $25.9 \text{ mg kg}^{-1}$  de Cd) de un antiguo campo agrícola, Bidar *et al.* (2007) reportaron FBC y FT de Cd en *Trifolium repens* de 0.35 y 0.07, respectivamente. Los FBC y FT anteriores fueron 92.4% y 82.7% menores a los que se observaron en la presente investigación. Con dosis menores de EB, EC y VR (5% y 10%) se observaron los mayores FBC de Zn (respecto a los tratamientos,  $p < 0.05$ ). Las dosis de C no ocasionaron diferencias significativas en los FBC de Zn ( $p > 0.05$ ).

La incorporación de H85 con EB y C disminuyó el FBC de Zn ( $p < 0.05$ ). En los tratamientos con EO hubo más la acumulación de Zn en la parte aérea ( $p < 0.05$ ). Solo en el residuo enmendado con EO y EC, H85 causó que mayor proporción de Zn se translocara de la raíz al follaje ( $p < 0.05$ ; Cuadro 37).

Los tratamientos en los que la concentración de Zn en la parte aérea fue menor que la extractable en el sustrato fueron los que se estabilizaron con EO, EB, EC, VR10(+), VR20(-) y VR20(+) ( $FBC < 1$ ; Cuadro 36). La adición de H85 en el tratamiento testigo contrarrestó significativamente la acumulación de Zn en el follaje ( $p < 0.05$ ). T(-) fue el tratamiento con el mayor FBC con 4.4 ( $p < 0.05$ ).

Los FBC de Zn en la presente investigación fueron 60.7% mayores a los que Galal (2016) encontró en *Trifolium alexandrinum* en suelos con concentraciones totales de Zn de  $91.8 \text{ mg kg}^{-1}$ . El FBC de Zn que cuantificó Mitkova *et al.* (2015) en *Trifolium repens*, fue superior 11.9% (1.59).

Cuadro 36. Factores de bioconcentración de EPT en trébol cultivado en residuo de mina enmendado con estiércoles de ovino (EO), bovino (EB), de conejo (EC), vermicompost (VR) y carbonatita (C).

Tratamiento	Factor de bioconcentración (FBC)				
	Pb	Cd	Zn	Cu	As
T(-)	6.6 ± 0.0 abcd	12.2 ± 0.0 ab	4.4 ± 0.0 a	4.2 ± 0.0 c	64.1 ± 0.0 abcd
T(+)	27.2 ± 4.1 a	15.2 ± 0.4 a	1.9 ± 0.2 de	0.6 ± 0.1 ij	236.6 ± 8.2 a
EO5(-)	11.2 ± 1.0 a	3.2 ± 0.3 gh	0.4 ± 0.1 hij	0.9 ± 0.1 hij	26.6 ± 8.8 defg
EO5(+)	4.5 ± 0.6 de	4.6 ± 0.2 def	0.7 ± 0.0 ghi	0.6 ± 0.0 j	67.3 ± 7.6 abc
EB5(-)	3.3 ± 0.2 ef	0.6 ± 0.1 i	0.8 ± 0.2 gh	0.8 ± 0.2 hij	21.6 ± 7.3 efg
EB5(+)	3.8 ± 0.2 def	5.0 ± 0.2 cd	0.4 ± 0.0 ij	0.7 ± 0.0 j	34.6 ± 3.5 cdef
EB10(+)	6.0 ± 0.1 abcd	3.7 ± 0.3 fgh	0.4 ± 0.0 ij	0.6 ± 0.1 ij	59.5 ± 1.2 abcd
EC5(-)	2.9 ± 0.3 f	2.3 ± 0.2 ghi	0.3 ± 0.0 ij	0.6 ± 0.1 j	22.7 ± 3.0 efg
EC5(+)	3.2 ± 0.4 ef	1.9 ± 0.2 hi	0.4 ± 0.0 ij	0.9 ± 0.1 hij	28.8 ± 10.8 defg
EC10(+)	4.7 ± 0.9 cde	6.5 ± 0.5 bc	0.3 ± 0.0 j	1.0 ± 0.1 ghij	67.2 ± 11.3 abcd
VR5(-)	6.3 ± 0.6 abcd	4.8 ± 0.7 de	1.4 ± 0.2 f	2.2 ± 0.3 e	43.8 ± 10.5 abcd
VR5(+)	8.1 ± 2.7 abc	8.7 ± 0.6 ab	2.4 ± 0.1 cd	2.7 ± 0.2 de	81.0 ± 7.8 ab
VR10(-)	4.6 ± 0.6 de	4.9 ± 0.2 cd	1.8 ± 0.1 e	2.5 ± 0.1 e	41.1 ± 8.7 bcde
VR10(+)	5.0 ± 0.4 bcd	1.3 ± 0.0 hi	0.9 ± 0.1 g	1.5 ± 0.1 fg	38.2 ± 5.5 bcde
VR20(-)	3.8 ± 0.5 def	4.2 ± 0.2 efg	1.0 ± 0.0 g	1.1 ± 0.1 fghi	28.7 ± 5.2 defg
VR20(+)	8.6 ± 2.3 ab	4.2 ± 0.2 efg	0.5 ± 0.0 hij	1.3 ± 0.1 fgh	169.2 ± 116.3 a
C5(+)	5.7 ± 2.1 abcd	5.5 ± 0.1 bcd	2.2 ± 0.1 cd	6.6 ± 0.1 b	41.0 ± 15.1 bcde
C10(-)	10.6 ± 0.8 a	9.0 ± 1.2 ab	2.5 ± 0.2 c	4.1 ± 0.3 c	18.5 ± 0.3 fg
C10(+)	6.6 ± 0.8 abcd	13.3 ± 1.0 a	1.8 ± 0.2 e	1.6 ± 0.1 f	37.7 ± 4.8 bcde
C20(-)	8.5 ± 0.3 ab	9.1 ± 0.6 ab	3.7 ± 0.2 b	9.8 ± 0.1 a	9.8 ± 1.3 g
C20(+)	4.3 ± 0.4 def	5.0 ± 0.5 cd	1.6 ± 0.2 ef	3.0 ± 0.3 d	21.1 ± 8.8 efg
<b>Promedio</b>	<b>6.9 ± 5.2</b>	<b>6.0 ± 3.9</b>	<b>1.4 ± 1.1</b>	<b>2.3 ± 2.3</b>	<b>55.2 ± 53.6</b>

Letras iguales indican medias estadísticamente similares al comparar los tratamientos en cada variable (Tukey,  $\alpha=0.05$ ). Celdas sombreadas indican tratamientos en los que FBC > 1. Se muestran promedios y desviación estándar, n=3.

Cuadro 37. Factores de translocación de EPT en trébol en trébol cultivado en residuo de mina enmendado con estiércoles de ovino (EO), bovino (EB), de conejo (EC), vermicompost (VR) y carbonatita (C).

Tratamiento	Factor de translocación (FT)				
	Pb	Cd	Zn	Cu	As
T(-)	0.2 ± 0.0 j	0.8 ± 0.0 b	1.2 ± 0.0 c	2.8 ± 0.0 b	3.3 ± 0.0 a
T(+)	0.1 ± 0.0 l	0.4 ± 0.0 m	0.5 ± 0.0 l	0.1 ± 0.0 t	2.7 ± 0.0 c
EO5(-)	0.2 ± 0.0 h	0.2 ± 0.0 p	0.3 ± 0.0 r	0.9 ± 0.0 k	1.4 ± 0.0 l
EO5(+)	0.0 ± 0.0 r	0.3 ± 0.0 o	0.3 ± 0.0 s	0.2 ± 0.0 s	0.8 ± 0.0 r
EB5(-)	0.1 ± 0.0 q	0.0 ± 0.0 t	0.4 ± 0.0 n	0.5 ± 0.0 q	0.8 ± 0.0 s
EB5(+)	0.2 ± 0.0 i	0.6 ± 0.0 e	0.4 ± 0.0 m	0.6 ± 0.0 p	1.0 ± 0.0 n
EB10(+)	0.0 ± 0.0 s	0.1 ± 0.0 s	0.2 ± 0.0 t	0.8 ± 0.0 n	0.7 ± 0.0 t
EC5(-)	0.1 ± 0.0 o	0.4 ± 0.0 n	0.3 ± 0.0 o	0.6 ± 0.0 o	1.8 ± 0.0 i
EC5(+)	0.1 ± 0.0 p	0.2 ± 0.0 q	0.3 ± 0.0 p	0.4 ± 0.0 r	0.9 ± 0.0 q
EC10(+)	0.1 ± 0.0 n	0.6 ± 0.0 d	0.3 ± 0.0 q	0.9 ± 0.0 m	1.9 ± 0.0 h
VR5(-)	0.3 ± 0.0 d	0.5 ± 0.0 k	1.0 ± 0.0 f	1.4 ± 0.0 e	2.4 ± 0.0 d
VR5(+)	0.9 ± 0.0 a	0.5 ± 0.0 i	2.2 ± 0.0 a	2.0 ± 0.0 d	1.9 ± 0.0 g
VR10(-)	0.2 ± 0.0 f	0.8 ± 0.0 a	1.2 ± 0.0 b	1.1 ± 0.0 i	2.0 ± 0.0 f
VR10(+)	0.1 ± 0.0 m	0.2 ± 0.0 r	0.9 ± 0.0 g	1.0 ± 0.0 j	0.9 ± 0.0 p
VR20(-)	0.2 ± 0.0 j	0.4 ± 0.0 l	0.8 ± 0.0 h	0.9 ± 0.0 l	1.3 ± 0.0 m
VR20(+)	0.2 ± 0.0 g	0.6 ± 0.0 f	0.6 ± 0.0 k	1.1 ± 0.0 h	2.8 ± 0.0 b
C5(+)	0.2 ± 0.0 e	0.6 ± 0.0 h	1.1 ± 0.0 d	2.7 ± 0.0 c	2.1 ± 0.0 e
C10(-)	0.7 ± 0.0 b	0.7 ± 0.0 c	0.8 ± 0.0 i	1.2 ± 0.0 f	1.5 ± 0.0 k
C10(+)	0.1 ± 0.0 n	0.6 ± 0.0 g	0.9 ± 0.0 g	0.9 ± 0.0 m	1.5 ± 0.0 j
C20(-)	0.3 ± 0.0 c	0.5 ± 0.0 j	1.1 ± 0.0 e	2.9 ± 0.0 a	0.5 ± 0.0 u
C20(+)	0.2 ± 0.0 k	0.4 ± 0.0 l	0.6 ± 0.0 j	1.1 ± 0.0 g	0.9 ± 0.0 o
<b>Promedio</b>	<b>0.2 ± 0.2</b>	<b>0.4 ± 0.2</b>	<b>0.7 ± 0.5</b>	<b>1.1 ± 0.8</b>	<b>1.6 ± 0.8</b>

Letras iguales indican medias estadísticamente similares al comparar los tratamientos en cada variable (Tukey,  $\alpha=0.05$ ). Celdas sombreadas indican tratamientos en los que FT > 1. Se muestran promedios y desviación estándar, n=3.



Bidar *et al.* (2007) reportaron FBC y FT de Zn en *Trifolium repens* desarrollado en suelos contaminados ( $1,222 \text{ mg kg}^{-1}$ ) 95% y 91.4% menores a los de la presente investigación. Eskandari y Alizadeh-Amraie (2016) observaron que *Trifolium resupinarum* desarrollado en suelos con 50 y  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  de Zn presentó FBC de 0.72 con la menor concentración y de 1.28 con la mayor. Este último FBC es similar al FBC promedio que obtuvo trébol en esta investigación (1.4) con la mayor cantidad de Zn disponible ( $134.7 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

Los mayores FBC de Cu se observaron en los tratamientos incubados con 5% y 10% de EB, EC y VR ( $p < 0.05$ ). Las dosis de 10% de EB y EC, y la de 5% de VR causaron que más translocara Zn ( $p < 0.05$ ). En el residuo estabilizado con EC, VR y C no existieron diferencias significativas en los FT de Cu por efecto de H85 ( $p > 0.05$ ). H85 generó mayores FBC en los tratamientos con EC y mayores FT en los de EB ( $p < 0.05$ ). En contraste, la no adición de H85 favoreció mayores FBC y FT de Cu en el trébol que creció con EO ( $p < 0.05$ ; Cuadro 36 y 37).

De los tratamientos con FBC mayores a 1, solo en VR10(+), VR20(-) y C10(+) Cu se retuvo en la raíz en mayor porcentaje que en el follaje ( $FT < 1$ ). En el resto de los tratamientos, los FT fueron mayores a 1 (1.1 a 2.9). Las plantas que se desarrollaron en C20(-) tuvieron mayor FT de Cu (2.9) ( $p < 0.05$ ). Hubo correlación positiva entre los FBC de Zn y Cu ( $r = 0.80$ ,  $\alpha = 0.05$ ).

El FBC de Cu promedio en esta investigación fue superior 43.5% al que reportaron Bhatti *et al.* (2016) en *Trifolium alexandrinum* desarrollado en suelos contaminados cuya concentración total de Cu varió de 13.67 a  $25 \text{ mg kg}^{-1}$ . Probablemente porque las concentraciones disponibles en el presente estudio fueron mayores a las concentraciones totales de ese reporte. Lo cual coincide con Grytsyuk *et al.* (2006) quienes establecieron que la acumulación Cu en la biomasa del trébol correlacionó positivamente con la concentración de Cu en el suelo.

El As foliar superó considerablemente a las concentraciones extractables del sustrato. En consecuencia, los FBC fluctuaron entre 9.8 y 236.6. Sin embargo, con FBC mayores a 43, en T(-), T(+), EO5(+), EB10(+), EC10(+), VR5(-), VR5(+) y VR20(+) se observaron, estadísticamente, los mayores valores ( $p < 0.05$ ). Con excepción de EO5(+), EB5(-),

EB10(+), EC5(+), VR10(+), C20(-) y C20(+), todos los tratamientos presentaron  $FT > 1$ . En T(-), se determinó el mayor FT (3.3; Cuadro 37).

El intervalo de los FBC de As que Dradrach *et al.* (2020) determinaron en *Trifolium repens* (0.8 a 265) desarrollado en sitios altamente contaminados fue similar a los que se observaron en *Trifolium pratense* en esta investigación (9.8 a 236.6), pero los FT fueron 62.5% menores. Lo mismo se observó al compararlo con los FT de As en *Trifolium alexandrinum* menores a uno (Galal, 2016).

De acuerdo con Baker *et al.* (2000) el trébol no hiperacumuló Pb, Cd, Zn y Cu en ninguno de los tratamientos, pues las concentraciones de Pb y Cu fueron menores a 0.1% del peso seco ( $1,000 \text{ mg kg}^{-1}$ ) y las de Cd y Zn inferiores a 0.01% y 1%, respectivamente. Van der Ent *et al.* (2013) confirman que el criterio para que se pueda considerar a una planta como hiperacumuladora, es que las concentraciones de Zn, Pb, Cu y Cd en parte aérea deben de ser iguales o mayores a 3,000, 1,000, 300, 3,000 y 100  $\text{mg kg}^{-1}$ , respectivamente.

Las plantas que crecieron en los tratamientos T(+), EO5(-), EO5(+), EC10(+), VR5(-), VR5(+), y VR20(+), absorbieron entre 1,047.2 y 3,433.5  $\text{mg kg}^{-1}$  de As y los FBC y FT fueron mayores a la unidad. De acuerdo con Kidd *et al.* (2007) estas plantas hiperacumularon As debido a que concentraron en el follaje más de  $1,000 \text{ mg kg}^{-1}$  de este elemento ( $> 0.1\%$  de la biomasa seca).

Según los criterios de Baker *et al.* (2000) el trébol se comportó como planta acumuladora de Zn cuando se estableció en T(-), VR5(+), VR10(-), C5(+) y C20(-) debido a que sus  $1 < FBC < 10$  y  $FT > 1$ . También acumuló Cu en VR5(-), VR5(+), VR10(-), VR20(+), C5(+) y C10(-). Solo en los tratamientos EC5(-), VR10(-), C5(+), C10(-) y C10(+), trébol acumuló As (Kidd *et al.*, 2007; Baker *et al.*, 2000).

Los altos FT de Zn y Cu en comparación con Pb y Cd pueden deberse a que los primeros son micronutrientes esenciales (Amin y Eissa, 2017), mientras que Pb y Cd no participan en funciones fisiológicas específicas dentro de las plantas (Denchylia-Saka *et al.*, 2019)

por lo que la translocación de Zn y Cu no se ve restringida, o también pueden ser debido a sistemas eficientes de transporte de metales (Galal, 2016).

## **2.5 CONTRASTE DE HIPÓTESIS**

En la presente investigación se plantearon las siguientes hipótesis

- a) La enmienda C es más eficiente en adsorber Cd que VR del residuo de mina. Esta hipótesis se rechaza; ya que estos materiales mostraron estadísticamente porcentajes iguales de estabilización de Cd en los tres niveles en que se evaluaron.
- b) La adición de H85 potencializa la capacidad de adsorción de Cu en VR. Esta hipótesis se rechaza debido a que con H85, VR adsorbió significativamente menos Cu en los tres niveles en que se evaluó esta enmienda.
- c) La biodisponibilidad de As para trébol disminuye con la adición de C. Esta hipótesis se rechaza; ya que las concentraciones de As en la planta aumentaron.

## **2.6 CONCLUSIONES**

Las concentraciones totales y extractables de Pb y As en los residuos de mina estuvieron fuera de los límites permisibles para suelos de uso industrial y se consideran fitotóxicas. La aplicación de las enmiendas EO, EB y EC redujeron el Pb, Cu, Zn, Cd y As en el follaje y raíz de trébol, comparado con el testigo, este cambio en la adsorción fue consistente y dependió fuertemente de la enmienda. La adición de H85 en combinación con EO, EB y EC, disminuyó la absorción de Zn y Cu. Las dosis de EO (5%), EB y VR (5% y 10%) incrementaron la concentración de Cd y Zn el follaje y raíz del trébol. La incorporación de VR y C causó variación en la absorción de los elementos en trébol.

## **2.7 CONCLUSIONES GENERALES**

Las enmiendas mostraron diferentes capacidades de adsorción de Pb, Cd, Zn, Cu y As al interactuar con soluciones monoelemento, lixiviados y residuos sólidos de mina. En soluciones monoelemento, RC removió más Pb; EB y EC más Cd; VR más Zn; TR, VR y C más Cu; RC, EB y C más As.

Los datos de adsorción de Cd en EB, EC y TR; de Zn en RC, TR, PA y C; de Cu en RC y PA fueron bien simulados por la ecuación de Freundlich. Mientras, que las concentraciones retenidas de Zn en EB, EC y VR; de Cu en TR; de As en RC, JC, EB, VR y C se ajustaron adecuadamente a la ecuación de Langmuir. Los valores de adsorción Pb, Cd, Zn, Cu y As en H85 no fueron descritos de manera acertada por ninguna de las ecuaciones.

Las concentraciones solubles de Pb, Cd, Zn, Cu y As, así como el pH en los lixiviados de mina estuvieron fuera de los límites permisibles establecidos para extractos acuosos de mina. VR y C adsorbieron más Pb y Cd del lixiviado, Zn y Cu se adsorbieron preferentemente a la superficie de C. As se retuvo en la misma proporción en EO, EB, EC, VR y C.

El pH del residuo de mina fue neutro. El residuo de mina es un potencial generador de drenaje ácido debido a la presencia de bajas cantidades de carbonatos, silicatos e hidróxidos y elevadas concentraciones de azufre. Las concentraciones totales de Pb y As en el residuo de mina rebasaron ampliamente el intervalo de referencia para suelos de uso industrial, las concentraciones disponibles se consideran fitotóxicas.

El VR fue el material más eficiente en disminuir la extractabilidad de Pb en el residuo de mina. Esta enmienda y C abatieron en mayor porcentaje la disponibilidad de Cd, Zn y Cu. Así mismo, la concentración disponible de As se contrarrestó más con EC y VR. A mayor dosis de las enmiendas (20%) menor extractabilidad de Pb, Zn, Cu y As. El suministro de H85 en los tratamientos previamente estabilizados generó mayor extractabilidad de Cd, Zn y Cu, y menores de As.

Todos los tratamientos lograron disminuir las concentraciones extractables de Pb en el residuo de mina por debajo del límite que las clasifica como fitotóxicas. En el caso del Zn, solo VR10(-), VR20(-) y C20(-) redujeron su disponibilidad hasta el intervalo permisible. Ninguna de las concentraciones disponibles de Cd y Cu en las unidades experimentales resultó ser toxica para el desarrollo vegetal. En contraste, todos los valores disponibles de As fueron fitotóxicos.

Se observó que trébol rojo, en las condiciones experimentales, produjo menor cantidad de materia seca que cuando se desarrolló en sustrato no contaminado. Los FBC y FT en trébol siguieron las tendencias  $As>Pb>Cd>Cu>Zn$  y  $As>Cu>Zn>Cd>Pb$ , respectivamente.

## 2.8 LITERATURA CITADA

- Aduvire, O. 2006. Drenaje Ácido de Mina. Generación y Tratamiento. Instituto Geológico y Minero de España. Madrid, España. 140 p.
- Alcántar, G. G., y Trejo, T. L. I. 2013. Nutrición de Cultivos. Colegio de Postgraduados. Texcoco, México. 454 p.
- Amin, A. A., Eissa, M. A. 2017. Biochar effects on nitrogen and phosphorus use efficiencies of zucchini plants grown in a calcareous sandy soil. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*. 17(4): 912-921.
- Baker, A. J. M., McGrath, S. P., Reeves, R. D., y Smith, J. A. C. 2000. Metal hyperaccumulator plants: A review of the ecology and physiology of a biological resource for phytoremediation of metal-polluted soils. *Phytoremediation of Contaminated Soil and Water*. 85: 86-101.
- Bang, S., Patel, M., Lippincott, L., y Meng, X. 2005. Removal of arsenic from groundwater by granular titanium dioxide adsorbent. *Chemosphere*. 60(3): 389-397.
- Bartlová, J., Badalíková, B., Hrubý, J., y Gjurov, V. 2010. Phytoextraction of heavy metals from sewage sludge by plants. *Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis*. 58(5): 1-8.
- Benavides, M. P., Gallego, S. M., Tomaro, M. 2005. Cadmium toxicity in plants. *Brazilian Journal of Plant Physiology* 17: 21-34.
- Benigno, V. R. E. 2018. Evaluación de Fitoextracción por *Chenopodium abrosioides* y *Trifolium repens* de Zinc y Plomo del Relave de la Planta Concentradora de Minerales "Santa Rosa de Jangas", Año 2017. Tesis de Ingeniería. Universidad Nacional "Santiago Antúnez de Mayolo". Huaraz, Ancash, Perú. 96 p.
- Bhatti, S. S., Sambyal, V., y Nagpal, A. K. 2016. Heavy metals bioaccumulation in Berseem (*Trifolium alexandrinum*) cultivated in areas under intensive agriculture, Punjab, India. *Springer Plus*. 5(173): 1-11.
- Bidar, G., Garcon, G., Pruvot, C., Dewaele, D., Caizer, F., Douay, F., y Shirali, P. 2007. Behavior of *Trifolium repens* and *Lolium perenne* growing in a heavy metal contaminated field: Plant metal concentration and phytotoxicity. *Environmental Pollution*. 147(3): 546-553.

- Boechat, C. L., Pistóia, V. C., Gianelo, C., y Camargo, F. A. O. 2016. Accumulation and translocation of heavy metal by spontaneous plants growing on multi-metal-contaminated site in the Southeast of Rio Grande do Sul state, Brazil. *Environmental Science and Pollution Research*. 23: 2371-2380.
- Boruvka L., y Drabek O. 2004. Heavy metal distribution between fractions of humic substances in heavily polluted soils. *Plant, Soil and Environment*. 50(8): 339-345.
- Calace, N., Deriu, D., Petronio, B. M., y Pietroletti, M. 2009. Adsorption isotherms and breakthrough curves to study how humic acids influence heavy metal-soil interactions. *Water Air Soil Pollution*. 204(1): 373-383.
- Cao, X., y Ma, L. Q. 2004. Effects of compost and phosphate on plant arsenic accumulation from soils near pressure-treated Wood. *Environmental Pollution*. 132(3): 435-442.
- Carrillo-González, R., Perea-Vélez, Y. S., y González-Chávez, M. C. A. 2017. Vermicompost y estiércol ovino para estabilizar elementos potencialmente tóxicos en un residuo de mina. *Agroproductividad*. 10(4): 21-27.
- Carrillo-González, R., y González-Chávez, M. C. A. 2006. Metal accumulation in wild plants surrounding mining wastes. *Environmental Pollution*. 144: 84-92.
- Chang, A. C., Granato, T. C., y Page, A. L. 1992. A methodology for establishing phytotoxicity criteria for chromium, copper, nickel and zinc in agricultural land application of municipal sewage sludge. *Journal Environmental Quality*. 21(4): 521-536.
- Chief Editor Room of Standard Press of China (CERSPC). 2009. Compilation of standards for feed industry. Standard Press of China, Beijing. 25 p.
- Chileshe, M. N., Syampungani, S., Festin, E. S., Tigabu, M., Daneshvar, A., y Odén, P. C. 2019. Physico-chemical characteristics and heavy metal concentrations of copper mine wastes in Zambia: implications for pollution risk and restoration. *Journal Forestry Research*. 31(1): 1283-1293.
- Cortés, P. L. E., Bravo, R. I. S., Martín, P. F. J., y Manjivar, F. J. C. 2015. Adsorción de metales pesados en andisoles, vertisoles y ácidos húmicos. *Acta Agronómica*. 64(1): 61-71.
- Denchylia-Sakal, H. M., Gandzyura, V. P., y Kolesnyk, A. V. 2019. Accumulation of zinc and copper compounds and their effect on assimilation system in *Trifolium pratense* L. *Ukrainian Journal of Ecology*. 9(3): 247-254.
- Departamento de Agricultura de los Estados Unidos de América. 1962. Diagnóstico y rehabilitación de suelos salinos y sódicos. Richards, L. A. (Eds.) Traducción del inglés. Ed. Limusa, México. 172 p.
- Dradrach, A., Karczewska, A., Szopka, K., y Lewinska, K. 2020. Accumulation of arsenic by plants growing in the sites strongly contaminated by historical mining in the

- Sudetes region of Poland. *Environmental Research and Public Health*. 17(9): 33-42.
- Duarte, Z. V. M., Carrillo-González, R., Lozano, C. M. L., y Carrasco, H. V. 2019. Fractionation of heavy metals in mine tailings amended with composted manure. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*. 28(2): 148-161.
- Dutta, P. K., Ray, A. K., Sharma, V. K., y Millero, F. J. 2004. Adsorption of arsenate and arsenite on titanium dioxide suspensions. *Journal of Colloid Interface Science*. 278(2): 270-275.
- EPA. 1986. Method 9038. Sulfate (Turbidimetric). US Environmental Protection Agency. USA. SW-846 p.
- EPA. 1996. Method 3050B. Acid digestión of sediments, sludges and solis. 12 p.
- EPA. 2007. Method 3050. The use of soil amendments for remediation, revitalization and reuse EPA 542-R-07-013. U. S. Environmental Protection Agency Cincinnati, Ohio. 52 p.
- Eskandari, H., Alizadeh-Amraie, A. 2016. Ability of some crops for phytoremediation of nickel and zinc heavy metals from contaminated soils. *Journal of Advances in Environmental Health Research*. 4(4): 234-239.
- FAO/WHO. 2001. Food additives and contaminants. Codex Alimentarius Commission. Joint FAO/WHO Food Standards Programme. pp 1-289.
- Farnese, F. S., Oliveira, J. A., Farnese, M. S., Gusman, G. S., Silveira, N. M., y Siman, L. I. 2014. Uptake arsenic by plants: Effects on mineral nutrition, growth and antioxidant capacity. *Idesia (Arica)*. 32(1): 99-106.
- Ferro-García, M. A., Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., y Moreno-Castilla, C. 1998. "Adsorption of humic substances on activated carbón from aqueous solutions and their effect on the removal of Cr(III). *Langmuir*. 4(7): 1880-1886.
- Galal, T. M. 2016. Impact of environmental pollution on the growth and production of Egyptian clover. *International Journal of Plant Production*. 10(3): 303-316.
- García, C., Moreno, J. L., Hernández, M. T., y Polo, A. 2002. Metales pesados y sus implicaciones en la calidad del suelo. *Ciencia y Medio Ambiente*. 15(2): 125-138.
- González-Flores, E., Tornero-Campante, M. A., Sandoval-Castro, E., Pérez-Magaña, A., y Gordillo-Martínez, A. J. 2011. Biodisponibilidad y fraccionamiento de metales pesados en suelos agrícolas enmendados con biosólidos de origen municipal. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 27(4): 291-301.
- Google. (s.f.). [Residuos de la mina Santa María]. Recuperado el 5 de agosto de 2020 de <https://www.google.com.mx/maps/search/20.736521,-99.399835/@20.7394778,-99.3980357,14z>.

- Gouia, H., Ghorbal, M. H., Meyer, C. 2000. Effects of cadmium on activity of nitrate reductase and on other enzymes of nitrate assimilation pathway in bean. *Plant Physiology and Biochemistry*. 38: 629-638.
- Gregory, P. J. 2008. *Plant Roots: Growth, Activity and Interactions with the Soil*. 1ra ed. Ed. Blackwell Publishing. 318 p.
- Grytsyuk, N., Arapis, G., Perepelyatnikova, L., Ivanova, T., y Vynograds'ka, V. 2006. Heavy metals effects on forage crops yields and estimation of elements accumulation in plants as affected by soil. *Science of the Total Environment*. 354(2-3): 224-231.
- Hizac, J., y Apak, R. 2006. Modeling of cadmium (II) adsorption on kaolinite-based clays in the absence and presence of humic acid. *Applied Clay Science*. 32(2-4): 232-244.
- Isaza, G. G. 2013. Efecto del plomo sobre la imbibición, germinación y crecimiento de *Phaseolus vulgaris* L. y *Zea mays* L. *Bioteología Vegetal*. 13(3).
- Kabata-Pendias, A. 2011. *Trace elements in soils and plants*. 4a. ed. CRC Press, Boca Raton, FL., EE.UU. 548 p.
- Kabata-Pendias, A., y Mukherjee, A. 2007. *Trace Elements from Soil to Human*. Springer Science & Business Media. 550 p.
- Kabata-Pendias, A., y Pendias, H. 2001. *Trace elements in soils and plants*. 3ra ed. CRC. Press, Florida. 331 p.
- Kidd, P. S., Becerra, C. C., García, L. M., y Monterroso, C. 2007. Aplicación de plantas hiperacumuladoras de níquel en la fitoextracción natural: el género *Alyssum* L. *Ecosistemas*. 16(1): 1-18.
- Kinniburgh, D. G., y Jakson, M. L. 1981. Cation adsorption by hydrous metal oxides and clay. In: "Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces" (M. A. Anderson and A. J. Rubin, eds.), Ann Arbor Sci, Ann Arbor, MI. pp 91-160.
- Klučáková, M., y Pavlíková, M. 2017. Lignitic humic acids environmentally-friendly adsorbent for heavy metals. *Journal of Chemistry*. 1: 1-5.
- Lawrence, R. W. y Wang, Y. 1997. Determination of neutralization potential in the prediction of acid rock drainage. Fourth International Conference on Acid Rock Drainage. Vancouver, Canada. pp 449-464
- Lee, T., Lai, H., y Chen, Z. 2004. Effect of chemical amendments on the concentration of cadmium and lead in long-term contaminated soils. *Chemosphere*. 50(10): 1459-1471.
- Liao, M. T., Hedley, M. J., Woolley, D. J., Brooks, R. R., y Nichols, M. A. 2000. Copper uptake and translocation in chicory (*Cichorium intybus* L. cv Grasslands Puna) and tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill. Cv Rondy) plants grown in NFT system. II. The role of nicotianamine and histidine in xylem sap copper transport. *Plant and Soil*. 221: 135-142.



- Lindsay, W. L., y Norvell, W. A. 1978. Development of a DTPA test from soil zinc, iron, manganese and copper. *Soil Science Society of America Journal*. 42(3): 421-428.
- Loeppert, R. H., Inskeep, W. P. 1996. Iron. *Methods of soil analysis. Part 3. Chemical Methods*. SSSA. 23: pp 639-664.
- Lui, L., Chen, H., Cai, P., Liang, W., y Huang, Q. 2009. Immobilization and phytotoxicity of Cd in contaminated soil amended with chicken manure compost. *Journal of Hazardous Materials*. 163(2-3): 563-567.
- Manahan, S. E. 2006. *Introducción a la Química Ambiental*. Ed. Reverte. 760 p.
- Martínez, C. E., y Motto, H. L. 2000. Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. *Environmental Pollution*. 107(1): 153-158.
- Mendoza-Amézquita, E., Armienta-Hernández, M. A., Albert, S. C. A., y Ramos-Ramírez, E. 2006. Potencial lixiviación de elementos traza en jales de las minas La Asunción y Las Torres, en el Distrito Minero de Guanajuato, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*. 23(1): 75-83.
- Miktova, T., Prentovic, T., y Markoski, M. 2015. Phytoremediation of soils contaminated with heavy metals in the vicinity of the smelter lead, and zinc in Vélés. *Agriculturae Conspectus Scientificus*. 80(1): 53-57.
- Montenegro, G., Fredes, C., Mejías, E., Bonomelli, C., y Olivares, L. 2009. Content of heavy metals in soils near a chilean copper mining tailing. *Agrociencia*. 43(4): 427-435.
- Norma Mexicana NMX-AA-132-SCFI-2016. Muestreo de suelos para la identificación y cuantificación de metales y metaloides, y manejo de la muestra. *Diario Oficial de la Federación, México*.
- Norma Mexicana NMX-B-021-1982. Determinación de las formas de azufre en el carbón. Dirección General de Normas. Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. *Diario Oficial de la Federación, México*.
- Norma Oficial Mexicana NOM-021-RECNAT-2000. Que estable las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudio, muestreo y análisis. *Diario Oficial de la Federación, México*.
- Norma Oficial Mexicana NOM-021-RECNAT-2000. Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudios, muestreo y análisis. *Diario Oficial de la Federación, México*.
- 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 de la Federación, México*.

- Norma Oficial Mexicana NOM-157-SEMARNAT-2009. Que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros. Diario Oficial de la Federación, México.
- Nwoko, C. O., Peter-Onoh, C., y Onoh, G. O. 2012. Remediation of trace metal contaminated auto-mechanic soils with mineral supplemented organic amendments. *Universal Journal of Environmental Research and Technology*. 2(6): 489-499.
- Olsen, S. R., Cole, C. V., Watanave, F. S., y Dean, L. A. 1954. Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate. *USDA Circular*. 939 p.
- Ostrooumov, M., y González-Sandoval, M. R. 2015. Caracterización mineralógica de jales provenientes de la explotación de un yacimiento de sulfuros masivos del estado de México.
- Porta, C. J., López-Acevedo, R. M., y Roquero, L. C. 2003. *Edafología para la agricultura y el medio ambiente*. 3ª ed. Ed. Mundi-Prensa. Madrid, España. 929 p.
- Qu, C., Chen, W., Hu, X., Cai, P., Chen, C., Yu, X., y Huang, Q. 2019. Heavy metal behaviour at mineral-organo interfaces: Mechanisms, modelling and influence factors. *Environment International*. 131.
- Ramos, M. J. J. 2002. Estudio de la contaminación por metales pesados y otros procesos de degradación química en los suelos de invernadero del poniente almeriense. Tesis de doctorado. Universidad de Almería. 599 p.
- Ramos-Gómez, M., Avelar, J., Medel-Reyes, A., Yamamoto, L., Godinez, L., Ramírez, M., Guerra, R., y Rodríguez, F. 2012. Movilidad de metales pesados en jales procedentes del distrito minero de Guanajuato, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 28(1).
- Rodríguez, M., Álvarez, G. C. V., Fernández, C. A., y Pérez, C. A. 2016. Efecto del arsénico sobre plantas forrajeras de importancia pecuaria en Argentina. *Investigación Veterinaria*. 18(1): 1-7.
- Rowell, D. L. 1994. *Soil science. Methods and applications*. Logman Group. London UK. 350 p.
- Sadiq, M. 1997. Arsenic chemistry in soils: an overview of thermodynamic predictions and field observations. *Water, Air and Soil Pollution*. 93: 117-136.
- Schnitzer, M., y Skinner, S. I. 1966. Organo-metallic interactions in soils: Stability constants of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , and  $\text{Zn}^{2+}$  fulvic acid complexes. *Soil Science*. 102(6): 361-365.
- Singh, P. K., Tewari, R. K. 2003. Cadmium toxicity induced changes in plant water relations and oxidative metabolism of *Brassica juncea* L. plants. *Journal of Environmental Biology*. 24: 107-112.

- Skoulsen, J., Simmons, J., McDonald, L. M., y Ziemkiewicz, P. 2002. Acid-base accounting to predict post-mining drainage quality on surface mines. *Journal Environmental Quality*. 31(6): 2034-2044.
- Sposito, G. 2008. *The Chemistry of Soils*. 2nd ed. Oxford University Press, Nueva York. 329 p.
- Tang, Y-C., Wu, C-N., Huang, X-H., Zhang, H-P., Yu, H-Q., Li, X., y Peng, Y. 2012. Arsenic (III) removal from low-arsenic water by adsorption with amorphous mesoporous TiO<sub>2</sub>. *Desalination and Water Treatment*. 49(1-3): 359-367.
- USEPA. 1996. *Soil screening guidance: technical background document*. EPA/540/ R-95/128. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC, p A-5.
- Vamerali, T., Bandiera, M., y Mosca, G. 2010. Field crops for phytoremediation of metal-contaminated land. A review. *Environmental Chemistry Letters*. 8: 1-17.
- Van der Ent, A., Baker, A. J. M., Reeves, R. D., Pollard, A. J., y Schat, H. 2013. Hyperaccumulators of metal and metalloid trace elements: Facts and fictions. *Plant and Soil*. 362: 319-334.
- Weil, R. R., y Brady, N. C. 2017. *The nature and properties of soils*. 15 th edition. Ed. Pearson. England. 1089 p.
- Wuana, R. A., y Okieimen, F. E. 2011. Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *International Scholarly Research Network*. 1-20.

## RECOMENDACIONES

Con el fin de disminuir el riesgo toxicológico de EPT en solución y en residuos de mina. Para estabilizar EPT de lixiviados o efluentes de mina se recomienda lo siguiente:

- Para estabilizar EPT de lixiviados o efluentes de mina aplicar enmiendas que incrementen el pH, y además puedan adsorber y precipitar a estos elementos. Ejemplo: carbonatita u otros compuestos ricos en carbonatos y fosfatos (Caviedes *et al.*, 2015). Lo anterior resulta ser una técnica de bajo costo, fácil control del pH y, eliminación por floculación y sedimentación (Huisman *et al.*, 2006).
- Emplear desechos agrícolas e industriales como el compost de lombriz, cenizas y cascarillas (Sthiannopkao y Sreesai, 2009). Adicionar materiales orgánicos composteados, de tamaño fino (amplia superficie de contacto), lavados o tratados (para eliminar posibles contaminantes) y de fácil adquisición.

## LITERATURA CITADA

- Caviedes, R. D. I., Muñoz, C. R. A., Perdomo, G. A., Rodríguez, A. D., y Sandoval, R. I. J. 2015. Tratamientos para la remoción de metales pesados comúnmente presentes en aguas residuales industriales. Una revisión. *Revista Ingeniería y Región*. 13(1): 73-90.
- Huisman, J. L., Schouten, G., Schultz, C. 2006. Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry. *Hydrometallurgy*. 83(1-4): 106-113.
- Sthiannopkao, S., Sreesai, S. 2009. Utilization of pulp and paper industrial wastes to remove heavy metals from metal finishing wastewater. *Journal of Environmental Management*. 90(1): 3283-3289.

## ANEXOS

Anexo 1. Tratamientos del experimento de inmovilización de EPT del residuo de mina por la adición de enmiendas seleccionadas.

Tratamiento	Residuo de mina (%)	Enmienda (%)	
1	100	-	-
2	95	EO	5
3	90	EO	10
4	80	EO	20
5	95	EB	5
6	90	EB	10
7	80	EB	20
8	95	EC	5
9	90	EC	10
10	80	EC	20
11	95	VR	5
12	90	VR	10
13	80	VR	20
14	95	C	5
15	90	C	10
16	80	C	20

Anexo 2. Tratamientos del experimento de adsorción entre H85 y soluciones monoelemento.

Tratamiento	Dosis H85 (g)	EPT mg L <sup>-1</sup>
1	1	-
2		45
3	1	90
4		225
5		900
6		9
7		22.5
8	1	45
9		90
10		225
11		45
12	1	90
13		225
14		900
15		45
16	1	90
17		225
18		900
19		45
20	1	90
21		225
22		900