



SEP

SES

TecNM

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

**“EVALUACIÓN DE LA RETENCIÓN DEL COBALTO EN LAS
FASES INORGÁNICAS DE MUESTRAS DE SUELO”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

PRESENTA:

ANADEL Y CUERVO PÉREZ

No. CONTROL: 1828M0219

**DIRECTORA DE TESIS:
DRA. MARÍA DEL CARMEN DÍAZ NAVA**

**CODIRECTOR DE TESIS:
DR. MARCOS JOSÉ SOLACHE RÍOS**

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, ENERO DE 2020



"2020, Año de Leona Vicario, Benemérita Madre de la Patria"

Metepec, Edo. de México., 24/enero/2020
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN
DEPI-3200-120/2020

C. ANADELY CUERVO PÉREZ
CANDIDATO AL GRADO DE MAESTRA EN CIENCIAS
DE LA INGENIERIA AMBIENTAL
P R E S E N T E

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica dependiente de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su trabajo de Tesis titulado "Evaluación de la Retención de Cobalto en las Fases Inorgánicas de Muestras de Suelo", la División de Estudios de Posgrado e Investigación concede autorización para que proceda a la impresión del mismo

Sin más por el momento, quedo de usted.

ATENTAMENTE

"Educación, integridad y ciencia"

DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN



JLGR/IMAB





"2020, Año de Leona Vicario, Benemérita Madre de la Patria"

Metepec, Edo. de México., 22/enero/2020
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN
DEPI-3200-108/2020

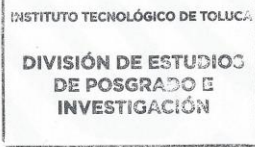
DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
P R E S E N T E

Por este medio comunicamos a usted que la comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada "Evaluación de la Retención de Cobalto en las Fases Inorgánicas de Muestras de Suelo ", que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Maestra en Ciencias en Ingeniería Ambiental presenta el C. Anadely Cuervo Pérez con número de control 1828M0219 para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad para proceder a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE

DRA. MARÍA DEL CARMEN DÍAZ NAVA
DIRECTORA DE TESIS

DR. MARCOS JOSÉ SOLACHE RÍOS
CO-DIRECTOR DE TESIS



DRA. YOLANDA ALVARADO PÉREZ
REVISORA DE TESIS

DR. FRANCISCO JAVIER ILLESCAS
MARTÍNEZ
REVISOR DE TESIS



AGRADECIMIENTOS

Al Tecnológico Nacional de México/ Instituto Tecnológico de Toluca, por haberme permitido formarme profesionalmente y por todas las facilidades brindadas para la realización de este proyecto.

A la Dra. María del Carmen Díaz Nava, gracias por darme la oportunidad de colaborar con usted en este proyecto, por las enseñanzas, tiempo, dedicación, consejos y el apoyo brindado académicamente como en cada uno de los retos que se me presentaron durante la realización de mis estudios.

Al Dr. Marcos José Solache Ríos por sus aportaciones, consejos, tiempo y el apoyo brindado así como las facilidades para la realización de esta investigación.

A mis revisores: Dra. Yolanda Alvarado Pérez y Dr. Francisco Javier Illescas Martínez, por su apoyo, tiempo y aportaciones realizadas en esta investigación.

Al Dr. Jorge Lugo de la Fuente por su apoyo en las actividades de muestreo.

Al CONACYT por el apoyo otorgado, a través de la beca No.890407.

Al COMECYT por la beca de titulación con folio 19BTIIM0138.

DEDICATORIAS

A DIOS

Por haberme acompañado y guiado a lo largo de mi carrera, por ser mi fortaleza en los momentos de debilidad y por permitirme alcanzar una meta más en mi vida.

A MIS PADRES

Urbano y Zenaida por apoyarme en todo momento, por los valores que me han inculcado, por ser un ejemplo de vida a seguir, por su dedicación y esfuerzo y por hacer de mí una buena persona, por la confianza que han depositado en mí, me enorgullece que hoy puedan ver hasta donde he llegado y saber que es gracias a ustedes. Gracias, porque aunque lejos siempre han estado a mi lado. Los quiero mucho.

A MIS HERMANOS

Omar y Lorenzo por sus motivaciones a seguir adelante para alcanzar mis metas, sus consejos e incondicional apoyo, y por ser parte importante de mi vida.

A MIS ABUELOS

Zeferino y María Antonia por el apoyo que me ha dado durante el proceso de mi vida y carrera.

A MI FAMILIA

Por apoyarme en cada momento para culminar una etapa más en mi vida.

A mis amigos, gracias por todo el apoyo, por sus consejos y contar con ustedes en cada momento.

A ti, gracias por el apoyo incondicional que me has brindado, por estar conmigo en los momentos difíciles, motivándome y ayudándome a alcanzar una metas más.

RESUMEN

El estudio de los suelos ha tomado especial importancia en los últimos años debido a la creciente contaminación por diferentes sustancias, entre ellas los metales pesados. A pesar de que algunos de ellos son esenciales, la mayoría pueden ser tóxicos para todas las formas de vida en altas concentraciones. La contaminación de agua y suelo es un problema en todo el mundo, por ello es necesario conocer las propiedades edáficas, relacionadas con el comportamiento y movilidad de los metales. Este trabajo está enfocado principalmente en el estudio de la movilidad de cobalto en la fase inorgánica de muestras de suelo agrícola del estado de México. Se obtuvieron cuatro muestras de suelo: M1 y M2 provenientes de una parcela experimental en San Juan de las Huertas Zinacantepe; la M3 es de una parcela experimental en Cerrillo, Tlachaloya; y la M4 se obtuvo de una parcela de Metepec. Los materiales fueron caracterizados por difracción de rayos X, espectroscopia de absorción infrarroja, área específica por el método BET, así como microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis elemental por espectrometría de rayos X de energía dispersa (EDS), también se determinó el punto de carga cero y algunas propiedades físicoquímicas siguiendo la metodología que marca la NOM-021-RENACT-2000. Posteriormente, se evaluó la remoción de cobalto en soluciones acuosas, las muestras de suelo M3 y M4 presentaron la mayor adsorción. Los resultados de la cinética de adsorción se ajustaron mejor con los modelos matemáticos de pseudo-primer orden y Elovich en las muestras M3 y M4, respectivamente. Las isothermas de adsorción en la muestra M3 no se ajustaron a ningún modelo matemático, en la muestra M4 se ajustó a un modelo lineal.

Los parámetros termodinámicos (ΔH , ΔS y ΔG) se calcularon para la muestra M4 a partir de los datos obtenidos de la isoterma de adsorción a temperaturas de 10, 20 y 30 °C, se determinó que el proceso de adsorción en esta muestra de suelo es exotérmico. Para la muestra M3 no fue posible calcular dichos parámetros termodinámicos debido a que no presentó variación en la capacidad de adsorción del cobalto con respecto a la temperatura.

ABSTRAC

The study of soils has taken special importance in recent years due to the increasing contamination by different substances, including heavy metals. Although some of them are essential, most can be toxic to all life forms in high concentrations. Water and soil pollution is a problem worldwide, so it is necessary to know the edaphic properties, related to the behavior and mobility of metals. This work is mainly focused on the study of cobalt mobility in the inorganic phase of agricultural soil samples in the state of Mexico. Four soil samples were obtained: M1 and M2 from an experimental plot in San Juan de las Huertas Zinacantepe; the M3 is from an experimental plot in Cerrillo, Tlachaloya; and the M4 was obtained from a plot of Metepec. The materials were characterized by X-ray diffraction, infrared absorption spectroscopy, specific area by the BET method, as well as scanning electron microscopy (MEB) and elemental microanalysis by dispersed energy X-ray spectrometry (EDS), zero charge point and some physicochemical properties following the methodology set by NOM-021-RENACT-2000. Subsequently, the removal of cobalt in aqueous solutions was evaluated, the soil samples M3 and M4 had the highest adsorption. The results of adsorption kinetics were better adjusted with the mathematical models of pseudo first order and Elovich in samples M3 and M4, respectively. The adsorption isotherms in sample M3 were not adjusted to any mathematical model, in sample M4 it was fitted to a linear model.

The thermodynamic parameters (ΔH , ΔS and ΔG) were calculated for the sample M4 from the data obtained from the adsorption isotherm at temperatures 10, 20 and 30 ° C, it was determined that the adsorption process in this soil sample is exothermic. For the sample M3 it was not possible to calculate said thermodynamic parameters because I do not show variation in the adsorption capacity of cobalt with respect to temperature.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	15
1. FUNDAMENTOS	17
1.1 Contaminación del suelo por metales pesados.....	17
1.2 Propiedades y características del cobalto.....	17
1.2.1 Propiedades físicas del cobalto.....	19
1.2.2 Propiedades químicas del cobalto.....	19
1.3 Usos del cobalto.....	21
1.4 Toxicidad del cobalto.....	22
1.5 Suelo.....	22
1.5.1 Tipos de suelo.....	24
1.5.2 Composición del suelo.....	25
1.6 Constituyentes minerales.....	27
1.6.1 Minerales primarios.....	28
1.6.2 Minerales secundarios.....	29
1.7 Adsorción.....	30
1.7.1 Cinéticas de adsorción.....	30
1.7.2 Isotermas de adsorción.....	32
1.8 Métodos de caracterización.....	35
1.8.1 Difracción de Rayos X.....	35
1.8.2 Espectroscopia de absorción infrarroja.....	35
1.8.3 Área específica por el método BET.....	36
1.8.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y microanálisis elemental por espectrometría de rayos X de energía dispersa (EDS)....	36
1.8.5 Análisis termogravimétrico (TGA).....	37
2. MÉTODO	38
2.1 Obtención de muestras de suelo.....	39
2.2 Densidad real.....	40
2.3 Medición del pH.....	41
2.4 Conductividad eléctrica.....	41
2.5 Difracción de Rayos X.....	42
2.6 Espectroscopia de absorción infrarroja.....	42
2.7 Área específica por el método BET.....	42

2.8 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y microanálisis elemental por espectrometría de rayos X de energía dispersa (EDS).....	43
2.9 Análisis termogravimétrico (TGA).....	43
2.10 Separación de la fase inorgánica de las muestras de suelo.....	43
2.11 Determinación del punto de carga cero.....	44
2.12 Curva de calibración.....	44
2.13 Prueba de contacto.....	44
2.14 Cinéticas de adsorción del cobalto con las muestras de suelo.....	45
2.15 Isotermas de adsorción del cobalto con muestras de suelo.....	45
2.16 Efecto del pH.....	46
2.17 Capacidad de intercambio catiónico (CIC).....	46
2.18 Determinación de los parámetros termodinámicos de la adsorción del cobalto.....	47
3. RESULTADOS	48
3.1 Muestras de suelo.....	48
3.2 Densidad real.....	52
3.3 Determinación del pH.....	53
3.4 Conductividad eléctrica (CE).....	54
3.5 Difracción de rayos X.....	55
3.6 Espectroscopia de absorción infrarroja.....	64
3.7 Área específica por el método BET.....	69
3.8 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y microanálisis elemental por espectrometría de rayos X de energía dispersa (EDS).....	70
3.9 Análisis termogravimétrico (TGA).....	73
3.10 Determinación del punto de carga cero.....	74
3.11 Curva de calibración.....	76
3.12 Prueba de contacto con soluciones de cobalto.....	78
3.13 Cinética de adsorción del cobalto en muestras de suelo.....	81
3.14 Isoterma de adsorción del cobalto en muestras de suelo.....	85
3.15 Efecto del pH.....	87
3.16 Determinación de los parámetros termodinámicos de adsorción de cobalto en muestras de suelo.....	88
4. CONCLUSIONES	91

5. REFERENCIAS..... 93

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Esquemas de las fases del suelo.....	23
Figura 1.2 Componentes de la fase sólida del suelo.....	23
Figura 1.3 Superficie relativa de los principales grupos de suelo en México (INEGI 2007).....	25
Figura 2.1 Etapas experimentales a desarrollar en este proyecto.....	38
Figura 3.1 M1: Muestra de San Juan de la Huertas, Zinacantepec.....	48
Figura 3.2 M2: Muestra de San Juan de la Huertas, Zinacantepec.....	48
Figura 3.3 M3: Muestra del Cerrillo, Tlachaloya.....	49
Figura 3.4. M4: Muestra de Metepec.....	49
Figura 3.5 Difractograma de la M1 malla a) 100 y b) 200.....	58
Figura 3.6 Difractograma de la M2 malla a) 100 y b) 200.....	59
Figura 3.7 Difractograma de la M3 malla a) 100, b) 200 y c) 12.....	61
Figura 3.8 Difractograma de la M4 malla a) 100, b) 200 y c) 12.....	63
Figura 3.9 Espectro IR-TF de la M1 a) malla 100 y b) malla 200.....	65
Figura 3.10 Espectro IR-TF de la M2 a) malla 100 y b) malla 200.....	66
Figura 3.11 Espectro IR-TF de la M3 a) malla 100 y b) malla 200.....	67
Figura 3.12 Espectro IR-TF de la M4 a) malla 100 y b) malla 200.....	68
Figura 3.13 Micrografía obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de la muestra de suelo M3-100.....	70
Figura 3.14 Micrografía obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de la muestra de suelo M4-100.....	70
Figura 3.15 Termograma de la muestra de suelo M3.....	73
Figura 3.16 Termograma de la muestra de suelo M4.....	74
Figura 3.17 ΔpH contra pH_0 para la muestra M3.....	75
Figura 3.18 ΔpH contra pH_0 para la muestra M4.....	75
Figura 3.19 Curva de calibración de cobalto.....	77
Figura 3.20 Curva de calibración de cobalto de la cinética.....	77
Figura 3.21 Curva de calibración de cobalto de la isoterma.....	78
Figura 3.22 Prueba de contacto de las muestras de suelo.....	80
Figura 3.23 Cinética de adsorción de cobalto en muestras de suelo con una concentración de 5 mg/L.....	83

Figura 3.24 Modelos cinéticos aplicados al proceso de adsorción del cobalto con la muestra de suelo M3.....	83
Figura 3.25 Modelos cinéticos aplicados al proceso de adsorción del cobalto con la muestra de suelo M4.....	84
Figura 3.26 Isotermas de adsorción del cobalto en la muestra M3.....	86
Figura 3.27 Isotherma de adsorción del cobalto en la muestra M4.....	86
Figura 3.28 Ecuación de Van't Hoff linealizada para el cálculo de ΔH y ΔS de adsorción para muestra de suelo M4.....	89

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Propiedades del cobalto.....	20
Tabla 1.2 Principales minerales secundarios y su composición química.	29
Tabla 2.1 Nomenclatura de las muestras de suelo naturales.....	39
Tabla 2.2 Nomenclatura de las muestras de suelo tratadas para la separación de la fase orgánica e inorgánica.....	40
Tabla 3.1 Muestras de suelo M1 y M2 tamizados a malla a) 100 y b) 200	50
Tabla 3.2 muestras de suelo M3 y M4 tamizado a malla a) 100 y b) 200	51
Tabla 3.3 Densidad real del suelo.....	52
Tabla 3.4 Análisis de pH de la muestra de suelo.....	53
Tabla 3.5 Conductividad eléctrica de las muestras de suelo.....	54
Tabla 3.6a Componentes minerales de la muestra M1 y M2.....	56
Tabla 3.6b Componentes minerales de la muestra M3 y M4.....	57
Tabla 3.7 Principales bandas observadas en las cuatro muestras de suelo.....	64
Tabla 3.8 Parámetros texturales de las muestras de suelo.....	69
Tabla 3.9 Análisis elemental por EDS de la muestra M3.....	71
Tabla 3.10 Análisis elemental por EDS de la muestra M4.....	71
Tabla 3.11 Capacidad de intercambio catiónico de las muestras de suelo	72
Tabla 3.12 Valores de pH inicial y en el equilibrio en la determinación del punto de carga cero en la muestra M3 y M4.....	74
Tabla 3.13 Valores para la curva de calibración de cobalto.....	76
Tabla 3.14 Valores para la curva de calibración de cobalto en la cinética	77
Tabla 3.15 Valores para la curva de calibración de cobalto en la isoterma	78
Tabla 3.16 Datos de adsorción de cobalto en diferentes tipos de muestra de suelo.....	79
Tabla 3.17 Adsorción de cobalto a una concentración inicial de 5 mg/L, por los materiales a diferentes tiempos de contacto.....	81
Tabla 3.18 Porcentaje de remoción de cobalto en muestras de suelo a diferentes tiempos.....	82
Tabla 3.19 Parámetros cinéticos determinados para la adsorción del cobalto.....	84
Tabla 3.20 Datos obtenidos de los materiales de adsorción de la M3....	85

Tabla 3.21 Datos obtenidos de los materiales de adsorción de la M4....	85
Tabla 3.22 Efecto del pH en la remoción del cobalto en las muestras M3 y M4.....	87
Tabla 3.23 Isotherma de adsorción del cobalto a 10, 20 y 30 °C en la muestra M3.....	88
Tabla 3.24 Isotherma de adsorción del cobalto a 10, 20 y 30 °C en la muestra M4.....	88
Tabla 3.25 Ecuación de Van't Hoff linealizada, C_e y q_e para determinar ΔH y ΔS de adsorción de cobalto por la muestra de suelo M4.....	89
Tabla 3.26 Parámetros termodinámicos calculados para la muestra de suelo M4.....	90

INTRODUCCIÓN

El suelo representa un vertedero importante para los contaminantes emitidos por fuentes naturales y actividades humanas. La movilidad de los metales pesados en el suelo depende de varios factores y de las características físicoquímicas como el pH, textura, materia orgánica, capacidad de intercambio catiónico, etc. (Fitter et al., 1987). Por consiguiente, los estudios sobre el comportamiento de los contaminantes en relación con el tipo de suelo son de vital importancia para la predicción del destino de los contaminantes y la selección de métodos apropiados para la rehabilitación de los suelos.

El cobalto es un metal de transición, es un elemento importante para los sistemas biológicos ya que actúa como un micronutriente y se requiere de una disponibilidad adecuada de Co para la producción de cultivos, también es esencial para la salud humana y animal (Wendling et al., 2009; Honda, 2010). Por otro lado, las concentraciones elevadas de Co tienen un impacto perjudicial para los cultivos y puede aumentar el riesgo de contaminación del suelo, mantos acuíferos y cuerpos de agua superficial (Khan et al., 2014). Diversos estudios han confirmado efectos tóxicos de Co en los diferentes organismos, en los agroecosistemas y en la salud de las personas (Kim et al., 2006; Padmavathiamma y Li, 2007; Blust, 2011; Gray y Eppinger, 2012; Lotfy y Mostafa, 2014).

El Co puede contaminar el suelo a partir de diversas fuentes naturales como erupciones volcánicas e incendios forestales; sin embargo, el aumento de las concentraciones se relaciona principalmente con la explotación de yacimientos de los minerales, instalaciones de fundición, tráfico en aeropuertos y carreteras, incluso el uso de productos químicos, entre otras actividades humanas (ATSDR, 2004). Los estados de oxidación del Co son 2+, 3+ y (rara vez) 1+. El Co natural se compone de un isótopo estable, ^{59}Co . Este elemento se encuentra en minerales, como la eritrita $[\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot (8\text{H}_2\text{O})]$, glaucodot $[(\text{Co}_{0.50}\text{Fe}_{0.50})\text{AsS}]$ y escuterudita (CoAs_{3-x}) , así como la pirita (FeS_2) (Albense et al., 2015). Comprender el proceso de la absorción y desorción de Co en suelos es esencial para predecir la transferencia de Co desde la fase sólida a la fase líquida. Además, las reacciones de sorción de los metales pesados son los procesos

químicos más importantes que afectan el comportamiento y la biodisponibilidad de los metales en los suelos (Edelsteina et al., 2018).

Por otro lado, uno de los radionúclidos importantes es el cobalto 60 (^{60}Co vida media 5.3 años), producido durante el funcionamiento de reactores nucleares como desechos radiactivos líquidos de bajo nivel. Si dichos desechos radiactivos se depositan en el suelo, los radionúclidos pueden contaminar el agua, o ser adsorbidos por partículas y depositarse en los sedimentos.

El cobalto tiene 26 radioisótopos conocidos, los más importantes son ^{60}Co y ^{57}Co , que son emisores rayos gama (γ). El primer isótopo tiene la vida media más larga entre los radioisótopos de cobalto y se usa ampliamente en trabajos de investigación y para aplicaciones médicas e industriales. Las investigaciones sobre el transporte y el destino del Co en el suelo han ganado mucho menos atención con respecto a algunos otros metales, como Pb, Cu, Cd y Zn.

1. FUNDAMENTOS

1.1 CONTAMINACIÓN DEL SUELO POR METALES PESADOS

El desarrollo de actividades industriales constituye un riesgo de contaminación ambiental, debido a la mala gestión de los residuos o almacenamiento de las materias primas y productos, que pueden ocasionar fugas de diversos componentes y pueden acumularse en el suelo, así como emisiones atmosféricas (Valdés et al., 2015). La contaminación por metales pesados se encuentra entre los impactos más graves que puede experimentar el suelo por su lenta y difícil restauración. Dentro de los metales tenemos al cobalto, que puede transportarse a larga distancia, bioacumularse y transferirse en los seres vivos a través de la cadena alimenticia causando efectos negativos a la salud humana y al medio ambiente (Matsuyama et al., 2017, López et al., 2010). En general, la distribución de metales pesados en los suelos es un fenómeno complejo que se ve influenciada por factores como el potencial redox, el pH, el contenido de materia orgánica, la capacidad de intercambio catiónico, entre otros (Lee et al., 2001, Galán y Romero, 2008, Jordanova et al., 2013).

1.2 PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS DEL COBALTO

El cobalto fue descubierto en la primera mitad del siglo XVIII, está ampliamente distribuido en la naturaleza, siendo detectable en pequeñas cantidades en muchas rocas como por ejemplo en rocas ígneas que son ricas en hierro, suelos y nódulos marinos ricos en manganeso.

A principios del siglo XX el cobalto tuvo aplicaciones industriales, en la cerámica, pinturas, jabones, plásticos etc., las fuentes explotadas de cobalto son principalmente aquellas donde existe como un subproducto de metales más valiosos, particularmente cobre, níquel, zinc, plomo y platino (ATSDR, 2004, Vijayaraghavan et al., 2005).

El cobalto es un oligoelemento en el medio ambiente y la exposición con el ser humano se atribuye principalmente a la respiración de aire y la ingesta de alimentos. Este elemento tiene efectos benéficos y perjudiciales para la salud humana, puede ser tóxico cuando la exposición ocurre en niveles más altos que

los valores recomendados. El cuerpo humano contiene un promedio de 1.1 mg de cobalto, el 85% encuentra en forma de vitamina B12.

La abundancia de cobalto en la corteza terrestre es de 0.003 %. La concentración de cobalto en los suelos está determinada por varios factores, como la cantidad de materia orgánica, el contenido de minerales arcillosos, el estado de oxidación y el pH. Generalmente, las concentraciones de cobalto en la mayoría de los suelos oscilan entre 0.1 y 50 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Estudios realizados en sedimentos provenientes del canal de Bristol (Inglaterra), región que recibe una importante entrada de desechos industriales de la minería del carbón, la fundición y otras industrias, se encontró una concentración de cobalto de 22.8 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ en partículas suspendidas, 16.0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ en sedimentos y 6.4 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ en arenas. De manera similar, los sedimentos del río Ems (Alemania) contenían 40 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de cobalto provenientes de las descargas industriales (Cámara et al., 2016).

En aguas poco profundas, se puede encontrar el metal en los sedimentos y en partículas suspendidas. Varios estudios han encontrado una concentración promedio de cobalto en agua potable de más de 2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, en agua de lluvia más de 0.3 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ en áreas rurales contra 1.7 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ en áreas altamente industriales, debido a que el agua de lluvia solubiliza las especies de cobalto presentes en la atmósfera (Cámara et al., 2016).

1.2.1 PROPIEDADES FÍSICAS DEL COBALTO

El cobalto es un metal denso y de dureza elevada. Su aspecto superficial es similar al del níquel o acero, con lustre metálico y color gris acerado o plateado. Sus puntos de fusión y ebullición son, 1493 y 5500 °C respectivamente; es un metal ferromagnético.

A temperatura inferior a 300 °C se forma una sola capa superficial de óxido de cobalto III (Co_2O_3), entre 300 y 900 °C se forma dos capas de oxidación superpuestas, una superficial de óxido cobaltoso (Co_3O_4) y otra más profunda de óxido de cobalto (CoO), a temperatura superior a 900 °C las dos capas citadas conservan características texturales, pero cambian de composición ambas a óxido de cobalto (CoO) (Rubio, 2003).

1.2.2 PROPIEDADES QUÍMICAS DEL COBALTO

El cobalto es un elemento de transición, se encuentra en el grupo VIII B, con número atómico 27 y peso atómico de 58.94. Su número de coordinación habitual es 6, aunque admite otros valores. Presenta estados de oxidación 2+ y 3+, aunque también 4+ y 1+ (este último sólo cuando forman complejos nitroxilo o carbonilo). El radio iónico es similar al del Mg^{2+} , Mn^{4+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} lo que favorece que remplace a estos cationes en las estructuras minerales. En la Tabla 1.1 se presentan las propiedades del cobalto.

Tabla 1.1 Propiedades del cobalto

Símbolo químico	Co
Número atómico	27
Aspecto	Metálico con tono gris
Densidad	8.9 g/mL
Peso atómico (g/mol)	58.93332
Radio iónico ⁺⁺ (Å)	0.82
Radio iónico ⁺⁺⁺ (Å)	0.65
Radio atómico (Å)	1.25
Radio covalente (Å)	1.157
Configuración electrónica	[Ar]3d ⁷ 4s ²
Estados de oxidación	3+,2+,1+
Estructura cristalina	Hexagonal
Estado	Sólido
Electronegatividad	1.88

Químicamente puede considerarse un elemento inerte por su gran estabilidad frente al agua o el aire temperatura ambiente. El polvo de metal de cobalto es estable en ácidos sulfúrico, clorhídrico o nítrico diluidos, y sólo débilmente atacable por los hidróxidos de amonio o sodio. Es reactivo frente a los halógenos dando haluros de cobalto, y frente al óxido de carbono formando carburo de cobalto (Co₂C) a temperatura superior a 22 °C. El metal de cobalto tiene baja actividad química ante el nitrógeno, aunque es posible obtener nitruros de cobalto en presencia de amonio a temperaturas elevadas.

En los minerales petrográficos el cobalto se presenta mayoritariamente como isótopo natural de peso atómico 59 y sólo en pequeña proporción como isótopo de peso atómico 57. Los diversos radioisótopos artificiales de cobalto, cuyos pesos atómicos varían entre 50 y 70, se obtienen por irradiación del metal de cobalto en reactores nucleares.

El radioisótopo artificial de cobalto 60 tienen diversas aplicaciones en los campos de la medicina nuclear y el equipamiento industrial, es un isótopo emisor de radiaciones gamma y una vida media de 5.3 años. Se emplea en el sector agropecuario, en especial en tratamientos para la conservación de productos alimentarios que se disponen dentro de cámaras de ionización o bien en el propio lugar de almacenaje, en el campo de acción de la fuente radiactiva cuya función es la eliminación de bacterias, hongos, mohos, parásitos, insectos, etc., sin alterar los productos irradiados (Rubio, 2003).

1.3 USOS DEL COBALTO

Las sales de cobalto son utilizadas en la fabricación de pinturas, esmaltes, barnices, pigmentos inorgánicos o tintas, y en menor proporción los óxidos; la función básica del cobalto en tales productos es acelerar el secado y el endurecimiento (Rubio, 2003). La mayor parte del Co producido hoy en día se utiliza en la producción de aleaciones que tienen estabilidad a altas temperaturas y también son resistentes a la corrosión y al desgaste. El óxido de cobalto y litio se usa ampliamente en los electrodos de baterías de iones de litio, y las baterías de hidruro de Ni y Cd.

El cobalto 60 es una fuente importante de radiación gamma, ya que se produce al exponer Co estable a neutrones térmicos en un reactor nuclear. Sus usos industriales incluyen la esterilización de alimentos y materiales médicos, radiografía industrial y el isótopo también se usa en radioterapia para tratar el cáncer. El cobalto 57 se usa más en las pruebas médicas como radiomarcador de cobalamina y en la prueba de Schilling para determinar si un paciente tiene anemia perniciosa. El cobalto 57 también se usa como fuente en la espectroscopia Mossbauer y como fuente de radiación en la espectroscopia de fluorescencia de rayos X (Blust, 2011).

También es un nutriente esencial para plantas, animales y humanos. Las plantas fijadoras de nitrógeno atmosférico necesitan el Co para realizar sus funciones, y además, el cuerpo humano contiene un promedio de 1.1 mg de cobalto, el 85% en forma de vitamina B12 (cobalamina) (Vanselow, 1966; Larios, 2014).

1.4 TOXICIDAD DEL COBALTO

La exposición a niveles altos de cobalto en los humanos a través de la inhalación causa varias enfermedades como neumonía, fibrosis nodular, asma, concentración elevada de hemoglobina, cáncer de pulmón, presión alta, vómitos, diarrea, efectos cardiacos, así como daños en el hígado y corazón, principalmente en los trabajadores metalúrgicos (Blust, 2011).

Estudios han demostrado que cantidades traza de metales son acumulados en órganos de animales marinos, uno de los metales de importancia es el cobalto el cual se acumula en los músculos de los peces, esto se debe al contacto con desechos industriales; sin embargo, si esta contaminación continua en el futuro, la sobrevivencia de la fauna marina puede afectarse, y la toxicidad en alimentos provenientes del mar, podría causar problemas severos con respecto a la bioacumulación de Co en el organismo del hombre (Toro, 2013). La toxicidad aguda y crónica del Co en los peces de agua dulce tiene efectos nocivos en el metabolismo, la hematología, la hipoxia, el estrés y la mortalidad.

1.5 SUELO

El suelo es un cuerpo natural y dinámico ya que constituye uno de los recursos más importantes debido a la multitud de funciones entre las que destaca la producción de alimentos y, en general, como sostén de la vida, está constituido por una mezcla variable de partículas minerales, materia orgánica, aire y una disolución acuosa. La formación del suelo inicia a partir de un material parental, que se va alterando física y químicamente bajo condiciones climáticas, bióticas y geomorfológicas que actúan a lo largo de un determinado tiempo, formando una cubierta en la que la flora y la fauna microbiana transforman el material mineral en alimento para las plantas (Sánchez, 2003; Jiménez, 2017).

El suelo está constituido por tres fases que corresponden a los estados físicos de la materia: sólida, líquida, gaseosa. La fase sólida contiene aproximadamente un 45% de materia mineral, un 5% de materia orgánica, 25% de agua y el 25% de aire Figura 1.1 (Jordan, 2006; Navarro, 2003).

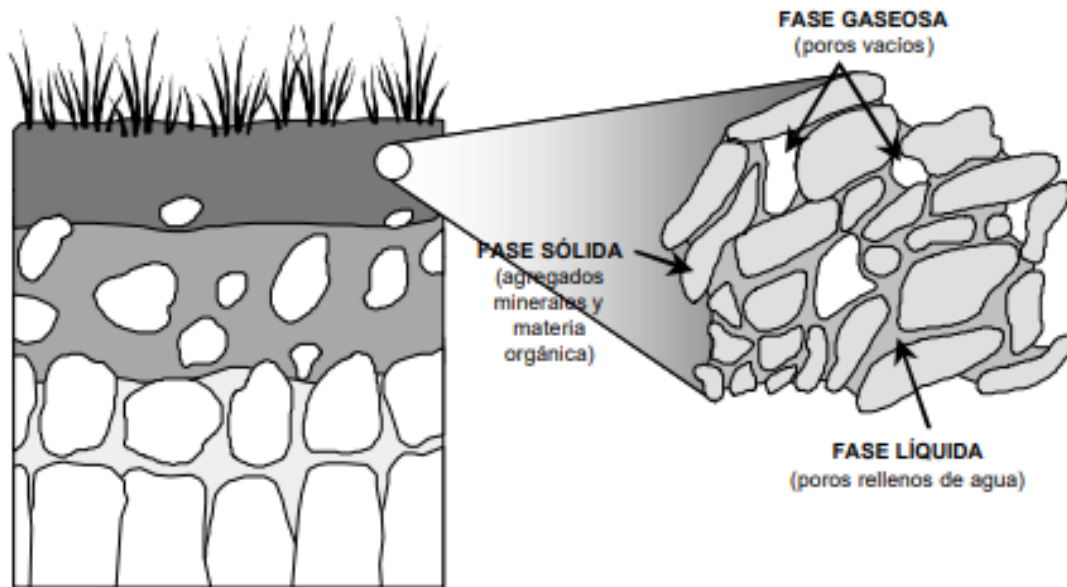


Figura 1.1 Esquemas de las fases del suelo (Jordán, 2006).

La fase sólida puede dividirse en orgánica e inorgánica como se muestra en la Figura 1.2 (Bautista, 1999).

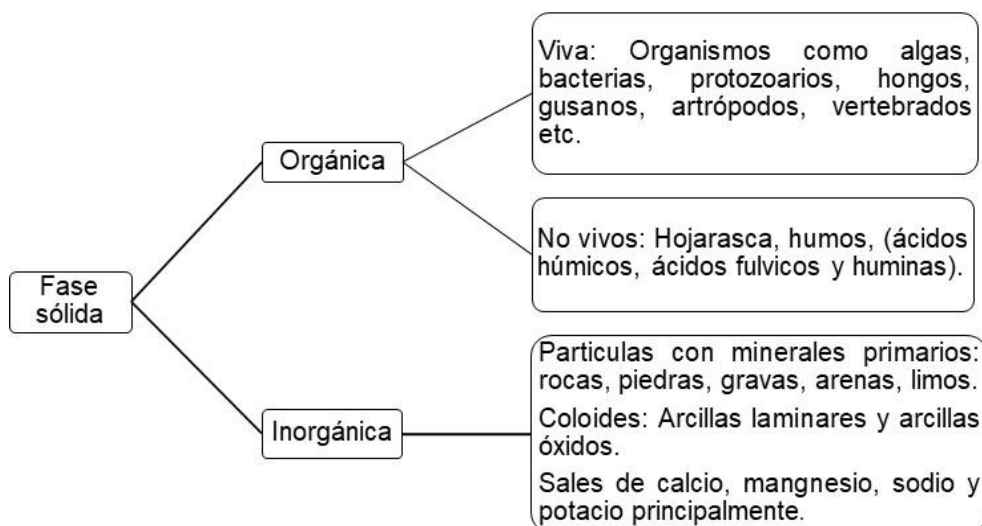


Figura 1.2 Componentes de la fase sólida del suelo.

El suelo es considerado un recurso natural no renovable debido a la difícil y larga recuperación, tarda desde miles a cientos de miles de años en formarse.

De acuerdo con Dorronsoro (2007), este recurso provee importantes funciones ambientales y se utiliza para fines muy diversos como la agricultura, ganadería, extracción de minerales y de materiales para la construcción, eliminación de residuos, entre otros.

1.5.1 TIPOS DE SUELO

Dada la gran variedad de suelos que se presentan en la naturaleza se han desarrollado métodos de clasificación de los mismos. En México debido a las condiciones fisiográficas, así como su compleja historia geológica, han permitido el desarrollo de una gran variedad de tipos de suelo en el territorio. De acuerdo con el INEGI (2007), en México existen 26 de los 32 grupos de suelo reconocidos por el Sistema Internacional Base Referencial Mundial del Recurso de Suelo (IUSS, 2007).

Los tipos de suelo que más predomina son los Leptosoles (28.3% del territorio) son suelo muy delgados, pedregosos y pocos desarrollados que pueden contener una gran cantidad de material calcáreo, su potencial agrícola está limitado por su poca profundidad y alta pedregosidad, lo que los hace difíciles de trabajar. Los Regosoles (13.7%) son suelos muy jóvenes que se desarrollan sobre material no consolidado de colores claros y pobres en materia orgánica, los Phaeozems (11.7%) también se forman sobre material no consolidado, son oscuros y ricos en materia orgánica, por lo que son muy utilizados para la agricultura, los Calcisoles (10.4%) son suelos propios de las zonas áridas y semiáridas, se desarrollan preferentemente los matorrales xerófilos con arbustos y pastos efímeros; en la que son poco aptos para la agricultura, los Luvisoles (9%) suelen desarrollarse en climas templados y fríos o cálidos con estabilidad de lluvia y sequía, se encuentran dentro de los suelos más fértiles, por lo que su uso agrícola es muy elevado, los Vertisoles (8.6%) son suelos de climas semiáridos a subhúmedos, con marcada estabilidad de sequía y lluvias, se caracterizan por su alto contenido de arcillas que se expanden con la humedad y se contraen con la sequía, lo que puede ocasionar grietas, esta propiedad hace que aunque son muy fértiles, también sean difíciles de trabajar debido a su dureza durante el estiaje y a que son muy pegajosos en las lluvias.

En la Figura 1.3 se observa la clasificación de los suelos en México con los porcentajes correspondientes.

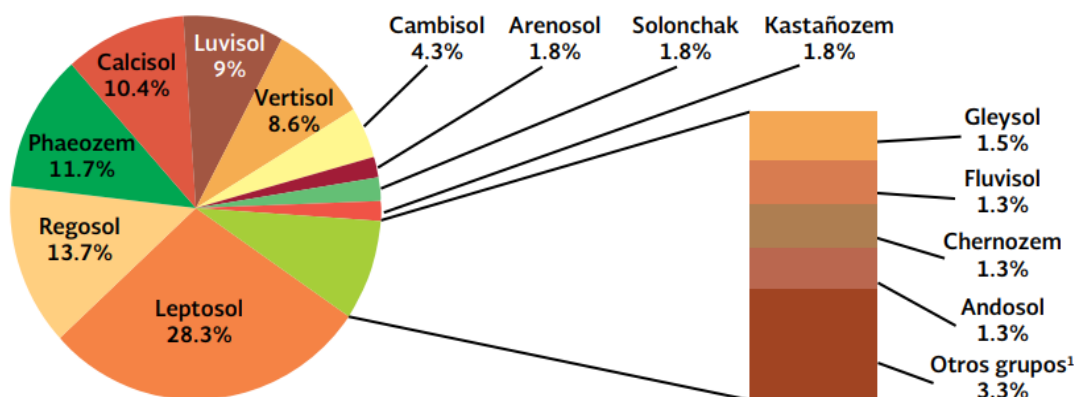


Figura 1.3 Superficie relativa de los principales grupos de suelo en México (INEGI, 2007).

1.5.2 COMPOSICIÓN DEL SUELO

Componentes orgánicos

La materia orgánica del suelo comprende una mezcla heterogénea de los restos de organismos caídos sobre su superficie, principalmente hojas y residuos de plantas. Este material recién incorporado es el que se conoce como materia orgánica fresca y su cantidad varía con el uso o vegetación que cubre al suelo.

Una fracción pequeña de materia orgánica del suelo está constituida por carbohidratos, aminoácidos, resinas, grasas, aceites, lignina, proteínas entre otros y en su mayor parte están formadas por sustancias húmicas. Estos constituyentes son fuente de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, hierro y fósforo; los cuales pueden ser aprovechados por las plantas y microorganismos. Las sustancias húmicas se dividen en grupos de acuerdo a su solubilidad en soluciones ácidas y básicas: ácidos húmicos, ácidos fúlvicos y huminas.

La mineralización lenta de los compuestos más resistentes, constituye lo que se llama humus, que son sustancias orgánicas variadas, de color pardo y negrozco que resulta de la descomposición de materias de origen exclusivamente vegetal, tiende a recubrir las partículas minerales del suelo uniéndose especialmente a la arcilla.

La importancia del humus en el suelo es que ayuda a la retención de la humedad, afloja los suelos compactados, mejora el drenaje y la aireación, estimula el aumento y el crecimiento de los organismos, ayuda a que los nutrientes estén disponibles para las plantas y disminuye la erosión (Sales, 2006; Julca et al., 2006).

Componentes inorgánicos

Los componentes inorgánicos del suelo están constituidos principalmente por minerales primarios y secundarios, estos últimos corresponden al material fino del suelo, los minerales de arcilla, que son los llamados silicatos de capas de constitución variable. Consisten en partículas de roca que se han formado por desgaste bajo las acciones de los agentes atmosféricos, constituyen la porción principal de la parte sólida de la gran mayoría de los suelos. Su aporte varía desde un 99.5% en la superficie de los suelos en regiones muy secas a menos de un 10% en los suelos llamados orgánicos derivados de pantanos. Representa la parte más estable del suelo, aunque por efecto de la desintegración de las rocas por procesos físicos, químicos y biológicos, experimenta cambios lentos. Algunos componentes de la fracción inorgánica comprenden a sulfatos y carbonatos, los que se encuentran en exceso en suelos bajo condiciones áridas.

Aproximadamente dos tercios de la mitad del volumen del suelo se compone de materia sólida. De este material, más del 90% representa compuestos inorgánicos, excepto los histosoles (suelos de turba y estiércol), en donde el material orgánico representa más del 50% de la materia sólida. Las fases sólidas inorgánicas en los suelos a menudo no tienen una estequiometría simple debido a los procesos de intemperización. Se han identificado varias fases sólidas de composición relativamente uniforme (minerales) en los suelos de todo el mundo, algunos de los minerales más comunes del suelo son el cuarzo, feldespato, caolinita, esmectita, illita, goetita, hematita, calcita, yeso, y los elementos más abundantes en los suelos son el oxígeno y el silicio, estos dos se combinan químicamente para formar los silicatos (Sposito, 2008). La roca está formada por minerales entre los que destacan los silicatos desde el cuarzo hasta las arcillas y la calcita.

Los componentes inorgánicos de la fase sólida se dividen en minerales que están definidos según su tamaño, principalmente en arena y arcilla. Dentro de la arena se definen diversos tipos como arena gruesa constituida por fragmentos de la roca madre y fina. La característica principal de este tipo de textura es su gran porosidad, debido a la filtración de las aguas de lluvia o riego hasta la capa freática y la poca fertilidad impidiendo que las raíces de las plantas puedan asimilar los nutrientes disueltos.

La arcilla constituye el componente más importante de la fracción mineral del suelo, productos finales de la meteorización, los minerales que la componen son los aluminosilicatos que están constituidos básicamente por Si, Al y O, además de otros elementos, como Na, K, Ca, Mg, Fe, etc. (Jordán, 2006).

1.6 CONSTITUYENTES MINERALES

Los minerales son sólidos formados inorgánicamente con base en elementos específicos. La proporción inorgánica varía en dimensión y en composición. Una determinada roca suele contener varios minerales diferentes. Aproximadamente el 98% de la corteza terrestre está constituida por ocho elementos, de los cuales los minerales más abundantes reciben el nombre de silicatos o aluminosilicatos a causa del predominio de oxígeno, silicio y aluminio en su composición, otro grupo importante es el de los óxidos, denominado por los óxidos de hierro, aluminio y silicio. La mayor abundancia de óxidos se encuentra en los materiales muy meteorizados de las regiones tropicales.

Por otra parte, muchos de los elementos importantes en el crecimiento de las plantas y animales existen en cantidades muy pequeñas. La mayoría de los elementos de la corteza terrestre existen en combinación con uno o más de otros elementos para formar compuestos llamados minerales. La materia mineral, recibe el nombre de material de origen o parental del suelo porque es el principal ingrediente a partir del cual se forman la mayoría de los suelos.

La naturaleza del suelo depende de la roca madre; las más importantes según su origen son las rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas. Las rocas ígneas son las que se forman por el enfriamiento y solidificación de las masas de lava o magma fundidas, al enfriarse rápidamente o lentamente produce rocas de grano fino o grueso. Los suelos formados a partir de este tipo de rocas, por lo general, son de reacción ácida, debido a la pérdida de los elementos básicos que componen la roca madre como son los carbonatos, sulfatos, cloruros, los óxidos de hierro y aluminio en particular. La mayoría de las rocas sedimentarias resultan de la sedimentación de los materiales depositados por el viento, el agua, el hielo o la gravedad. El agente sedimentante, cuando se trata de rocas de grano grueso como areniscas y conglomerados, es un precipitado químico de compuestos de hierro, aluminio o silicio, de carbonato cálcico, o de la combinación de algunos de estos materiales. De acuerdo a su origen, los minerales se pueden clasificar en primarios y secundarios (Cepeda, 2012; Arias, 2007).

1.6.1 MINERALES PRIMARIOS

Los minerales primarios se forman a temperaturas y/o presiones más altas a las que normalmente se encuentran en la superficie de la tierra y son constituyentes principales de las rocas ígneas y/o metamórficas; por lo tanto, se encuentran en los suelos como herencia de los materiales parentales. Más del 90% de los minerales que integran las rocas son los silicatos; es decir, compuestos de silicio y oxígeno y uno o más metales. Su composición depende de la roca madre y básicamente contiene: silicatos de diversos tipos, por ejemplo, cuarzo y feldespatos, óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio (Casanova, 2005; Volke et al., 2005).

1.6.2 MINERALES SECUNDARIOS

Los minerales secundarios se forman bajo las condiciones de temperatura y presión que generalmente se encuentran en la superficie de la tierra y a través de la meteorización de minerales ya existentes. El resultado de este proceso no sólo determina la formación de los minerales secundarios, sino que son de suma importancia debido a su superficie de reacción, ya que sirven como depósitos de agua, nutrientes y materia orgánica o ser adsorbidos en la superficie de las arcillas y servir como fuente de nutrimentos para las plantas.

Estos elementos pueden recombinarse para formar otros minerales secundarios, en la Tabla 1.2 se observan los minerales secundarios más importantes y su composición química (Casanova, 2005; Volke et al., 2005).

Tabla 1.2 Principales minerales secundarios y su composición química

Mineral	Composición química
Arcillas	
Caolinita	$Al_2(OH)_4(Si_2O_2)$
Montmorillonita	$(Al_{2-n}Mg_n)(Si_4O_{10})(OH)_2(Ca_6(H_2O))_{n/2}$
Illita	$K(OH)_2Al_2(Si_3AlO_{10})$
Óxidos de hierro	
Hematita	Fe_2O_3
Goethita	$FeO(OH)$
Óxidos de aluminio	
Gibbsita	$Al(OH)_3$
Carbonatos	
Calcita	$CaCO_3$
Magnesita	$MgCO_3$
Dolomita	$CaMg(CO_3)_2$
Siderita	$FeCO_3$
Sulfatos y sulfuros	
Yeso	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Pirita	FeS_2
Fosfatos	
Apatita	$Ca_5(F, Cl, OH)(PO_4)_3$

1.7 ADSORCIÓN

El proceso de adsorción ha sido ampliamente usado en tratamientos de recuperación y purificación de efluentes y en el control de contaminantes en aguas residuales. La adsorción es un fenómeno que involucra la acumulación de sustancias en una superficie o interfase donde al compuesto que se adsorbe se le llama adsorbato. El proceso puede ocurrir en una interfase que separa a dos fases, tales como líquido-líquido, gas-sólido, o líquido-sólido (Weber, 2003).

Dependiendo del tipo de interacción entre el adsorbato y la superficie del adsorbente, la adsorción se clasifica como física o química. La adsorción física o fisisorción involucra fuerzas intermoleculares débiles tipo Van Der Waals, es un fenómeno reversible en donde las moléculas no se adsorben sobre un sitio específico y se pueden mover libremente en la interfase, esta adsorción ocurre a bajas temperaturas (Leyva-Ramos, 2007). La adsorción química o quimisorción se debe a una interacción química entre los complejos superficiales específicos entre el adsorbente y el adsorbato. Dado que la interacción de las especies quimisorbidas en una superficie sólida presenta mayor fuerza de enlace, esta es más difícil de eliminar y, por esta razón, el adsorbato no se puede recuperar fácilmente (Gupta et al., 2009).

1.7.1 CINÉTICAS DE ADSORCIÓN

La cinética de adsorción es la velocidad de sorción de un contaminante sobre una superficie activa (sorbente), tiene la misma forma que cualquier proceso químico o cinética de reacción. Permite determinar el tiempo de equilibrio entre las fases (sólida y líquida) y saber si el proceso de sorción es rápido o lento (Gutiérrez-Segura, 2011).

Existen varios tipos de modelos cinéticos para interpretar los mecanismos involucrados en los procesos de sorción; algunos son: el modelo cinético de pseudo primer-orden (Lagergren), el modelo cinético de segundo orden (Elovich) y el modelo cinético de pseudo-segundo orden (Ho-Mckay) (Ortega, 2018).

Modelo cinético de pseudo-primer orden (Lagergren)

Si el proceso de adsorción sigue una cinética de primer orden, las constantes de sorción de este modelo se obtienen por medio de la ecuación 1.1 conocida como ecuación de Lagergren, la cual se basa principalmente en la capacidad de adsorción del adsorbente y es comúnmente utilizado para adsorbentes homogéneos (Pinedo-Hernández et al., 2012).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_L t}) \quad \text{Ec. 1.1}$$

Donde:

q_e = cantidad de soluto removido en el equilibrio por la cantidad de material adsorbente (mg/g)

q_t = cantidad de soluto removido en el tiempo t por cantidad de material adsorbente (mg/g)

k_L = constante de velocidad en el equilibrio de una adsorción de primer orden (h^{-1})

t = tiempo (h)

Modelo cinético de segundo orden (Elovich)

El modelo cinético de Elovich comúnmente ha sido utilizado en cinéticas de quimisorción de gases sobre sólidos y también en sistemas de tipo líquido-sólido con materiales altamente heterogéneos, (Álvaro-Ruíz, 2011). La ecuación esta expresada de la siguiente forma:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + (\alpha\beta t)) \quad \text{Ec.1.2}$$

Donde:

q_t = es la cantidad de soluto removido en el tiempo t (mg/g)

α = es la velocidad de adsorción (mg/(g*min))

β = es la constante de desorción (mg/g)

t = tiempo

Modelo de pseudo-segundo orden (Ho-McKay)

Este modelo se basa en la capacidad de sorción al equilibrio cuyo mecanismo de remoción es la quimisorción como paso dominante en el sistema, implicando fuerzas de valencia entre adsorbato y adsorbente. Asume que la capacidad de adsorción es proporcional al número de sitios activos ocupados en el adsorbente (Pérez-Jiménez, 2017). La ecuación está expresada por:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + (k_2 q_e t)} \quad \text{Ec. 1.3}$$

Donde:

q_e = cantidad de soluto removido en el equilibrio (mg/g)

q_t = cantidad de soluto removido en un tiempo t (mg/g)

k_2 = constante de velocidad en el equilibrio de una adsorción de pseudo-segundo orden (g/mg·h).

1.7.2 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

La isoterma de adsorción establece la relación entre la cantidad adsorbida y la concentración o presión de equilibrio, la cual es una característica intrínseca de un sistema de adsorción adsorbente-adsorbato, siendo los sistemas más comunes sólido-gas y sólido-líquido (Hernández, 2016). Esta relación depende considerablemente de la temperatura del sistema, por ello se obtiene a temperatura constante. Los modelos de isotermas más conocidos son: isoterma lineal, Freundlich, Langmuir, Langmuir-Freundlich, que a continuación se describen:

Isoterma de Langmuir

Este modelo considera que la máxima capacidad de adsorción corresponde a la monocapa saturada por las moléculas sorbato en la superficie de sorbente (Hernández-Hernández 2016). También se considera que la energía de adsorción de cada molécula es la misma independientemente de la superficie o del material, la adsorción toma lugar sólo en algunos sitios y no hay interacciones entre las moléculas (Salinas-Hernández, 2011). La cual esta descrito por la ecuación:

$$q_e = \frac{q_{e\max} K_L C_e}{1 + (K_L C_e)} \quad \text{Ec.1.4}$$

Donde:

C_e = concentración al equilibrio (mg/L)

q_e = cantidad de soluto adsorbido (mg/g)

K_L = constante relacionada con la energía o la entalpía de adsorción

Q_{\max} = cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso del adsorbente (mg/g)

Isoterma de Freundlich

La ecuación de Freundlich es una expresión empírica que implica la heterogeneidad de la superficie y la distribución exponencial de los sitios de adsorción y sus energías (Cortés, 2007, Reyes-Flores, 2015). Este modelo supone que la superficie del adsorbente es heterogénea y que las posiciones de adsorción tienen distintas afinidades, en primer lugar se ocupan las posiciones con mayor afinidad y posteriormente se van ocupando el resto, por lo que se lleva a cabo la formación de múltiples capas (Salinas-Hernández, 2011) y se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad \text{Ec.1.5}$$

Donde:

q_e = cantidad de adsorbato por unidad de peso adsorbente (mg/g)

k_f = constante de equilibrio que indica la capacidad de adsorción

n = constante de adsorción, el recíproco indica la intensidad de adsorción

C_e = concentración del adsorbato en solución al equilibrio (mg/L)

Modelo de Langmuir – Freundlich

El modelo de isoterma Langmuir-Freundlich ha sido usado en diversas investigaciones, describe una sorción muy fuerte sobre superficies heterogéneas. A bajas concentraciones del sorbato se reduce la isoterma de Freundlich, mientras que a altas concentraciones de sorbato predice una capacidad de sorción en monocapa característica de la isoterma de Langmuir (Salinas-Hernández et al., 2012, Contreras, 2014). La ecuación que representa el modelo es la siguiente:

$$q_e = \frac{kC_e^{1/n}}{1+(aC_e^{1/n})} \quad \text{Ec. 1.6}$$

Donde:

q_e = cantidad de soluto removido por unidad de peso de adsorbente (mg/g)

C_e = concentración al equilibrio (mg/L)

K = constante relativa a la afinidad

a = constante empírica adimensional

n = constante de adsorción, el recíproco indica la intensidad de adsorción

1.8 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

1.8.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X es un método no destructivo para el análisis de una amplia gama de materiales, como por ejemplo metales, minerales, polímeros, cerámicas, plásticos etc. La aplicación fundamental de la Difracción de Rayos X es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina (Cerquera et al., 2017).

1.8.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN INFRARROJA

Es una técnica instrumental que permite conocer los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto. La región en el infrarrojo del espectro electromagnético se encuentra entre $12800-10\text{ cm}^{-1}$. Se divide en tres zonas IR cercano $12800-400\text{ cm}^{-1}$; IR medio $4000-400\text{ cm}^{-1}$ e IR lejano $400-10\text{ cm}^{-1}$. Siendo el IR medio donde se realizan la mayoría de las aplicaciones analíticas.

El espectro infrarrojo presenta una serie de bandas o picos a determinadas frecuencias de radiación, las cuales se producen por transiciones energéticas que se producen en las moléculas, estos espectros son característicos para cada compuesto y nos proporciona información para identificar los grupos funcionales presentes en el material (Nieto, 2015). Las moléculas poseen movimiento vibracional continuo. En términos generales las vibraciones pueden ser de dos tipos: vibraciones de estiramiento son aquellas en las que los átomos de un enlace oscilan alargando y acortando la distancia del mismo sin modificar el eje ni el ángulo de enlace y vibraciones de flexión son aquellos que alteran continuamente el ángulo de enlace (Ortega, 2018).

1.8.3 ÁREA ESPECÍFICA POR EL MÉTODO BET

El modelo más utilizado para determinar el área específica de un material es el método BET, desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (Ortega, 2018). Determina el área superficial específica, forma y distribución de tamaño de los poros de un sólido, debido a que el N₂ es un gas inerte (no va interactuar químicamente con el material a caracterizar) y sus propiedades físicoquímicas se encuentran determinadas con un elevado nivel de precisión; las isotermas de adsorción dependen de la relación entre el volumen adsorbido de las moléculas y la presión parcial ejercida a la temperatura del nitrógeno líquido (Chungata, 2017).

1.8.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) Y MICROANÁLISIS ELEMENTAL POR ESPECTROMETRÍA DE RAYOS X DE ENERGÍA DISPERSA (EDS)

Es una de las técnicas empleadas, cuyo funcionamiento está basado en principios básicos de la óptica; es decir, el sistema de formación de una imagen en microscopía electrónica de barrido está basado en el sistema óptico de reflexión. En el microscopio electrónico de barrido, en lugar de usar haces de luz, se emplean haces de electrones, los cuales son tratadas por lentes condensadoras y de objetivo.

La imagen de la superficie de la muestra se forma en un monitor, al utilizar la señal procedente del detector de electrones secundarios (retrodispersados) para modular la intensidad del haz de electrones del monitor. Esta técnica nos proporciona información sobre la estructura del material a estudiar, en otras palabras, la distribución y los espacios entre los átomos, los tamaños y forma que tienen las partículas que constituyen al material sólido. Este método también nos puede brindar información sobre la textura superficial del material, que está muy relacionado con el tamaño y la forma (Medina, 2014).

1.8.5 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

El análisis termogravimétrico registra la variación de la masa del material en estudio conforme se varía la temperatura. Como resultado del análisis termogravimétrico se obtiene los datos de cambio de masa con respecto a la temperatura, y el termograma representa gráficamente las variaciones porcentuales de la masa (Salazar et al., 2016).

2. MÉTODO

En la Figura 2.1 se presentan las etapas experimentales consideradas en la presente investigación.

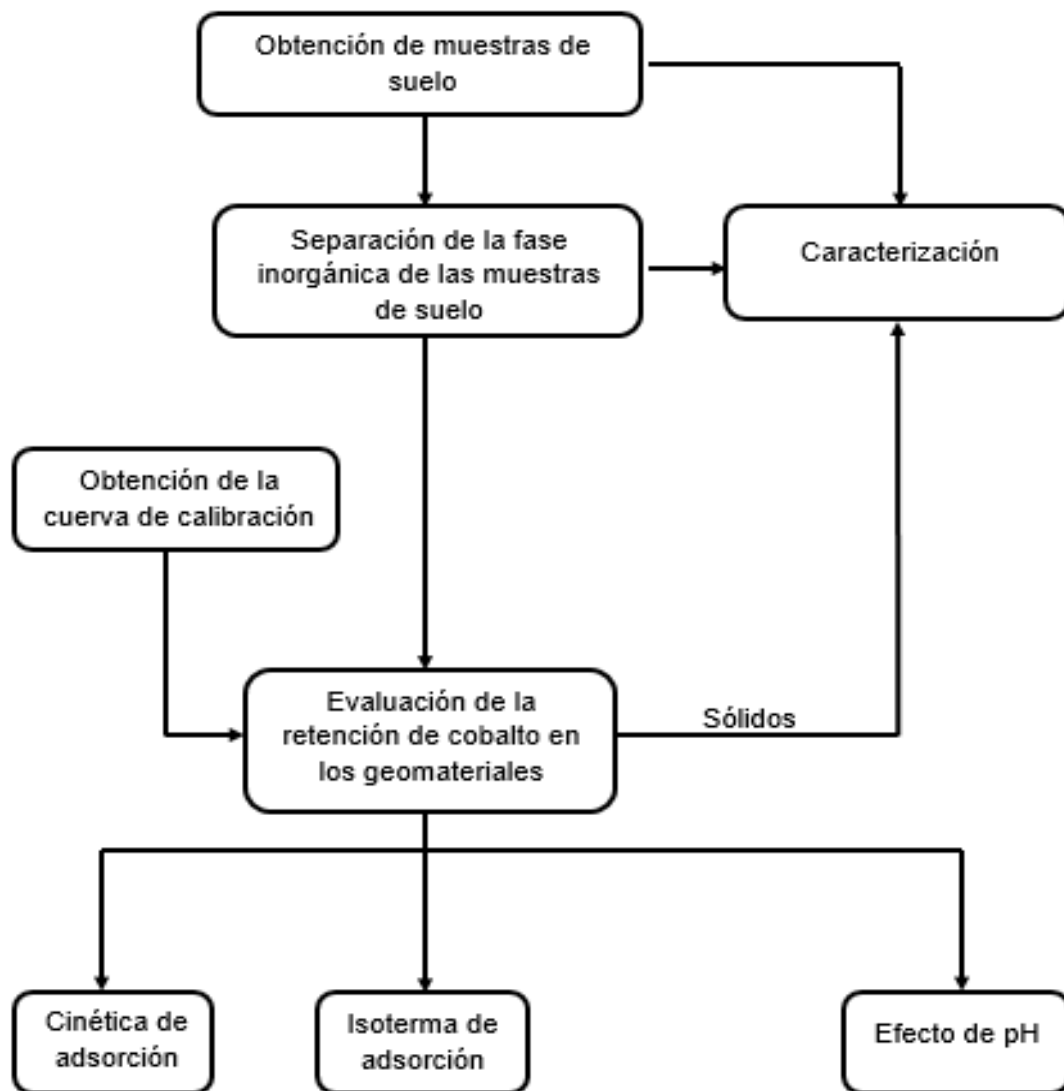


Figura 2.1 Etapas experimentales desarrolladas en este proyecto.

2.1 OBTENCIÓN DE MUESTRAS DE SUELO

Se obtuvieron cuatro muestras de suelo de uso agrícola, dos provenientes de una parcela experimental tomadas por Juárez (2018), el tipo de suelo está clasificada como Andosol, la tercera muestra de suelo clasificada como Vertisoles, y la cuarta muestra clasificada como suelo Phaeozems provenientes de Tlalachaloya y Metepec respectivamente. En la Tabla 2.1 se muestra la nomenclatura con la que se identificaron las muestras de suelo, el muestreo se realizó a una profundidad de 30 cm. Posteriormente se tamizaron a mallas de 12, 20, 30, 60, 100, 200 y se almacenaron para su posterior uso.

Tabla 2.1 Nomenclatura de las muestras de suelo naturales

Muestra	Sitio	Ubicación (Coordenadas)
M1-100	Muestra 1 de San Juan de la Huertas, Zinacantepec, Estado de México, suelo natural, malla 100.	19°13'33" N 99°45'44" O
M1-200	Muestra 1 de San Juan de la Huertas, Zinacantepec, Estado de México, suelo natural, malla 200	
M1-12	Muestra 1 de San Juan de la Huertas, Zinacantepec, Estado de México, suelo natural, malla 12	
M2-100	Muestra 2 de San Juan de la Huertas, Zinacantepec, Estado de México, suelo natural, malla 100	19°13'33" N 99°45'44" O
M2-200	Muestra 2 de San Juan de la Huertas, Zinacantepec, Estado de México, suelo natural, malla 200	
M2-12	Muestra 2 de San Juan de la Huertas, Zinacantepec, Estado de México, suelo natural, malla 12	
M3-100	Muestra 3 de Cerrillo, Tlachaloya, Estado de México, suelo natural, malla 100.	19°24'37" N 99°41'24" O
M3-200	Muestra 3 de Cerrillo, Tlachaloya, Estado de México, suelo natural, malla 200	
M3-12	Muestra 3 de Cerrillo, Tlachaloya, Estado de México, suelo natural, malla 12	
M4-100	Muestra 4 de Metepec, Estado de México, suelo natural, malla 100	19°14'29" N 99°34'21" O
M4-200	Muestra 4 de Metepec, Estado de México, suelo natural, malla 200	
M4-12	Muestra 4 de Metepec, Estado de México, suelo natural, malla 12	

Tabla 2.2 Nomenclatura de las muestras de suelo tratadas para la separación de la fase orgánica e inorgánica

M1T-100	Muestra 1 de San Juan de las Huertas Zinacantepec, Estado de México, suelo sin materia orgánica, malla 100.	19°24'37" N
M1T-200	Muestra 1 de San Juan de las Huertas Zinacantepec, Estado de México, suelo sin materia orgánica, malla 200	99°41'24" O
M2T-100	Muestra 2 de San Juan de las Huertas Zinacantepec, Estado de México, suelo sin materia orgánica, malla 100.	19°24'37" N
M2T-200	Muestra 2 de San Juan de las Huertas Zinacantepec, Estado de México, suelo sin materia orgánica, malla 200.	99°41'24" O
M3T-100	Muestra 3 del Cerrillo, Tlachaloya, Estado de México, suelo sin materia orgánica, malla 100	19°24'37" N
M3T-200	Muestra 3 del Cerrillo, Tlachaloya, Estado de México, suelo sin materia orgánica, malla 200	99°41'24" O
M4T-100	Muestra 4 de Metepec, Estado de México, suelo sin materia orgánica, malla 100	19° 14' 29" N
M4T-200	Muestra 4 de Metepec, Estado de México, suelo sin materia orgánica, malla 200	99° 34' 21" O

2.2 DENSIDAD REAL

Para la medición de la densidad real se utilizó el método descrito en la NOM-021-RENACT-2000 que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudios, muestreo y análisis. Se utilizó el método del picnómetro, la cual puede ser calculada a partir del conocimiento de dos parámetros: la masa y el volumen de una cierta cantidad de suelo.

Se pesó un matraz limpio y perfectamente seco, en el interior del matraz se colocaron 5 g de suelo, se prosiguió a registrar el peso del matraz con el suelo; luego se le adicionó agua desionizada hasta la mitad del volumen del matraz y fue colocado en el desecador dejándolo reposar 30 min, transcurrido el tiempo se retiró el matraz y se prosiguió a llenar hasta aforo con agua desionizada y se registró el peso.

Posteriormente se tomó la temperatura de la suspensión para corregir la densidad del agua por efecto de la temperatura, se vació el matraz, se enjuagó perfectamente y se llenó hasta aforo con agua desionizada y se registró el peso.,

se realizaron los cálculos correspondientes para obtener los resultados de la densidad real.

2.3 MEDICIÓN DE pH

La determinación de pH en suelo se realizó en agua medido con un potenciómetro utilizando el método descrito en la NOM-021-RENACT-2000. Para ello previamente se preparó la muestra de suelo secada a temperatura ambiente, posteriormente se pesaron 10 g de suelo en una balanza analítica, inmediatamente se colocó en un vaso de precipitado de 50 mL y se le agregó 20 mL de agua desionizada. Se prosiguió agitar manualmente con una varilla de vidrio agitar la mezcla de suelo a intervalos de 5 min durante 30 min. Se dejó reposar 15 min, transcurrido el tiempo nuevamente se agitó la suspensión. Posteriormente se realizó la medición con el potenciómetro previamente calibrado registrando el pH al momento en que la lectura se estabilizó.

2.4 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

La conductividad eléctrica se determinó en el sobrenadante de una muestra de suelo saturado con agua según el método NOM-021-RECNAT-2000. Para lo cual se pesaron 10 g de suelo y se les añadió 100 mL de agua desionizada y se agitó, hasta llegar al punto de saturación del suelo. Tras reposar durante 1 hora aproximadamente, se procedió a la obtención del extracto de saturación (sobrenadante) mediante una bomba de succión. Una vez recogido el extracto, se midió la conductividad eléctrica ($\mu\text{s}/\text{cm}$) mediante un conductímetro y las lecturas obtenidas se expresaron en decisiemens por metro (dS m^{-1}) a una temperatura de 25 °C.

2.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se utilizó la técnica de difracción de rayos X para identificar la composición mineralógica presente, en las muestras. El material se molió y tamizó a tres tamaños de mallas (No. 12, 100 y 200). Las muestras se colocaron en un porta muestras y se analizaron en un difractómetro de polvos. Se utilizó un equipo Difractómetro D8 ADVANCE, BRUKER, bajo las siguientes condiciones, rango de 5-75 2θ , paso de 0.03, voltaje de 35 kV y corriente del tubo de 35 mA.

2.6 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN INFRARROJA

Las muestras para espectrofotometría fueron tamizadas para obtener número de malla 100 y 200, fueron secadas en un horno de vacío a una temperatura de 45 °C; posteriormente, las muestras fueron analizadas empleando un espectrofotómetro infrarrojo (FTIR) marca Varian 640-IR. Las muestras se analizaron en las regiones de 4000 a 500 cm^{-1} .

2.7 ÁREA ESPECÍFICA POR EL MÉTODO BET

El área específica de las muestras de suelo se determinó por el método BET. Las muestras de suelo fueron tamizadas a número de malla 200, posteriormente se metieron a un horno de secado a 60 °C por 24 h, luego a un desecador y después de 20 min se pesaron 0.01 g de muestra en un porta muestras para su pretratamiento a una temperatura de 150 °C por 63 h, finalmente se analizaron en un equipo medidor de área superficial, volumen de poro y diámetro de poro promedio marca BEL modelo Sorp Max.

2.8 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) Y MICROANÁLISIS ELEMENTAL POR ESPECTROMETRÍA DE RAYOS X DE ENERGÍA DISPERSA (EDS)

Los análisis se efectuaron directamente sobre las muestras, se colocó una pequeña porción de polvo fino sobre cinta de carbón previamente fijada en una placa de aluminio. Las muestras se analizaron utilizando un microscopio electrónico de barrido marca Jeol, modelo JSM-6610LV acoplado a un sistema de espectroscopía de energía dispersiva (EDS).

2.9 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Para llevar a cabo el estudio de la estabilidad térmica de las muestras de suelo, se empleó un equipo, en el cual se pesaron las muestras entre 2 y 10 mg, fueron analizadas en un intervalo de temperatura ambiente a 800°C en atmósfera inerte de nitrógeno, utilizando una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

2.10 SEPARACIÓN DE LA FASE INORGÁNICA DE LAS MUESTRAS DE SUELO

La técnica de separación de la fase inorgánica de muestras de suelo fue reportada por Swift (1996) y modificado por Jiménez et al. (2014) de la siguiente manera:

Se pesaron 10 g de suelo y se suspendieron en 100 mL de agua desionizada, el pH se ajustó a 2 con una solución 1 M de HCl. La suspensión se agitó por 1 h a 60 rpm, el sólido se recuperó por centrifugación a 4500 rpm durante una 1 h y se decantó. Se le añadió una solución 0.1 M de NaOH al sólido, manteniendo la misma proporción, se agitó por 4 h y se dejó sedimentar toda la noche. Los sólidos (materiales inorgánicos) y el sobrenadante (ácidos húmicos) se separaron por centrifugación a 4500 rpm durante 1 h y se decantó. Los sólidos que contenían materiales inorgánicos se lavaron con agua desionizada hasta que el pH de la solución de lavado fuera neutro entre 7 y 8. El sólido se recuperó por decantación y se puso a secar en un horno de vacío a 60 °C.

2.11 DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE CARGA CERO

Se colocaron 50 mL de cloruro de sodio (NaCl) de concentración 0.01 N en viales ámbar con 0.2 g de suelo, se ajustaron las soluciones a valores de pH entre 2 y 12 con soluciones 0.1 N de NaOH y HCl, se registró el pH inicial de cada solución. Las muestras fueron colocadas en un baño de agua a temperatura de 25 °C, 100 rpm, por 48 h, posteriormente las muestras se centrifugaron a 4000 rpm durante 30 min, y se separaron los sobrenadantes. El pH inicial (pHo) y final (pHF) de la solución se midió utilizando un potenciómetro digital (Hanna). El pHPzc se determinó trazando la gráfica pHo contra Δ pH (pHF - pHo). La intersección de las curvas con el eje de las abscisas igual a 0 (donde pHF = pHo) proporciona el valor de pH correspondiente al punto de carga cero, reportado por Fabryanty et al. (2017).

2.12 CURVA DE CALIBRACIÓN

A partir de la solución madre de concentración de 1000 mg/L de Co se preparó una disolución de 5 mg/L Co. Se generó una curva de calibración, leyendo secuencialmente los patrones preparados, se registraron los valores de concentración y absorbancia que posteriormente se graficaron y ajustaron a una regresión lineal para obtener la curva de calibración mediante una gráfica, para cada experimento.

2.13 PRUEBA DE CONTACTO

La prueba de contacto consistió en evaluar la cantidad de solución acuosa de cobalto (adsorbato) retenida en las muestras de suelo (adsorbente) en un determinado tiempo. Se preparó una solución madre de 1000 mg/L y se tomó una alícuota de 2.5 mL de solución de Co y se disolvió en 500 mL para obtener una concentración inicial de 5 mg/L. Se pusieron en contacto 0.1 g de muestra de suelo en frascos de 20 mL, adicionando 10 mL de solución de Co bajo las siguientes condiciones: en un baño de agua a temperatura de 25 °C, 100 rpm, por 24 h. Transcurrido el tiempo de contacto se prosiguió a recuperar los sobrenadantes mediante la decantación, se midió el pH, si el resultado de

medición era superior a 7 se acidificaron con HCl 0.1 N y se filtraron para posteriormente analizar los sobrenadantes mediante absorción atómica utilizando una lámpara de cobalto a una longitud de onda de 240.7 nm, las muestras sólidas se secaron a temperatura ambiente y se almacenaron.

2.14 CINÉTICAS DE ADSORCIÓN DEL COBALTO CON LAS MUESTRAS DE SUELO

Para determinar el tiempo de equilibrio en los diferentes sistemas sólido-liquido, de las muestras de suelo, se seleccionaron los materiales que presentaron los mayores porcentajes de remoción en la prueba de contacto realizadas previamente. Los materiales seleccionados fueron: M3 (Tlachaloya) y M4 (Metepéc). Se colocaron 0.1 g de muestras de suelo en un volumen de 10 mL de solución de cobalto con una concentración de 5 mg/L. Los tiempos de contacto fueron desde 15 min, 30 min, 1 h, 3 h, 6 h, 9 h, 12 h, 18 h, 24 h, 36 h y 48 h, con una temperatura de 25 °C y 100 rpm en un baño de agitación, cada experimento se realizó por duplicado. Posteriormente, los sobrenadantes se separaron y se filtraron para determinar la concentración de cobalto mediante absorción atómica.

2.15 ISOTERMA DE ADSORCIÓN DEL COBALTO CON LAS MUESTRAS DE SUELO

Para la obtener las isotermas de adsorción se seleccionó el tiempo de equilibrio que se obtuvo en los experimentos de la cinética, que corresponde a 12 h. Se prepararon soluciones de cobalto de diferentes concentraciones 1, 3, 5, 7, 9, 12, 15 mg/L, se colocaron 10 mL de la solución de cobalto en 0.1 g de muestra de suelo, con una temperatura de 25 °C y 100 rpm en un baño de agitación, los experimentos se realizaron por duplicado. Después de 12 h de contacto, se separaron los sobrenadantes y se filtraron, se analizaron por medio de absorción atómica para determinar las concentraciones de cobalto.

2.16 EFECTO DEL pH

Para determinar el valor de pH en el cual se tiene una mayor remoción del cobalto, se realizó el experimento poniendo en contacto 0.01 g de muestra de suelo en frascos con una alícuota de 10 mL de una solución de concentración de 5 mg/L de cobalto. Los valores de pH inicial fueron de 3, 5 y 9. Los valores se ajustaron agregando pequeñas cantidades de soluciones de hidróxido de sodio 0.1 M o ácido clorhídrico 0.1 M. Las condiciones experimentales fueron de 25 °C a 100 rpm con un tiempo de contacto de 12 h, el experimento se realizó por duplicado, transcurrido el tiempo de contacto se separaron los sobrenadantes y se filtraron para posteriormente medir la concentración del cobalto por medio de absorción atómica.

2.17 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO

La capacidad de intercambio catiónico del material, se determinó con el método modificado de Ming y Dixon modificada por Díaz-Nava y colaboradores 2012, que se describe a contaminación. El material se analizó por triplicado.

Se pesó 1 g de muestra de suelo, cada muestra se puso en contacto con 10 mL de una solución 1 M de acetato de sodio a pH 5 ajustado con HCl 1M, a 100 rpm por 18 h, a temperatura de 25 °C. Se separaron los sobrenadantes por decantación, las muestras sólidas se pusieron en contacto dos veces con 20 mL de una solución 1 M de KCl a pH 7 durante 18 h a temperatura de 25 °C, en cada contacto se separaron los sobrenadantes. Los sobrenadantes se analizaron por espectroscopia de absorción atómica para determinar la cantidad de Na⁺ desplazado por los cationes K⁺.

2.18 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS TERMODINÁMICOS DE LA ADSORCIÓN DEL COBALTO

Se realizaron dos experimentos para determinar los parámetros termodinámicos de adsorción del cobalto en las muestras de suelo, como la entalpía (ΔH), entropía (ΔS) y la energía libre de Gibbs (ΔG). El experimento se realizó poniendo 0.01 g de muestra de suelo en 10 mL de solución de cobalto con una concentración de 5 mg/L, las condiciones del experimento se realizaron a diferentes temperaturas de 10, 20 y 30 °C a 100 rpm con un tiempo de contacto de 12 h, después del contacto se separaron los sobrenadantes, se filtraron y la concentración se midió por medio de adsorción atómica.

3. RESULTADOS

3.1 MUESTRAS DE SUELO

Las muestras de suelo de uso agrícola que se obtuvieron se presentan en las Figuras 3.1 a 3.4. La apariencia que presentan las muestra es diferente en cada una, M1y M2 son de color café claro, muy porosos, permeables y fáciles de trabajar, clasificadas como suelos Andosol, en la M3 se observa que es un suelo muy arcilloso, presentan grietas anchas y profundas cuando está seco; si se encuentra húmeda es pegajosa y su drenaje es deficiente clasificadas como un suelo vertisol, finalmente la M4 presenta un color negro, de consistencia suave, rica en materia orgánica y nutrientes clasificada como un suelo Phaeozems de acuerdo a World Reference Base for Soil Resources (2014).



Figura 3.1 M1: Muestra de San Juan de la Huertas, Zinacantepec



Figura 3.2 M2: Muestra de San Juan de la Huertas, Zinacantepec



Figura 3.3 M3: Muestra del Cerrillo, Tlachaloya



Figura 3.4. M4: Muestra de Metepec

En las Tabla 3.1 y 3.2 se presentan las muestras de suelo tamizadas a un número de malla 100 y 200, en las que se pueden observar diferencias en los colores y en la textura que presentan las 4 muestras de suelo.

Tabla 3.1 Muestras de suelo M1 y M2 tamizados a malla a) 100 y b) 200









Muestras de suelo M1	Características
a) 	Este tipo de suelo está clasificado como andosol, son suelos volcánicos, con colores oscuros, siendo altamente porosos, ligeros, permeables, de buena estructura y fáciles de trabar aptos para la agricultura de textura franco-arenosa, de origen volcánico con valores de pH moderadamente ácidos.
b) 	
Muestra de suelo M2	Este tipo de suelo está clasificado como andosol, son suelos volcánicos, con colores oscuros, siendo altamente porosos, ligeros, permeables, de buena estructura y fáciles de trabar aptos para la agricultura de textura franco-arenosa, de origen volcánico con valores de pH moderadamente ácidos.
a) 	
b) 	

Tabla 3.2 muestras de suelo M3 y M4 tamizado a malla a) 100 y b) 200.

Muestras M3	Características
a) 	La muestra M3 está clasificado como un suelo vertisol provenientes de climas semiáridos a subhúmedos, se caracterizan por su alto contenido de arcillas que se expanden con la humedad y se contraen con la sequía, lo que puede ocasionar grietas en esta última temporada. Esta propiedad hace que aunque son muy fértiles, también sean difíciles de trabajar debido a su dureza durante el estiaje y a que son muy pegajosos en las lluvias.
b) 	
Muestra de suelo M4	Esta muestra de suelo está clasificado como Phaeozems, suelos caracterizados por poseer un horizonte superficial A, oscuro por su elevado contenido en materia orgánica, presenta una elevada estabilidad estructural, porosidad y fertilidad. Posee una extraordinaria actividad biológica, lo que se manifiesta en una buena integración de la materia orgánica con los minerales.
a) 	
b) 	

3.2 DENSIDAD REAL

En la Tabla 3.3 se muestra la densidad real (D_r) determinada mediante el método SA-04 descrito en la NOM-021-RENACT-200 de muestras de suelo. Valores similares fueron encontrados por Volverás (2016) que reportó una densidad real de 2.29 g/cm^3 en muestras de suelos de uso agrícola. Torres (2015) reportó densidades reales de 2.12 g/cm^3 en suelos provenientes del Estado de México, con respecto a los resultados obtenidos se puede observar que son similares, con variaciones en M3 a malla 200 y M4 a malla 30.

Tabla 3.3 Densidad real del suelo

No. de Malla	$D_r \text{ (g/cm}^3\text{)}$			
	M1	M2	M3	M4
12	ND	ND	2.172	1.845
30	2.486	2.401	2.189	3.236
60	2.651	2.479	2.378	2.769
100	2.465	2.396	2.362	1.649
200	2.385	2.320	5.152	2.522

ND: NO DETERMINADO

La densidad real del suelo nos indica la composición mineralógica, así como del contenido de material orgánico. A mayor contenido de materia orgánica en el suelo menor densidad real. Cuando el suelo no posee cantidades significativas de material orgánico, normalmente los valores de densidad real son similares al del mineral más abundante en el suelo (López et al., 2015). Los valores de densidad real obtenidos en las muestras de suelo nos indican que la M4 a malla 12 y 100 la composición mineral corresponde al humus que se encuentra en un promedio de 1.37 g/cm^3 , y las muestras que están en un rango de 2.0 a 2.7 corresponde al mineral de silicatos arcillosos y los de 4.9 a 5.2 de magnetita (Fe_3O_4).

3.3 DETERMINACIÓN DE pH

En la Tabla 3.4 se reportan los valores de pH determinados mediante el método AS-02 descrito en la NOM-021-RENACT-2000 para las muestras de suelo. En general, las muestras presentan un valor de pH superior a 4, la muestra M3 malla 30 presentó el máximo valor de pH=6.6, de acuerdo a la interpretación de los resultados descritos en la norma ya antes mencionada los suelos con valores de pH menores a 5 son considerados fuertemente ácidos, en el rango de 5.1 a 6.5 son considerados moderadamente ácidos y de 6.6 a 7.3 son neutros. En un estudio realizado por Garrido (1994) se reportaron valores de pH entre 4.5 y 9.5 en suelos agrícolas, mientras que Martínez en 2013 reportó pH de 5.2 y 6.2 de uso agrícola en municipio de Toluca, Estado de México. De acuerdo a los resultados obtenidos las muestras de suelo M1 y M2 son considerados fuertemente ácidos excepto la malla 30, mientras que las muestras M3 y M4 son considerados moderadamente ácidos, excepto la muestra M3 malla 100 que es neutra, esto se le puede atribuir a que el suelo está compuesto por arcilla, limo y arena, debido a la variación de pH influye en las propiedades físicas y químicas del suelo. A pH muy ácidos, existe una intensa alteración de los minerales y la estructura se vuelve inestable. A pH alcalinos, ocurre dispersión de las arcillas, con la consecuente destrucción de su estructura. A pH inferiores a 5.2 se da la desnaturalización de los filosilicatos, conduciendo a una mayor acidificación del suelo dado que se libera Al^{3+} desde las estructuras cristalinas a la solución del suelo (Zilio, 2015).

Tabla 3.4 Análisis de pH en las muestras de suelo

No. de Malla	pH			
	M1	M2	M3	M4
12	ND	ND	6.59	6.21
30	4.75	5.20	6.49	6.34
60	4.22	4.72	6.59	6.35
100	4.50	4.86	6.62	6.33
200	4.45	4.33	6.50	6.33

ND: NO DETERMINADO

3.4 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA (CE)

En la Tabla 3.5 se muestran los resultados que se obtuvieron de la conductividad eléctrica utilizando el método AS-18 descrito en la NOM-021-RENACT-2000 en donde se indica que valores menores a 1 decisiemens por metro ($\text{dS}\cdot\text{m}^{-1}$) son característicos de suelos muy salinos, en el rango de 1 a 2 $\text{dS}\cdot\text{m}^{-1}$ son ligeramente salinos y de 2.1 a 4.0 $\text{dS}\cdot\text{m}^{-1}$ se identifican como moderadamente salinos. De acuerdo a los valores obtenidos de las cuatro muestras de suelo se puede indicar que todas corresponden a suelos muy salinos; estos resultados no sobrepasan a los valores reportados por Vaca y cols. (2014) que fue de 0.8 $\text{dS}\cdot\text{m}^{-1}$ en suelos de uso agrícola en el estado de México.

Tabla 3.5 Conductividad eléctrica de las muestras de suelo

No. de Malla	CE (dS m^{-1})			
	M1	M2	M3	M4
12	ND	ND	0.069	0.082
30	0.099	0.099	0.061	0.064
60	0.121	0.116	0.051	0.072
100	0.187	0.171	0.052	0.070
200	0.128	0.249	0.058	0.064

La conductividad eléctrica nos indica la salinidad que pueden tener los suelos en este caso las cuatro muestras analizadas presentan una salinidad 0.1 dS m^{-1} que son considerados suelos muy salinos. La variación de la conductividad eléctrica en el suelo se le atribuye a diferentes propiedades del mismo, donde las más importantes son: la textura (porcentaje de arena, limo y arcilla), tamaño de poros, CIC (Herber, 2011).

3.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En las Figuras 3.5 a 3.8 se presentan los difractogramas obtenidos de las 4 muestras de suelo tamizadas a diferente número de malla. En la Tabla 3.6a se pueden observar los componentes minerales de las muestras de suelo M1 y M2, en la Tabla 3.6b para las muestras M3 y M4. En general todas las muestras de suelo presentan una composición similar, sin embargo se distingue un cambio en la intensidad de los picos, Díaz-Nava y cols., (2012) indicaron que este tipo de cambios en la intensidad se deben a las variaciones en la distribución electrónica del cristal producidas por las alteraciones en la composición química del mismo. De acuerdo a los trabajos reportados por Jiménez y cols. (2014) y Figueiredo (2011) algunos de los componentes principales encontrados en muestras de suelo son albitas de calcio, cuarzo, montmorillonita, illita y halita.

Tabla 3.6a Componentes minerales de la muestra M1 y M2.

Malla	Muestra de suelo 1 (M1)	Tarjeta	Fórmula
100	Albita de calcio	PDF 76-0926	$(\text{Na}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}) (\text{Al}_{1.26} \text{Si}_{2.74} \text{O}_8)$
	Cuarzo.	PDF 03-0419	SiO_2
	Illita	PDF 43-0685	$\text{K Al}_2 (\text{Si}_3 \text{Al}) \text{O}_{10} (\text{OH})_2$
200	Albita	PDF 83-2215	$\text{K}_{0.2} \text{Na}_{0.8} \text{Al Si}_3 \text{O}_8$
	Cuarzo	PDF 70-2517	SiO_2
	Illita	PDF 29-1496	$\text{K}_{0.7} \text{Al}_2 (\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2$
	Montmorillonita	PDF 07-0304	$\text{Na-Mg-Al-Si}_4\text{O}_{11}$
Malla	Muestra de suelo 2 (M2)	Tarjeta	Fórmula
100	Caolinita	PDF 14-0164	$\text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_5 (\text{OH})_4$
	Albita	PDF 89-6430	$\text{Na Al Si}_3 \text{O}_8$
	Cuarzo	PDF 05-0490	SiO_2
200	Montmorillonita	PDF 07-0027	$\text{Na-Ca-Al-Si}_4\text{O}_{10}\text{-O}$
	Albita	PDF 89-6428	$\text{Na (Al Si}_3 \text{O}_8)$
	Albita de calcio	PDF 20-0548	$(\text{Na,Ca}) (\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_8$
	Halita	PDF 26-0919	$\text{K}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{Cl}$

Tabla 3.6b Componentes minerales de la muestra M3 y M4.

Malla	Muestra de suelo 3 (M3)	Tarjeta	Fórmula
12	Albita	PDF 89-6430	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$
	Montmorillonita	PDF 01-0649	$(\text{Na}, \text{Ca})_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2$ $\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
	Cuarzo	PDF 03-001	SiO_2
100	Albita de calcio	PDF 76-0926	$(\text{Na}_{0.75} \text{Ca}_{0.25}) (\text{Al}_{1.26} \text{Si}_{2.74} \text{O}_8)$
	Montmorillonita	PDF 29-1499	$\text{Na}_{0.3} (\text{Al}, \text{Mg})_2 \text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2$ $8\text{H}_2\text{O}$
	Cuarzo	PDF 01-0649	SiO_2
	Halita de potasio	PDF 75-0303	$\text{Na}_{0.69}\text{K}_{0.30} \text{Cl}$
200	Albita	PDF 83-2215	$\text{K}_{0.2} \text{Na}_{0.8} \text{Al Si}_3 \text{O}_8$
	Montmorillonita	PDF 02-0014	$\text{Na Mg Al Si O}_2 (\text{OH}) \text{H}_2\text{O}$
	Cuarzo	PDF 01-0649	Si O_2
	Halita de potasio	PDF 29-0919	$\text{K}_{0.4} \text{Na}_{0.6} \text{Cl}$
	Muestra de suelo 4 (M4)		
12	Albita	PDF 19-1184	$\text{Na Al Si}_3 \text{O}_8$
	Albita de calcio	PDF20-0548	$(\text{Na}, \text{Ca}) (\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_8$
	Cuarzo	PDF70-2517	SiO_2
	Montmorillonita	PDF 13-0135	$\text{Ca}_{0.2} (\text{Al}, \text{Mg})_2 \text{Si}_4 \text{O}_{10}$ $(\text{OH})_{2.4}\text{H}_2\text{O}$
100	Albita	PDF 10-0393	$\text{Na} (\text{Si}_3 \text{Al}) \text{O}_8$
	Cuarzo	PDF 03-0419	SiO_2
	Montmorillonita	PDF 02-0239	$\text{Ca Mg}_2 \text{Al Si}_4 (\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Albita de calcio	PDF 20-0548	$(\text{Na}, \text{Ca}) (\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_8$
200	Albita de calcio	PDF 09-0456	$(\text{Na}, \text{Ca}) (\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_8$
	Albita	PDF 83-1658	$(\text{K}_{0.22}\text{Na}_{0.78}) (\text{AlSi}_3\text{O}_8)$
	Cuarzo	PDF 33-1161	Si O_2

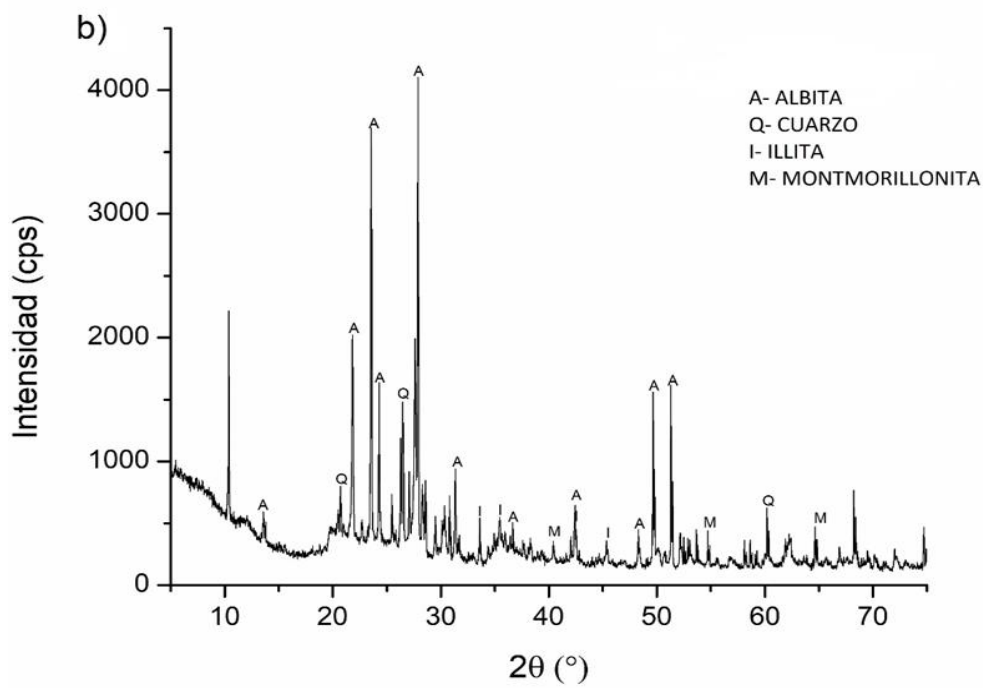
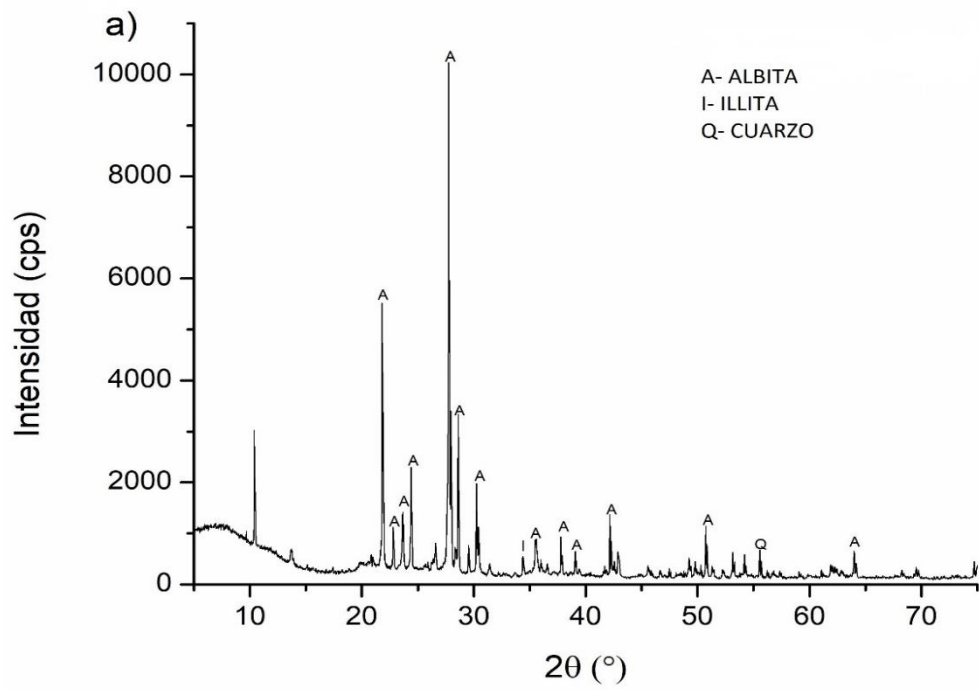


Figura 3.5 Difractograma de la M1 malla a) 100 y b) 200.

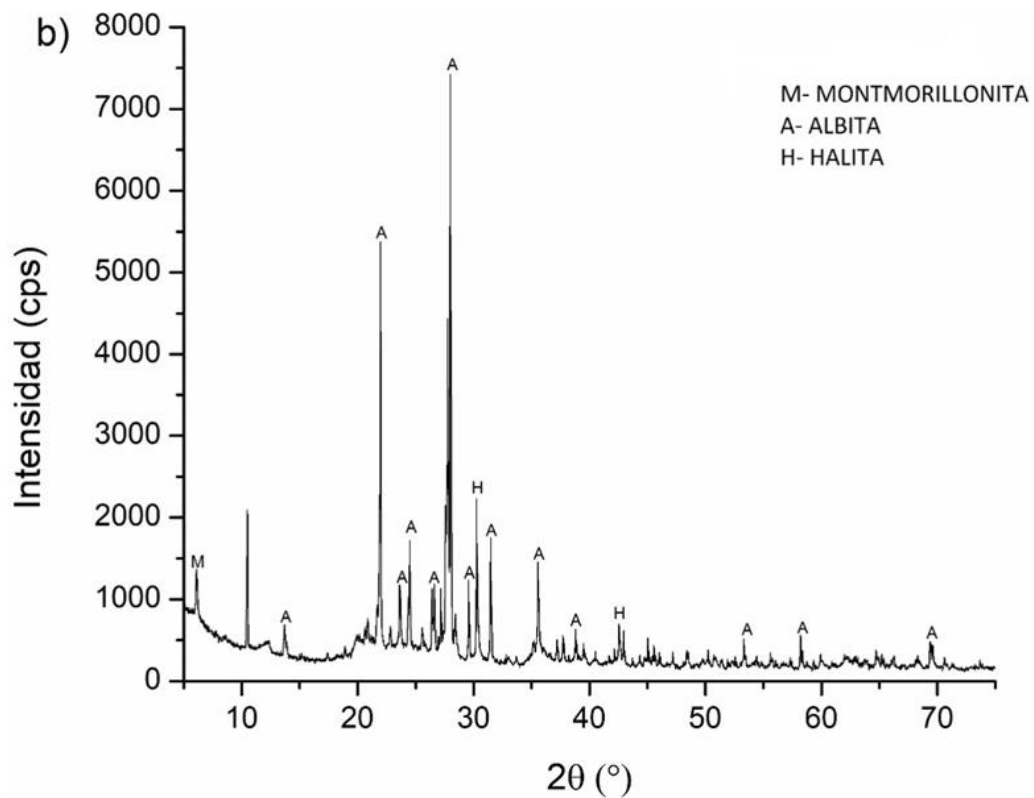
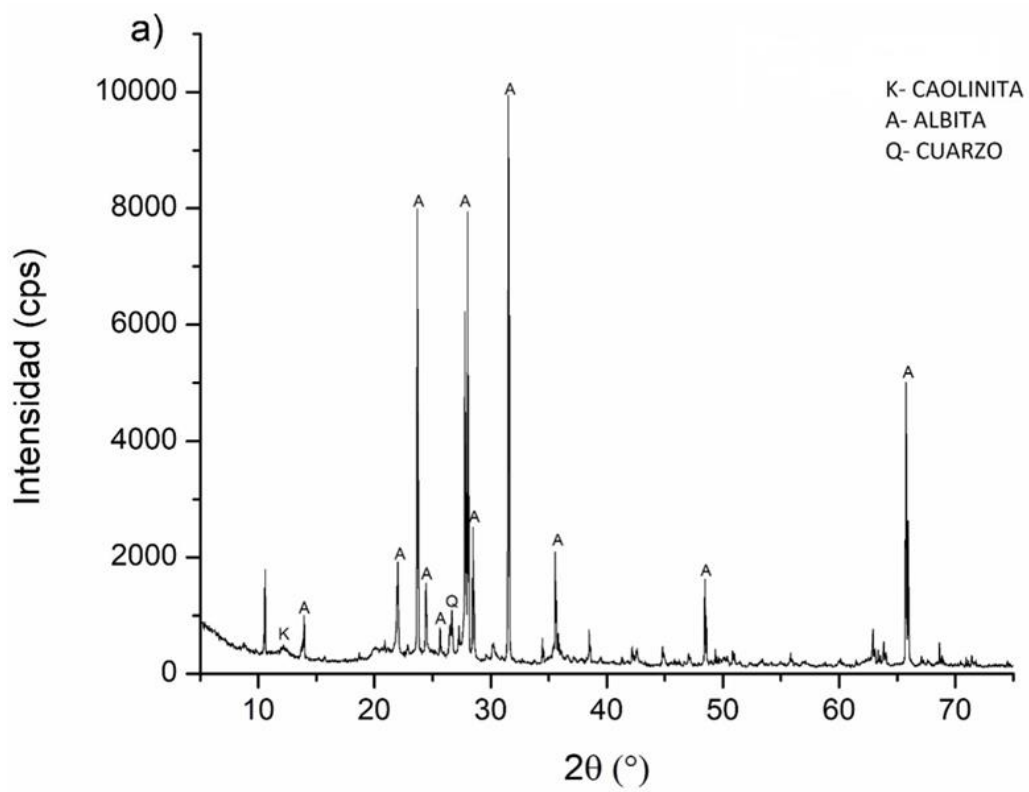
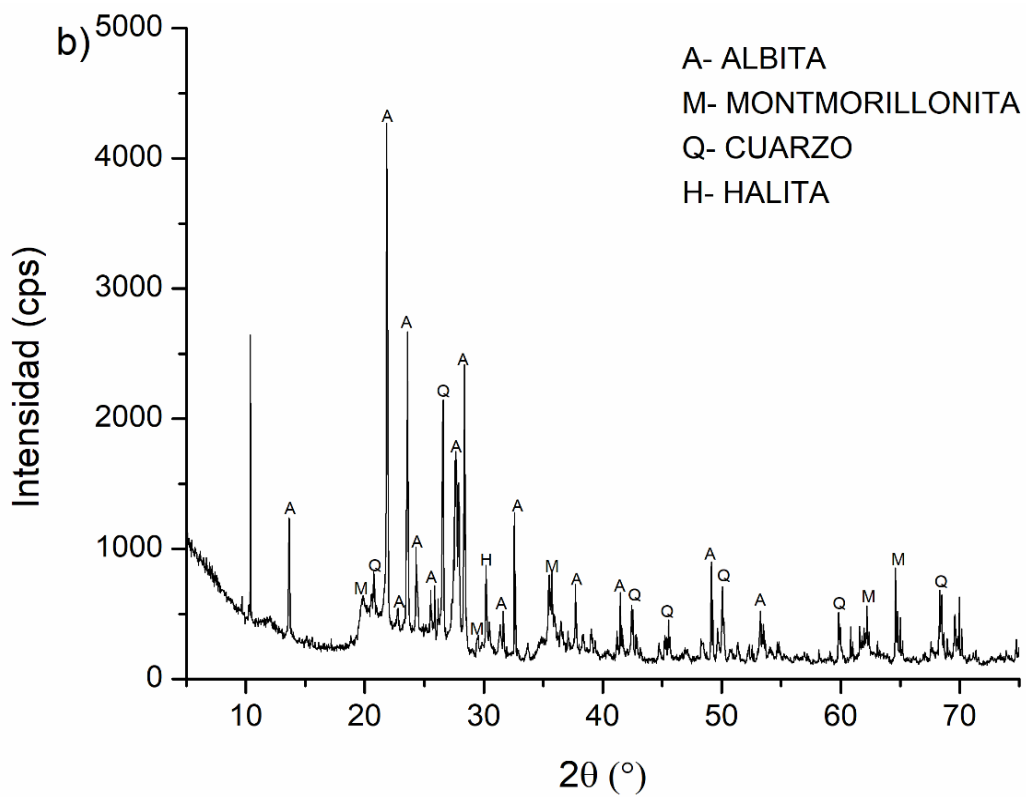
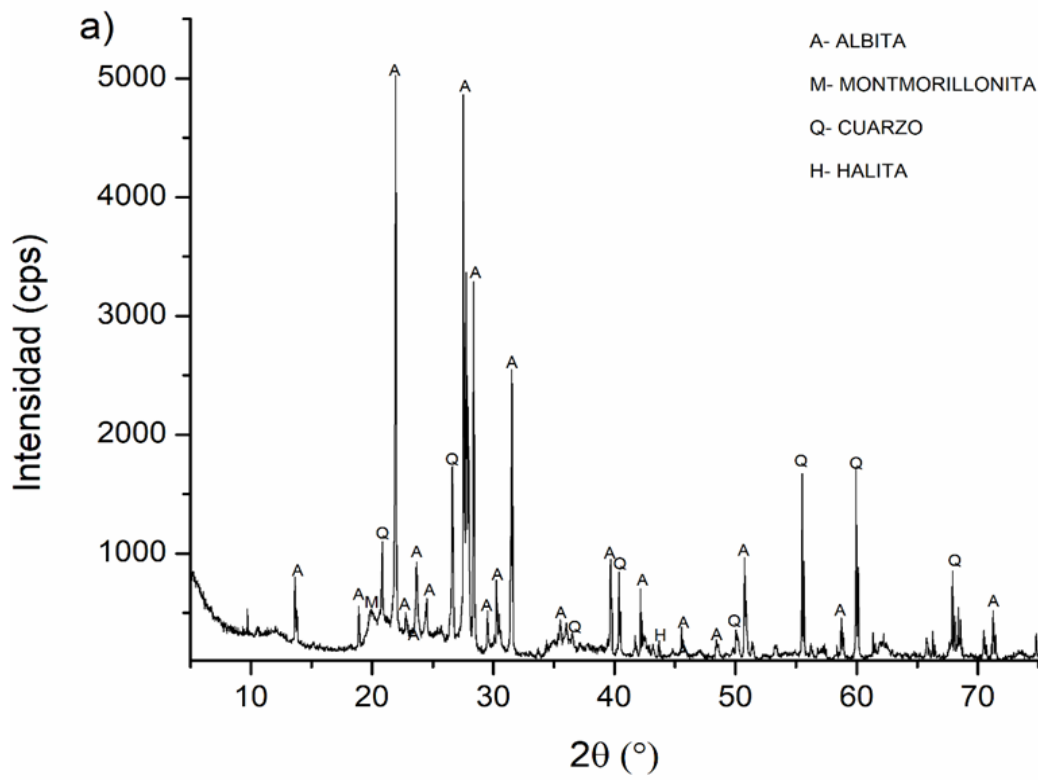


Figura 3.6 Difractograma de la M2 malla a) 100 y b) 200.



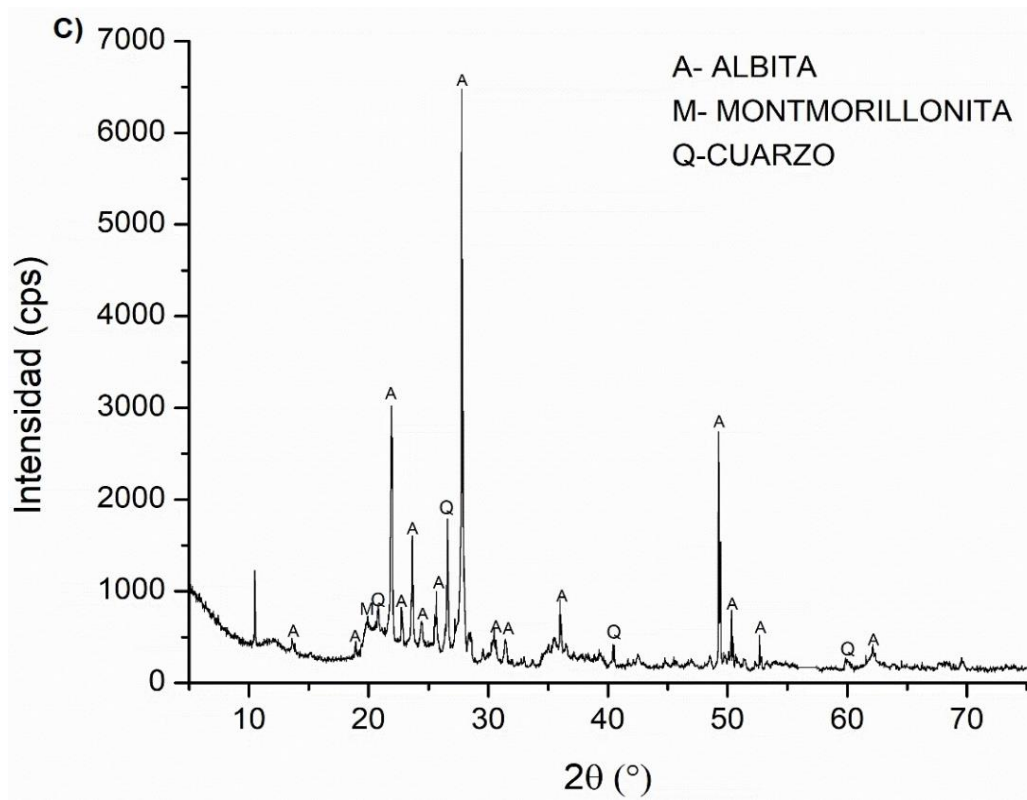
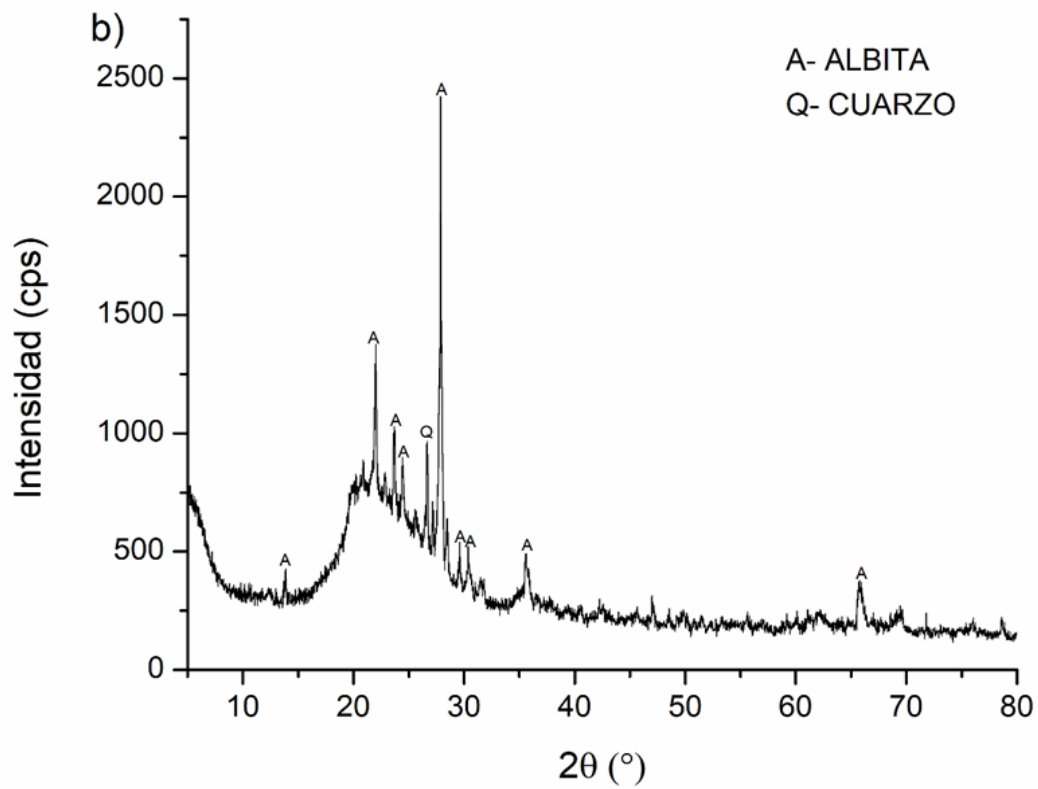
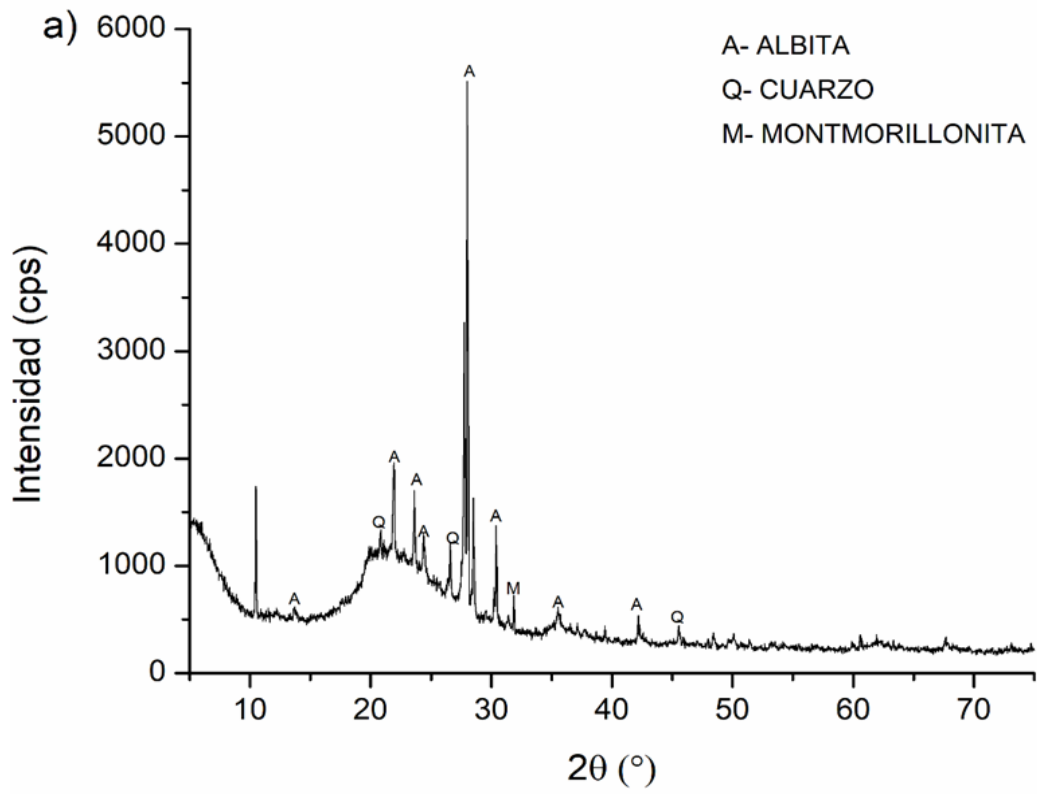


Figura 3.7 Difractograma de la M3 malla a) 100, b) 200 y c) 12.



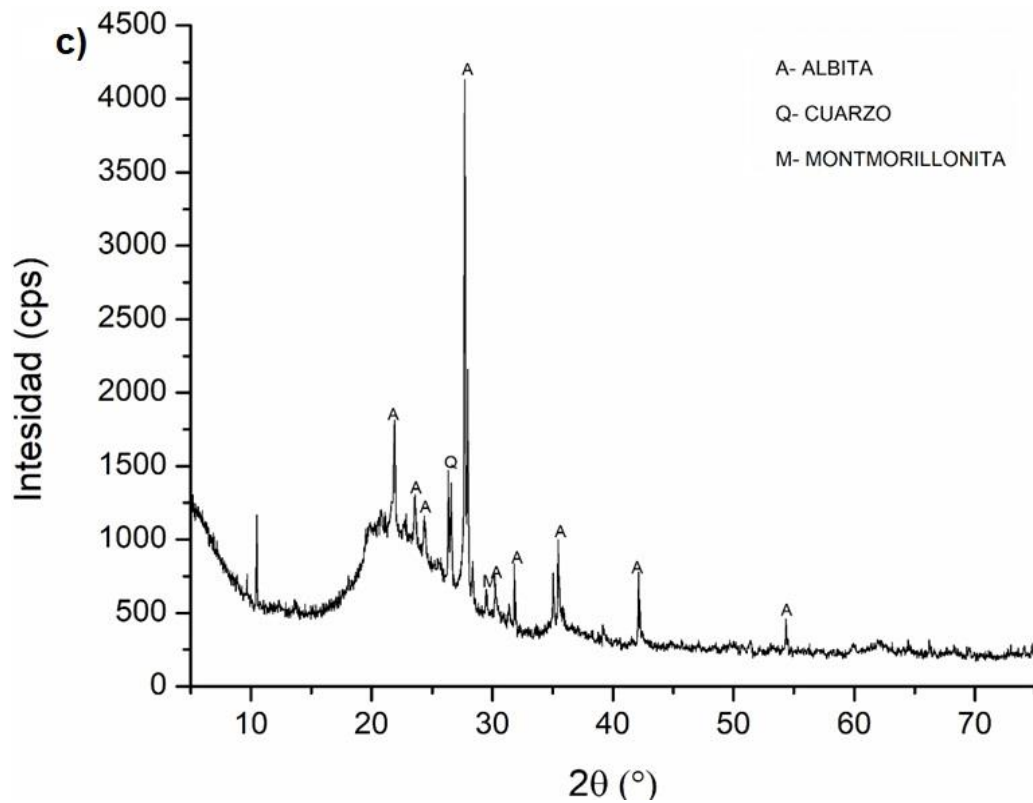


Figura 3.8 Difractograma de la M4 malla a) 100, b) 200 y c) 12

Los minerales encontrados por medio de los difractogramas de rayos X en las cuatro muestras de suelo fueron las siguientes albitas, cuarzo, montmorillonita, halita, illita, caolinita etc., lo que indica que las cuatro muestras de suelo tienen componentes similares en diferentes fracciones del suelo.

3.6 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN INFRARROJA

El análisis de espectroscopia IR-FT se realizó en las cuatro muestras de suelo tamizadas a número de malla 100 y 200, en las Figuras 3.9 a 3.12 se muestran los espectros obtenidos en donde se observaron los principales grupos funcionales que se describen a continuación. La banda de 3337 corresponde al estiramiento del enlace O-H en agua. Las bandas a 2980 cm^{-1} corresponden posiblemente al estiramiento C-H de los grupos metilo y metileno de las cadenas alifáticas de los grupos funcionales hidrofóbicos. Las bandas en 2166 corresponden posiblemente a los enlaces C=C o CH aromático característicos de la materia orgánica. La banda de 1641 corresponde posiblemente C=O estirando vibraciones en amidas. La banda a 1014 cm^{-1} está posiblemente relacionada con las vibraciones de estiramiento de los grupos Si-O. En la banda de 790 cm^{-1} debido a las vibraciones de Si-O, se observan generalmente para el cuarzo. En la Tabla 3.7 se muestran los grupos funcionales, así como la longitud de onda. Algunas de las bandas son similares a los reportados en el estudio realizado por Jiménez (2014).

Tabla 3.7 Principales bandas observadas en las cuatro muestras de suelo.

Longitud de onda (cm^{-1})	Grupo funcional	CITADO
3337	Estiramiento del enlace O-H en agua.	Locoli et al 2019
2980 (2990-2810)	Estiramiento de C-H simétrico y asimétrico de grupos CH_3 y CH_2	Hobley et al., 2014
2166 (2060–1930)	Acumulativos enlaces C=C, CH aromático vibraciones debido a Si-C.	Wartini et al., 2017
1641	C=O estirando vibraciones en amidas (banda amida I).	Bernier et al., 2013
1014	Vibraciones asociadas al grupo Si-O	Madejová et al, 2017
1009	Vibraciones Si-O y Al-O del grupo Al-O-H	Madejová et al, 2017
790	Estiramiento de Si-O	Cannane et al., 2013

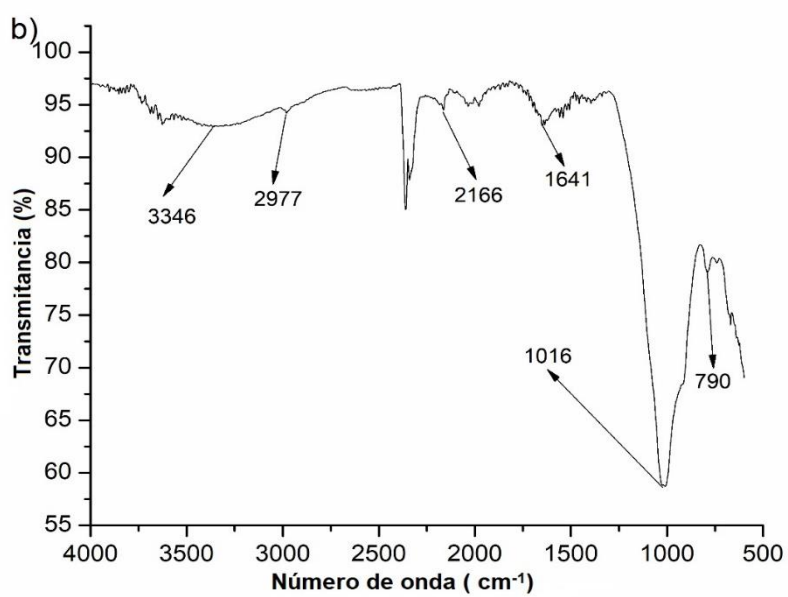
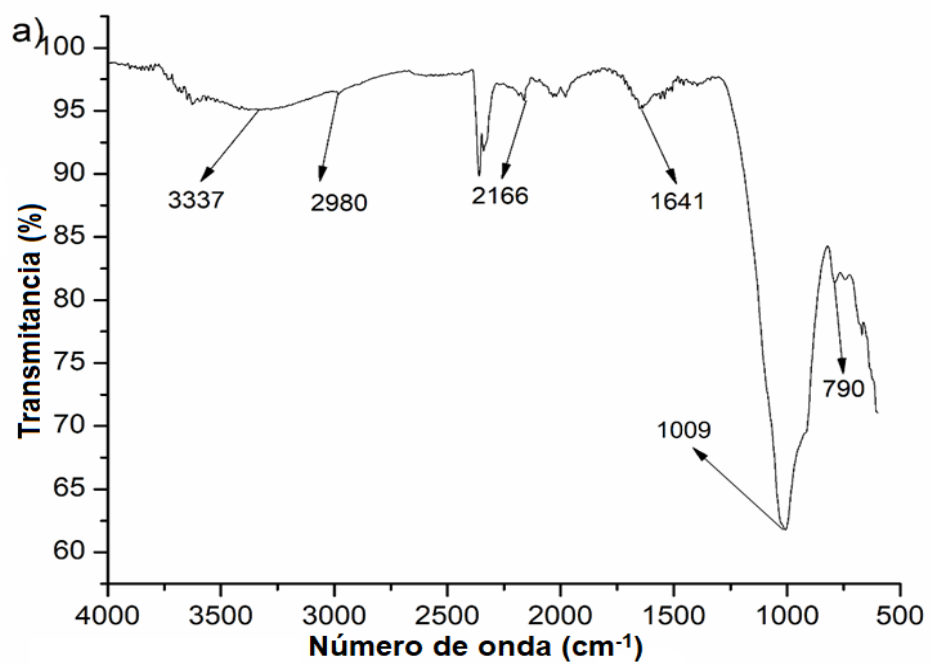


Figura 3.9 Espectro IR-TF de la M1 a) malla 100 y b) malla 200

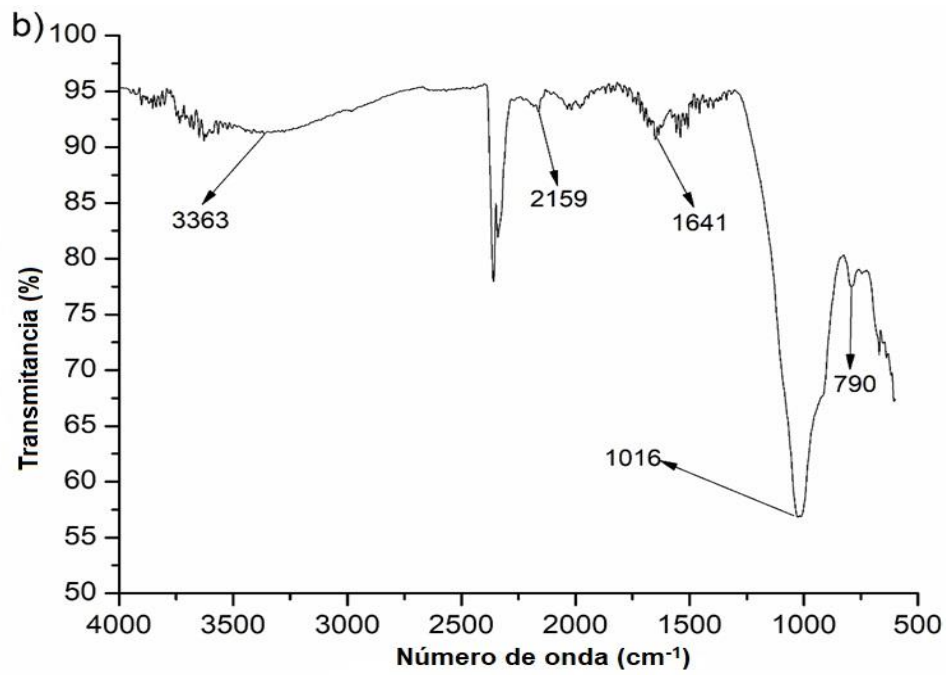
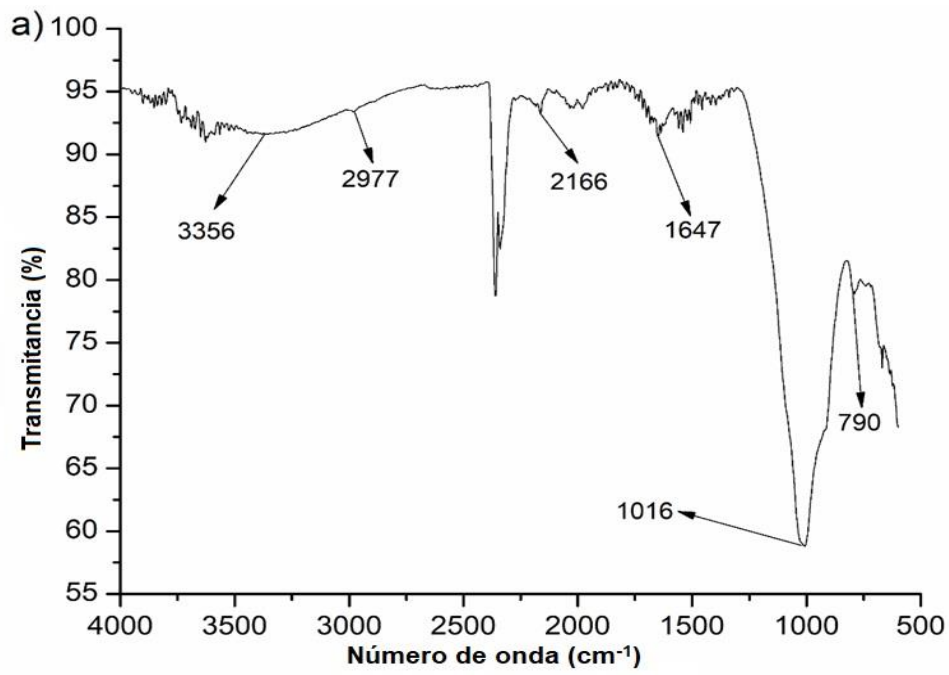


Figura 3.10 Espectro IR-TF de la M2 a) malla 100 y b) malla 200.

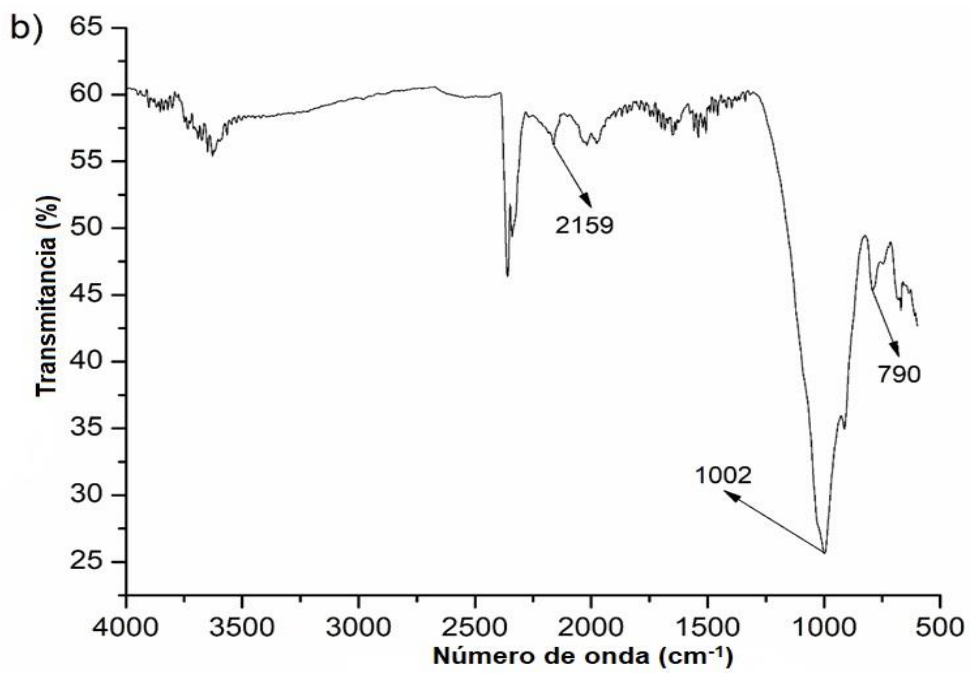
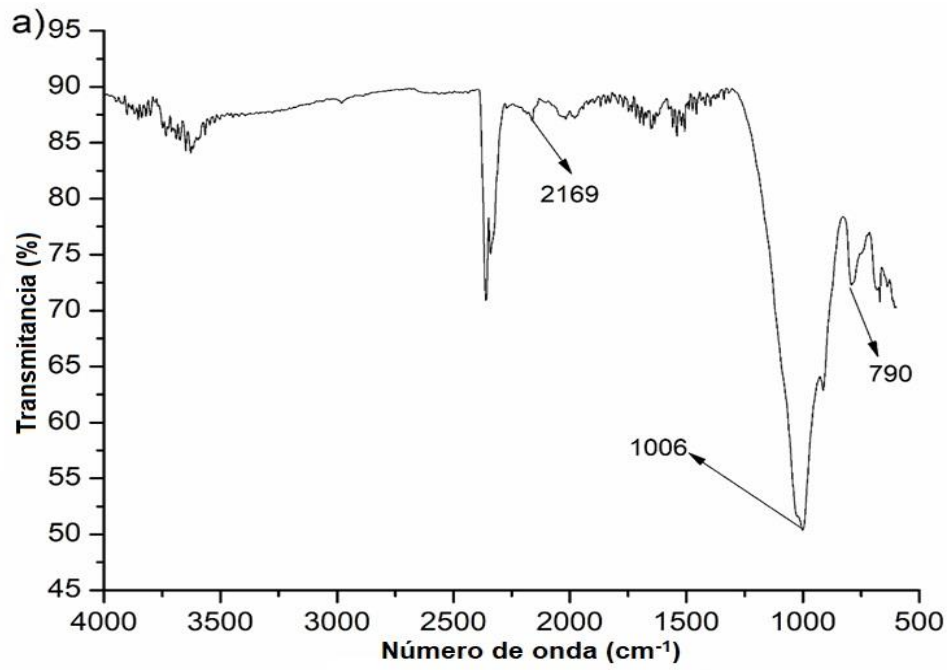


Figura 3.11 Espectro IR-TF de la M3 a) malla 100 y b) malla 200

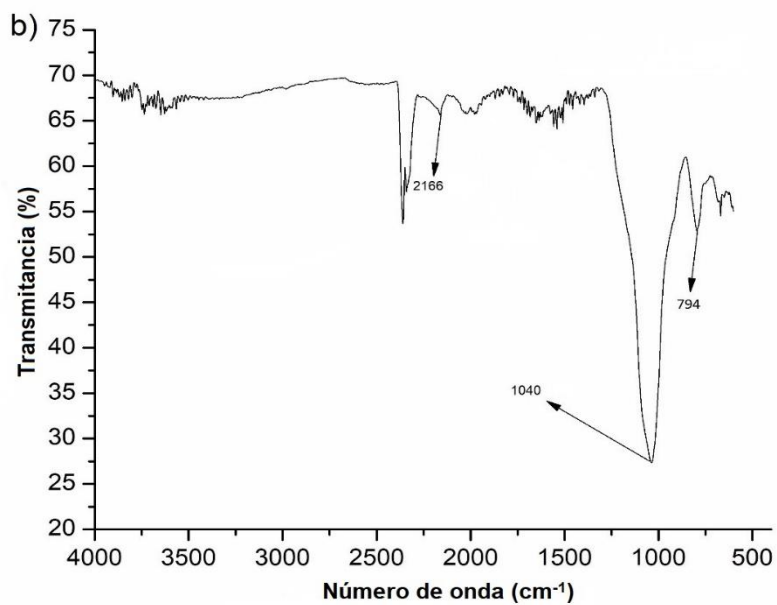
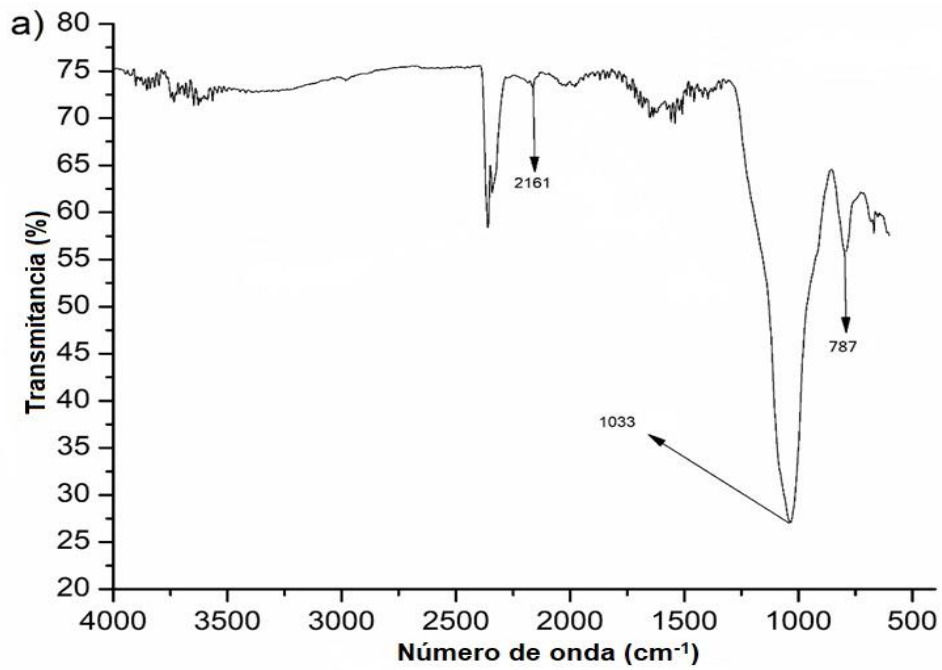


Figura 3.12 Espectro IR-TF de la M4 a) malla 100 y b) malla 200

Con la técnica de espectroscopia de absorción infrarroja se observaron los principales grupos funcionales de los compuestos minerales presentes en las cuatro muestras de suelo en la que se observaron bandas similares en todos los casos.

3.7 ÁREA ESPECÍFICA POR EL MÉTODO BET

En la Tabla 3.8 se muestra las propiedades de superficie de las muestras de suelo analizadas. De acuerdo a los resultados obtenidos tanto en el volumen total del poro como en el diámetro de poro hubo muy poca variación, al momento de la clasificación por parte de la IUPAC, los Microporos son de 0 a 2 nm, los Mesoporos de 2 a 50 nm y los Macroporos mayor a 50 nm, los resultados obtenidos indican que todas las muestras son mesoporosas.

Tabla 3.8 Parámetros texturales de las muestras de suelo

Muestra	Volumen total de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (nm)	Área (m ² /g)
M1	0.014	5.38	10.8
M2	0.017	5.22	10.4
M3	0.025	6.68	14.8
M4	0.075	14.92	19.2

3.8 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) Y MICROANÁLISIS ELEMENTAL POR ESPECTROMETRÍA DE RAYOS X DE ENERGÍA DISPERSA (EDS)

De acuerdo a los resultados obtenidos que se mencionan en el apartado 3.12 se eligieron solo dos muestras de suelo. En las Figuras 3.13 y 3.14 se presentan las micrografías a un aumento de x50, ambas muestras de suelo fueron tamizadas a número de malla 100, los dos tipos de suelos muestran partículas de formas irregulares que varía en formas y tamaños con zonas ásperas, estos resultados fueron similares a los reportados por Jiménez (2014) en muestras de suelo de una zona boscosa y una semiárida.

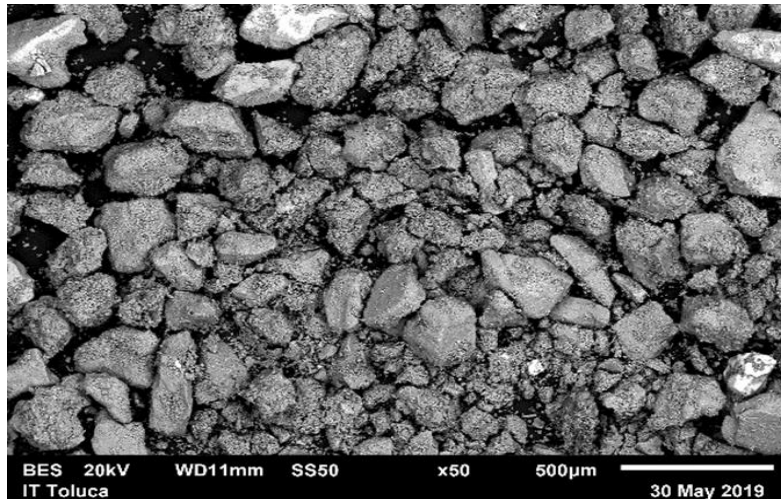


Figura 3.13 Micrografía obtenida mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de la muestra M3.

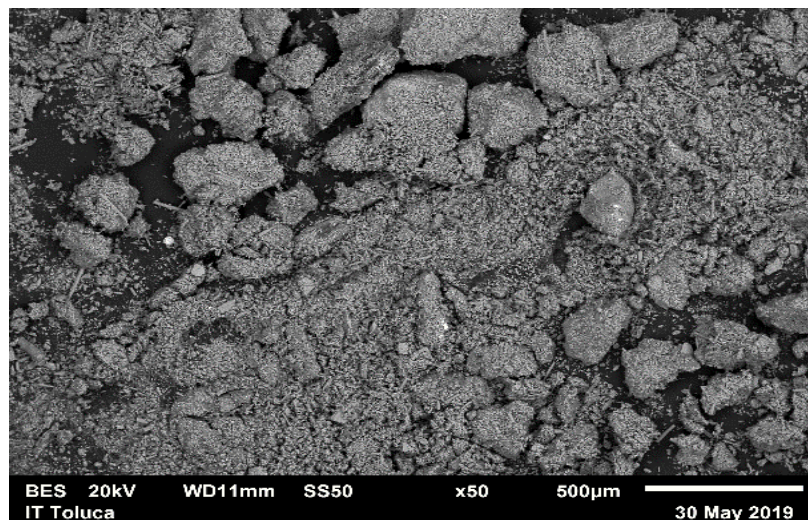


Figura 3.14 Micrografía obtenida mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de la muestra M4.

En las Tablas 3.9 y 3.10 se presenta el contenido elemental en las muestras M3 y M4, en las cuales se observa que hay una mayor cantidad de silicio, aluminio y oxígeno, elementos principales que se encuentran en las arcillas y en menores cantidades el sodio, calcio, hierro, potasio, carbono etc.

Tabla 3.9 Análisis elemental por EDS de la muestra M3.

Elemento (%)	M3	M3B (CIC NaCl)	M3A (CIC AcNa)
C	17.86 ± 1.87	14.39 ± 3.52	17.35 ± 14.89
O	54.08 ± 0.84	52.36 ± 1.37	50.47 ± 5.89
Na	1.20 ± 0.11	1.65 ± 0.35	1.20 ± 0.53
Al	5.79 ± 0.38	6.03 ± 0.43	4.92 ± 1.63
Si	17.01 ± 0.91	16.77 ± 1.18	15.21 ± 4.34
Cl	No detectado	2.48 ± 0.98	4.09 ± 1.85
K	0.39 ± 0.07	2.84 ± 0.60	4.05 ± 1.54
Fe	2.08 ± 0.33	2.27 ± 0.18	1.85 ± 0.54
Ca	1.27 ± 0.12	1.01 ± 0.19	0.72 ± 0.27
Ti	No detectado	No detectado	0.11 ± 0.22
Mg	0.29 ± 0.04	0.15 ± 0.02	No detectado

Tabla 3.10 Análisis elemental por EDS de la muestra M4

Elemento (%)	M4	M4B (CIC NaCl)	M4A (CIC AcNa)
C	26.92 ± 3.84	19.80 ± 4.74	19.73 ± 3.98
O	49.72 ± 1.64	49.3 ± 1.86	48.32 ± 4.52
Na	0.23 ± 0.05	No detectado	0.08 ± 0.16
Al	1.63 ± 0.13	1.62 ± 0.15	1.44 ± 0.16
Si	19.16 ± 2.11	18.91 ± 2.10	16.92 ± 0.43
Cl	No detectado	4.18 ± 1.57	6.23 ± 1.10
K	0.14 ± 0.07	4.60 ± 1.30	5.99 ± 1.07
Fe	1.13 ± 0.11	1.11 ± 0.27	0.93 ± 0.06
Ca	0.84 ± 0.16	0.38 ± 0.10	0.33 ± 0.06
Mg	0.22 ± 0.06	0.06 ± 0.12	No detectado

Por medio de la técnica de microscopia electrónica de barrido y microanálisis elemental por espectrometría de rayos X de energía dispersa (EDS) se observaron las diferentes muestras de suelo en la que presentan partículas de diferentes tamaños y los principales componentes minerales que contienen cada uno de las muestras analizadas.

En las Tablas 3.9 y 3.10 se muestran el análisis de EDS de las muestras M3 y M4 con cloruro de sodio y acetato de sodio utilizados para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico. En la Tabla 3.11 se muestran los resultados de la capacidad de intercambio en la muestra M3 y M4 determinados mediante absorción atómica.

Tabla 3.11 Capacidad de intercambio catiónico de las muestras de suelo

Muestra	AcNa (meq/100g)	NaCl (meq/100g)
M3	70	107
M4	116	118

La capacidad de intercambio catiónico nos indica el número total de cationes intercambiables que un suelo en particular puede o es capaz de retener. La mayor influencia sobre la CIC viene de las arcillas del suelo y de la materia orgánica. La arcilla tiene una capacidad de 10-150 meq/100g, mientras que la materia orgánica tiene una capacidad de 200-400 meq/100g, es decir que la materia orgánica tienen más alta CIC debido a que proporciona mayor capacidad de retención de nutrientes (Intagri, 2015). En la Tabla 3.11 podemos observar que la muestra M4 contiene una mayor CIC de acuerdo a los resultados obtenidos lo que indica mayor contenido de arcilla que en la muestra M3.

3.9 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

El análisis termogravimétrico se realizó en las dos muestras de suelo (M3 y M4), bajo una atmósfera controlada de gas N₂. En las Figuras 3.15 y 3.16 se observan las diferentes pérdidas de masa que ocurrieron en un rango de temperatura ambiente a 800 °C en la muestras de suelo.

En la primera región (≤ 100 °C) muestra que la pérdida de masa se debe principalmente al agua; en la segunda región (200 a 400 °C), la pérdida de masa se debe a la degradación térmica de la materia orgánica, principalmente grupos funcionales carboxílico y fenólicos así como compuestos de hidrocarburos. También podría deberse a la liberación de compuestos orgánicos de bajo peso molecular. La tercera región (400 a 580 °C) la pérdida de masa debido a la descomposición de los compuestos orgánicos recalcitrantes. En la cuarta región (580 a 640 °C), la pérdida de masa se debe principalmente a la deshidratación de hidróxidos metálicos y componentes derivados del carbonato (Chauhan et al., 2020).

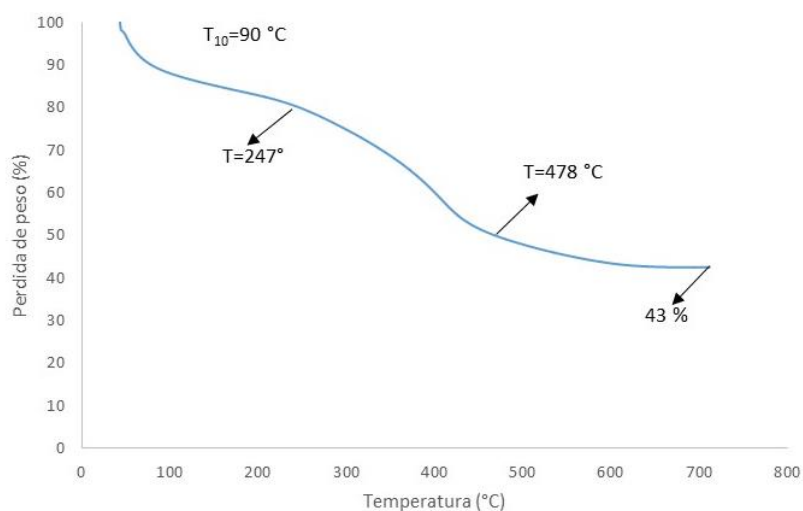


Figura 3.15 Termograma de la muestra de suelo M3

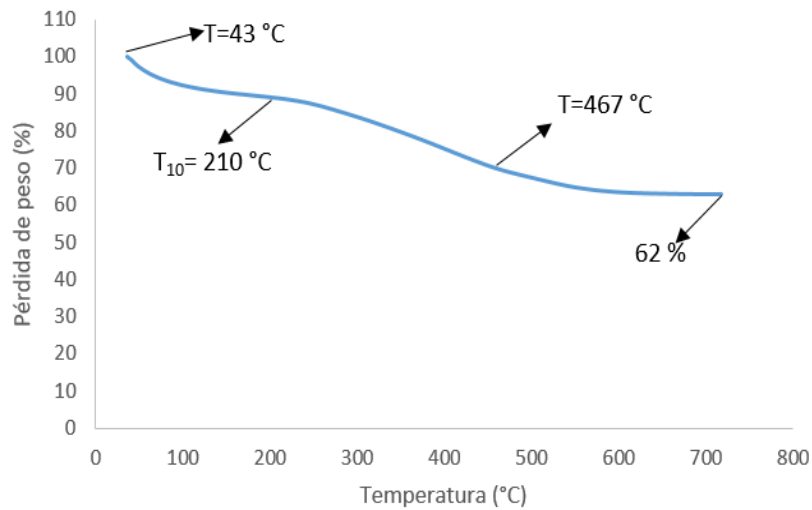


Figura 3.16 Termograma de la muestra de suelo M4

3.10 DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE CARGA CERO

El punto de carga cero, PZC, se define como el valor del pH en el cual la carga neta total (externa e interna) de las partículas sobre la superficie del material adsorbente es neutra, es decir, el número de sitios positivos y negativos es igual, la determinación del PZC nos ayuda a seleccionar el valor apropiado de pH en el proceso de remoción del contaminante en estudio para alcanzar una mayor eficiencia (Amaringo et al., 2013).

En la Tabla 3.12 se presentan los resultados obtenidos con soluciones 0.01 M de cloruro de sodio (NaCl) ajustados a diferentes valores de pH inicial (pH_0); los valores de pH en el equilibrio corresponden a los medidos después de estar en contacto con la muestra de suelo M3 y M4.

Tabla 3.12 Valores de pH inicial y en el equilibrio en la determinación del punto de carga cero para muestra M3 y M4.

Muestra 3			Muestra 4		
pH_0	pH_{eq}	ΔpH	pH_0	pH_{eq}	ΔpH
5.02	5.75	0.75	5.02	6.09	1.07
7.04	7.21	0.17	7.04	6.31	-0.73
9.04	7.17	-1.86	9.04	6.86	-2.17
10.06	7.14	-2.92	10.06	7.26	-2.79

El cálculo del punto de carga cero de la muestra de suelo 3 y 4, se determinó trazando la gráfica pH_0 contra ΔpH ($pH_{eq} - pH_0$). La intersección de las curvas con el eje de las abscisas igual a cero donde ($pH_{eq} = pH_0$) proporciona el valor de pH correspondiente al punto de carga cero, en la muestra 3 fue de pH 7.2 (Figura 3.17) y de aproximadamente 6 en la muestra 4 (Figura 3.18).

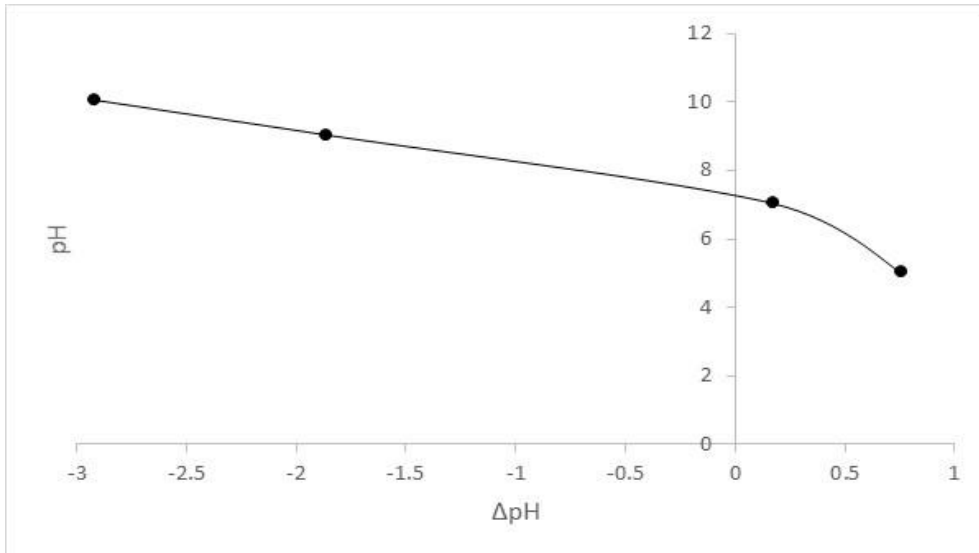


Figura 3.17 ΔpH contra pH_0 para la muestra M3

Como se puede observar en la Figura 3.17, el valor es muy similar al reportado por Jiménez y colaboradores en 2016 que fue de 7.9. Sakurai y colaboradores en 1988 reportaron diferentes valores de pH_{Pzc} de 4.7 a 6.3 para suelos andosoles de Japon, mientras para suelos oxioles y ultisoles de Tailandia están por debajo de 4.2 esto depende del origen de las muestras de suelo.

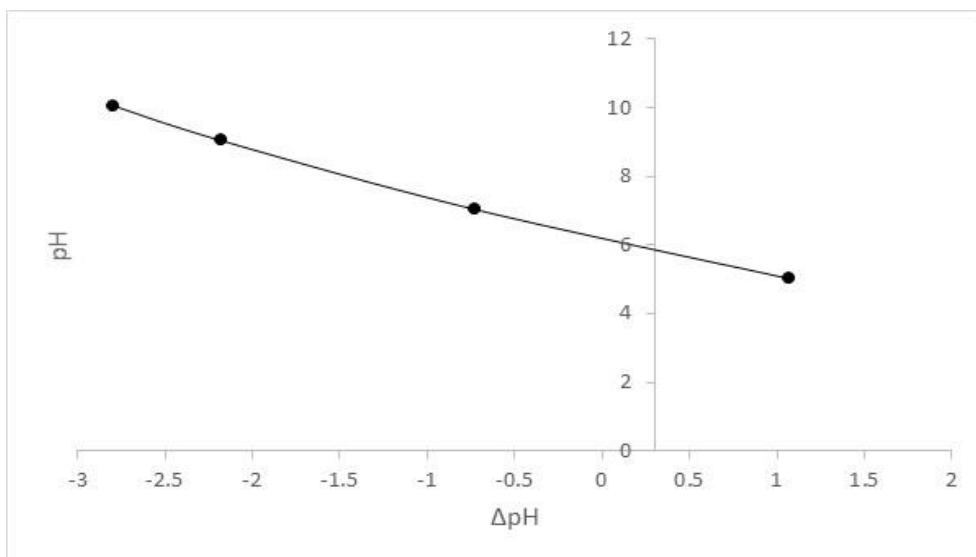


Figura. 3.18 ΔpH contra pH_0 para la muestra M4

La diferencia entre los valores de pH_{PzC} se debe a la diferencia de acidez de cada adsorbente. Un pH_{PzC} bajo indica que el compuesto es ácido y fácilmente protonado. El valor pH_{PzC} se obtiene cuando los adsorbentes tienen una carga neutra. A pH ácido donde $pH < pH_{PzC}$, la aparición de iones H^+ causa una carga positiva. Mientras tanto, a pH alcalino alto donde $pH > pH_{PzC}$, el exceso de iones OH^- causan la desprotonación del H^+ (Fabryanty et al., 2017).

3.11 CURVA DE CALIBRACIÓN

En la Tabla 3.13 se muestran los datos obtenidos de absorbancia y concentración de cada estándar de cobalto, empleadas para la elaboración de una de las curvas de calibración en las pruebas de contacto.

Tabla 3.13 Valores para la curva de calibración de cobalto

Concentración mg/L	Absorbancia nm
1	0.0106
2	0.0327
4	0.0738
5	0.0872
6	0.1085

En la Figura 3.19 se muestra la curva de calibración de la solución de cobalto con una concentración de 1, 2, 4, 5, 6 mg/L, teniendo un coeficiente de correlación de 0.9965.

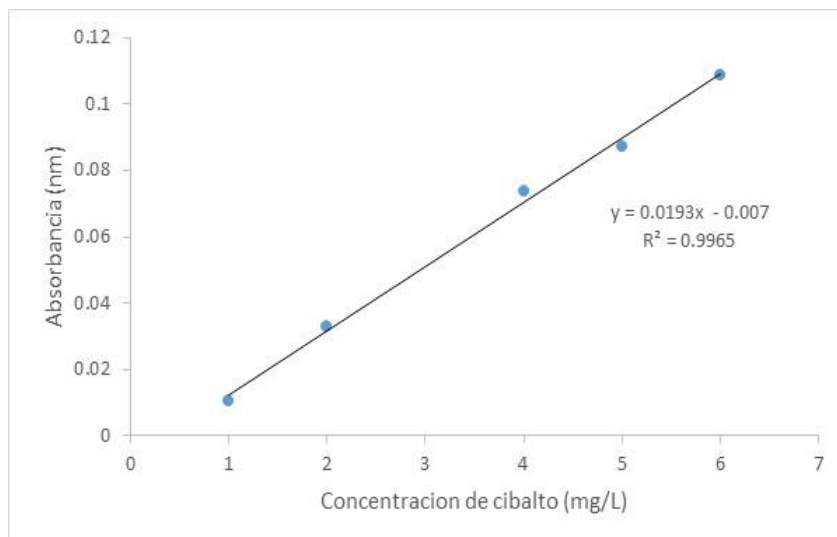


Figura 3.19 Curva de calibración de cobalto

Para las cinéticas de adsorción se muestra en la Tabla 3.14 los valores de absorbancia y concentración de la solución de cobalto de 1, 3, 5, 7 mg/L, en la Figura 3.20 se muestra la curva de calibración.

Tabla 3.14 Valores para la curva de calibración de cobalto en la cinética

Concentración mg/L	Absorbancia nm
1	0.0423
3	0.0881
5	0.1359
7	0.1843

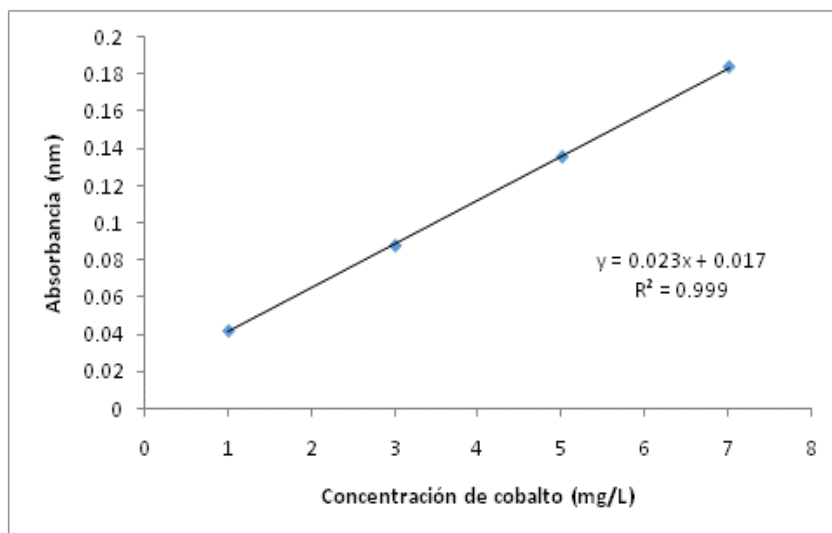


Figura 3.20 Curva de calibración de cobalto de la cinética

En la Figura 3.21 se muestra la curva de calibración del cobalto, en concentraciones de 3, 5, 6, 10 y 15 mg/L, utilizadas en las isotermas de adsorción, donde se graficaron los valores de concentración contra la absorbancia; en la Tabla 3.15 se presentan los datos obtenidos.

Tabla 3.15 Valores para la curva de calibración de cobalto en la isoterma

Concentración mg/L	Absorbancia nm
3	0.0345
5	0.0567
6	0.0752
10	0.1093
15	0.1472

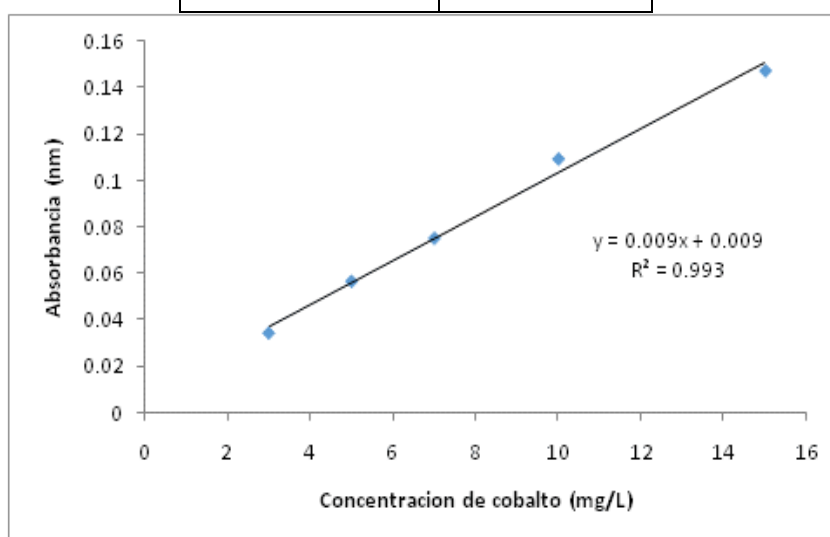


Figura 3.21 Curva de calibración de cobalto de la isoterma

3.12 PRUEBA DE CONTACTO CON SOLUCIONES DE COBALTO

En la Tabla 3.16 se presentan las cantidades de cobalto removidas durante la primera prueba de contacto con las diferentes muestras de suelo, tratadas (eliminación de materia orgánica) y sin tratar (con materia orgánica), en todos los casos las muestras se agitaron durante 24 h, y se pusieron en contacto con una solución de cobalto a una concentración inicial de 5 mg/L.

Tabla 3.16 Datos de adsorción de cobalto en diferentes tipos de muestra de suelo.

Nomenclatura	q(mg/g)
M1-100: Muestra 1 San Juan de la Huertas, Zinacantepec, suelo natural, malla 100	0
M1T-100: Muestra 1 San Juan de la Huertas, Zinacantepec, suelo sin M.O, malla 100	0
M2-100: Muestra 2 San Juan de la Huertas, Zinacantepec, suelo natural, malla 100	0
M2T-100: Muestra 2 San Juan de la Huertas, Zinacantepec, suelo sin M.O, malla 100	0
M3-100: Muestra 3 Cerrillo, Tlachaloya, suelo natural, malla 100	0.0144±0.11
M3T-100: Muestra 3 Cerrillo, Tlachaloya, suelo sin M.O, malla 100	0.0049±0.04
M4-100: Muestra 4 Metepec, suelo natural, malla 100	0.0343±0.11
M4T-100: Muestra 4 Metepec, suelo sin M.O, malla 100	0.0069±0.21
M1T-200: Muestra 1 San Juan de la Huertas, Zinacantepec, suelo natural, malla 200	0.0024±0.13
M2T-200: Muestra 2 San Juan de la Huertas, Zinacantepec, suelo sin M.O, malla 200	0
M3T-200: Muestra 3 Cerrillo, Tlachaloya, suelo natural, malla 200	0.0014±0.13
M4T-200: Muestra 4 Metepec, suelo sin M.O, malla 200	0.0005±0.09
M1T-12: Muestra 1 San Juan de la Huertas, Zinacantepec, suelo sin M.O, malla 12	0.0016±0.29
M2T-12: Muestra 2 San Juan de la Huertas, Zinacantepec, suelo sin M.O, malla 12	0.0024±0.34
M3T-12: Muestra 3 Cerrillo, Tlachaloya, suelo sin M.O, malla 12	0.0049±0.30
M4T-12: Muestra 4 Metepec, suelo sin M.O, malla 12	0.0026±0.12

En la Figura 3.22 se observa que las muestras que tuvieron un mejor resultado son la M3, M4, M3T de malla 100, malla 200 la M3 y de malla 12 la M1T, M2T M3T M4T.

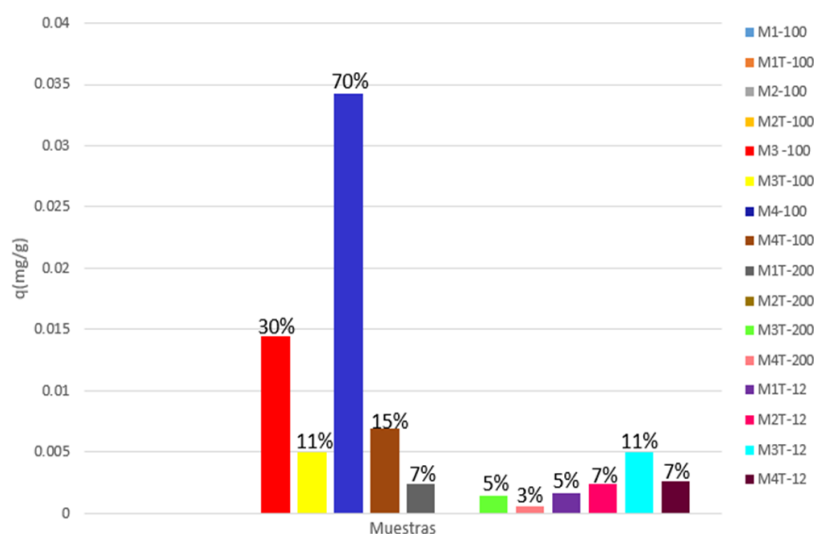


Figura 3.22 Prueba de contacto de las muestras de suelo

Los resultados obtenidos en las pruebas de contacto de soluciones de cobalto de una concentración inicial de 5 mg/L con las muestras de suelo, indicaron que los mejores resultados se obtuvieron en las muestras sin tratar M3-100 y M4-100, es decir las que contienen materia orgánica. La mayor remoción se presentó en la muestra M4 malla 100 con el 70%, seguida de la M3 malla 100 con 30% de remoción. En cuanto a las muestras tratadas las que presentaron una mayor remoción de cobalto fueron la M3T-100 y M3T-12 ambas con el 12% de remoción, seguidas de las muestras M2T-12 y M4T-12 ambas con un 7% de remoción. La remoción de la solución de cobalto por las muestras de suelo M3-100 y M4-100 se le puede atribuir principalmente al contenido de materia orgánica presente en las muestras; aunado a la presencia de la arcilla montmorillonita. En el caso de las muestras tratadas, la capacidad de remoción del cobalto se le atribuye al contenido de los minerales presentes en la muestra, principalmente la montmorillonita.

Jalali y colaboradores (2016) obtuvieron una capacidad de remoción de cobalto igual a 46.1 mg/kg y 48.6 mg/kg, en dos muestras de suelos calcáreos de regiones áridas y semiáridas en Irán después de que fueron puestas en contacto con una solución acuosa de 5 mg Co/L, este valor es muy cercano a 34 mg Co/kg

que fue la máxima capacidad de remoción encontrada en este trabajo para la muestra M4-100, que corresponde a un suelo agrícola de Metepec sin tratar y tamizada a malla 100.

3.13 CINÉTICA DE ADSORCIÓN DEL COBALTO EN MUESTRAS DE SUELO

Los experimentos cinéticos se realizaron con los materiales que presentaron mayor capacidad de remoción los cuales fueron M3 y M4. En la Tabla 3.17 se presentan los resultados de las capacidades de remoción obtenidas en la cinética de adsorción a una concentración inicial de 5 mg/L a diferente tiempo de contacto.

Tabla 3.17 Adsorción de cobalto a una concentración inicial de 5 mg/L, por los materiales a diferentes tiempos de contacto

Tiempo	M3 qt (mg/g)	M4 qt (mg/g)
7 min	0.050±0	0
15 min	0.104±0.002	0.147±0.006
30 min	0.091±0.009	0.176±0.021
1 h	0.084±0.013	0.154±0.001
3 h	0.121±0.035	0.191±0.030
6 h	0.103±0.005	0.231±0.006
9 h	0.112±0.011	0.241±0.002
12 h	0.113±0.001	0.306±0.009
18 h	0.096±0.007	0.301±0.000
24 h	0.081±0.012	0.304±0.007
36 h	0.091±0.015	0.316±0.021
48 h	0.098±0.006	0.339±0.010

Como se puede observar la muestra que presentó mayor remoción de cobalto fue la muestra M4 esto tal vez se deba al contenido de materia orgánica en la muestra. En la Tabla 3.18 se presentan los porcentajes de remoción obtenidos para los materiales empleados en la cinética de adsorción.

Tabla 3.18 Porcentaje de remoción de cobalto en muestras de suelo a diferentes tiempos

Tiempo	M3		M4	
	% Remoción	pH	% Remoción	pH
7 min	19	2.60	0	2.74
15 min	25	2.74	36	2.85
30 min	22	2.86	41	3.09
1 h	24	2.87	37	2.97
3 h	29	2.98	45	3.15
6 h	25	2.83	58	3.72
9 h	27	2.94	63	3.86
12 h	26	3.00	70	4.12
18 h	23	3.04	71	4.08
24 h	20	2.97	70	4.20
36 h	22	2.96	76	4.33
48 h	23	2.99	79	4.38

El material que mayor capacidad de remoción tuvo fue la M4 en un tiempo de 48 h (0.339 ± 0.010), con un porcentaje de remoción de 79%, mientras que la M3 la mayor capacidad de remoción fue a las 3 h (0.121 ± 0.035), con un porcentaje de remoción de 29%. En la Figura 3.23 se presentan las curvas de las cinéticas de remoción del cobalto en solución acuosa con los materiales en estudio, alcanzando el equilibrio a las 24 h, como se puede observar en la gráfica. Jalali y cols. 2016 realizaron experimentos cinéticos donde ellos alcanzaron el equilibrio a las 24 h, este resultado corresponde a los reportados en este trabajo.

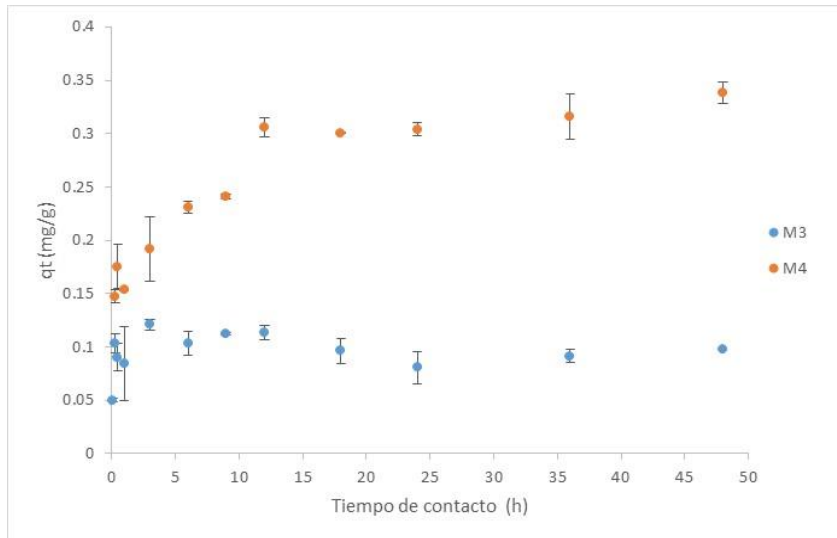


Figura 3.23 Cinética de adsorción de cobalto en muestras de suelo con una concentración de 5 mg/L.

En las Figuras 3.24 y 3.25 se muestran las gráficas de los ajustes de los datos experimentales de la adsorción del cobalto por las muestras de suelo, los modelos cinéticos utilizados fueron Lagergren, Elovich y Ho-McKay.

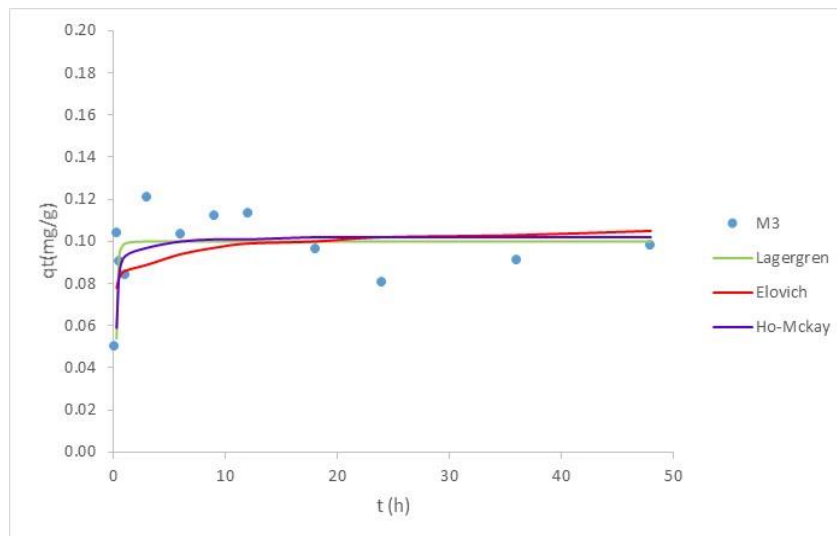


Figura 3.24 Modelos cinéticos aplicados al proceso de adsorción del cobalto con la muestra de suelo M3.

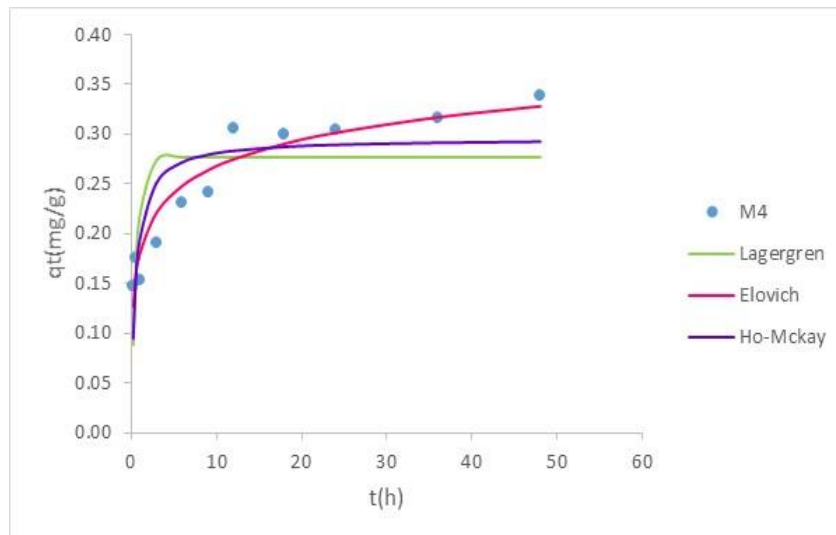


Figura 25. Modelos cinéticos aplicados al proceso de adsorción del cobalto con la muestra de suelo M4

En la Tabla 3.19 se presentan los parámetros cinéticos obtenidos a partir de los ajustes con los modelos cinéticos para la adsorción del cobalto con las muestras de suelo; de acuerdo a la Figura 3.34 el modelo que mejor se ajusta es de Lagergren con un coeficiente de determinación r^2 0.747 en la muestra M3 y en la Figura 3.35 en la muestra M4 el modelo que mejor se ajusta la de Elovich con un coeficiente de determinación $r^2=0.953$, este modelo nos indica que hay un proceso de quimiadsorción, el cual supone que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos (Figueroa et al., 2015).

Tabla 3.19 Parámetros cinéticos determinados para la adsorción del cobalto.

Material	q_{eexp}	Lagergren			Elovich			Ho-McKay		
		q_e	k_1	r^2	A	β	r^2	q_e	k_2	r^2
M3	0.080	0.099	11.207	0.747	No se ajusta			0.102	194.303	0.709
M4	0.304	No se ajusto			25.956	4.005	0.953	6.407	0.296	0.827

Donde:

q_e : mg/g k_1 : h^{-1} α : mg/g*h β : g/mg k_2 : mg/g*h

Como el adsorbente contiene feldspatos, montmorillonita y hierro, la adsorción sobre este material podría explicarse por medio de una competencia entre el intercambio catiónico y el enlace a la superficie compartiendo uno o varios ligandos como oxígeno, sodio o calcio y por la presencia de oxohidróxidos de hierro ($FeOH^{2+}$), con respecto a la presencia de la montmorillonita $((Na,Ca)_{0.33}(Al,Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O)$ en el material (Jiménez-Reyes y Solache-Ríos, 2016).

3.14 ISOTERMA DE ADSORCIÓN DEL COBALTO EN MUESTRAS DE SUELO

Para la realización de las isotermas de adsorción del cobalto se utilizaron los mismos materiales utilizados en la cinética, donde se variaron las concentraciones pero a un determinado tiempo de contacto que fue de 24 h. Los resultados obtenidos se presentan en las Tablas 3.20 y 3.21. De las dos muestras de suelo donde q_e representa la cantidad de cobalto adsorbido en el suelo y C_e es la concentración del cobalto en la solución, también se presentan los pH de las soluciones antes y después del contacto con el material, así como el porcentaje de remoción del cobalto con respecto a la concentración inicial.

Tabla 3.20 Datos obtenidos de las isotermas de adsorción de la M3.

C_o (mg/L)	pH ₀	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	pH _e	Porcentaje de remoción (%)
1.092	3.48	0.107±0.002	0±0	3.99	0
2.830	2.83	0.150±0.018	1.328±0.018	3.59	53
4.220	2.58	0.050±0.012	3.711±0.012	2.95	12
6.306	2.47	0.182±0.010	4.526±0.0.10	2.77	29

Tabla 3.21 Datos obtenidos de los materiales de adsorción de la M4

C_o (mg/L)	pH ₀	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	pH _e	Porcentaje de remoción (%)
1.092	3.48	0.109±0.001	0±0	4.05	0
2.830	2.83	0.194±0.064	0.892±0.064	3.89	68
4.220	2.58	0.243±0.015	1.776±0.165	4.71	58
9.008	2.47	0.561±0.006	3.384±0.063	4.04	66

En ambas muestras de suelo no removieron el cobalto cuando la concentración inicial fue de aproximadamente 1 mg/L, la muestra que presentó mayor remoción fue la M4 con una concentración inicial aproximadamente de 2 mg/L hasta 9 mg/L, al tener una concentración de 10 mg/L el porcentaje de adsorción disminuyó.

En la Figura 3.26 se presenta la gráfica de la isoterma donde se observa la mayor capacidad de adsorción de M3 de 0.182±0.010 mg/g. del cobalto. En esta muestra hay variación en la remoción debido a que el sobrenadante presentó un precipitado, se podría atribuir que el precipitado está afectando en la adsorción

del cobalto. Los datos de las isothermas no se pudieron ajustar a los modelos de Freundlich, Langmuir y Langmuir-Freundlich debido a la variación de los resultados.

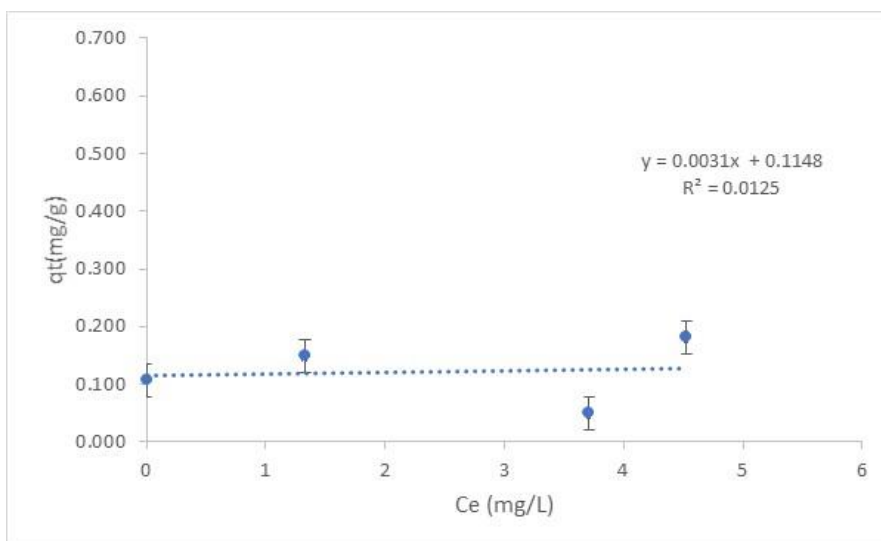


Figura 3.26 Isothermas de adsorción del cobalto en la M3

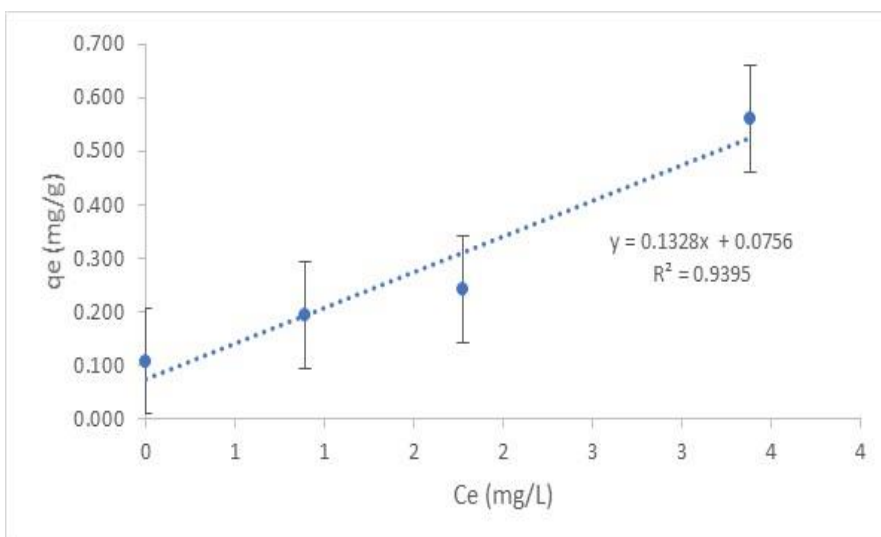


Figura 3.27 Isotherma de adsorción del cobalto en la M4

En la muestra M4 la mayor capacidad de adsorción fue de aproximadamente de 0.561 ± 0.416 mg/g, esta muestra se ajusta a un modelo lineal como se muestra en la Figura 3.27, al trazar una línea recta a través de los puntos correspondientes al tiempo de contacto del suelo con la solución de cobalto, se observa que tiende a pasar por el origen con un coeficiente de correlación ($R^2=0.9395$), lo que nos indica un efecto significativo de la difusión de iones del metal dentro de los poros del suelo y que de acuerdo a las características que

tiene este tipo de suelo, presenta mayor cantidad de materia orgánica y tal vez una alta CIC que le confieren una alta superficie de contacto y afinidad por el metal presente en la solución del suelo.

3.15 EFECTO DEL pH

En la Tabla 3.22 se muestran los resultados obtenidos del efecto de la variación del pH de la adsorción del cobalto. Los valores de pH de las soluciones fueron de 3, 5 y 9 para ambas muestras de suelo. Los datos indican que la mejor adsorción de cobalto se llevó a cabo aproximadamente a pH 5 en el equilibrio que inicialmente tenía un pH de 3 en ambas muestras de suelo, y que a pH mayores el porcentaje de remoción va disminuyendo como se puede observar en la tabla, esto se debe a que la adsorción de cobalto llegó a un punto de equilibrio disminuyendo la adsorción al aumentar el pH de acuerdo a lo reportado por Arimannejad y cols. (2019).

Tabla 3.22 Efecto del pH en la remoción del cobalto en la muestra M3 y M4

M3			M4	
pH ₀	q _e (mg/g)	pH _e	q _e (mg/g)	pH _e
3	0.042	5.41	0.213	5.85
5	0	6.46	0.101	6.32
9	0	7.38	0	6.38

De acuerdo a Jiménez y cols. (2016) la especiación química del cobalto está presente en forma Co²⁺ en un rango de pH 4 a 8. El cobalto se hidroliza a valores de pH superiores a 7.5; por lo tanto, a pH 10, se precipita. El pH es un parámetro importante en los procedimientos de sorción debido a la ionización de los grupos funcionales de la superficie y la composición de las soluciones.

3.16 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS TERMODINÁMICOS DE ADSORCIÓN DE COBALTO EN MUESTRAS DE SUELO

En la Tabla 3.23 se presentan los resultados obtenidos en la isoterma de adsorción del cobalto a diferentes temperaturas de 10, 20 y 30 °C en la muestra de suelo (M3) con un tiempo de contacto de 12 h, con una concentración inicial de 5 mg/L.

Tabla 3.23 Isotherma de adsorción del cobalto a 10, 20 y 30 °C en la muestra M3

T	C _e	q _e
10	4.326	0.106±0.012
20	4.316	0.106±0.014
30	4.019	0.110±0.052

Donde se puede observar que la capacidad máxima de adsorción de la muestra M3 con respecto a la desviación estándar no hay diferencia significativa, debido a esto no se pudieron calcular los parámetros termodinámicos (ΔH , ΔS y ΔG).

Para calcular los parámetros termodinámicos de la muestra M4 se utilizaron los datos obtenidos en las isotermas que se muestran en la Tabla 3.24.

Tabla 3.24 Isotherma de adsorción del cobalto a 10, 20 y 30 °C en la muestra M4

T	C _e	q _e
10	1.910	0.345±0.002
20	1.977	0.313±0.016
30	3.033	0.234±0.027

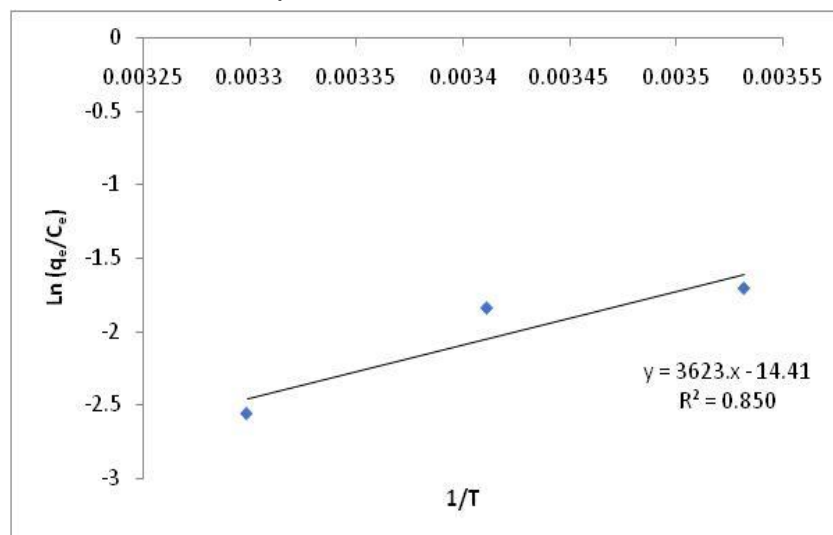
Para el análisis termodinámico de la muestra M4 se utilizó la ecuación de Van't Hoff, en la Tabla 3.25 se muestran los valores de C_e (concentración del cobalto al equilibrio en el sobrenadante) y q_e (miligramos de cobalto removido por gramo de suelo) sustituidos en la ecuación.

Tabla 3.25 Ecuación de Van't Hoff linealizada, C_e y q_e para determinar ΔH y ΔS de adsorción de cobalto por la muestra de suelo M4.

Ecuación de Van't Hoff	T (K)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)
$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T}\right)$	283.15	1.9096	0.3451
	293.15	1.9773	0.3126
	303.15	3.0326	0.2339

En la Figura 3.28 se muestra el ajuste lineal de la ecuación de Van't Hoff para el cálculo de ΔH y ΔS de adsorción para la muestra M4, donde se grafica $1/T$ contra $\ln(q_e/C_e)$, de la pendiente se calculó ΔH mientras que de la ordenada al origen se calculó ΔS .

Figura 3.28 Ecuación de Van't Hoff linealizada para el cálculo de ΔH y ΔS de adsorción para muestra de suelo M4



Una vez calculados los valores de ΔH y ΔS , se determinó el valor de la energía libre de Gibbs a 10, 20 y 30 °C con la ecuación $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$. En la Tabla 3.26 se muestran los valores de los parámetros termodinámicos determinados.

Tabla 3.26 Parámetros termodinámicos calculados para la muestra de suelo M4.

Ecuación	Parámetro	Valor obtenido
$\ln \left(\frac{q_e}{C_e} \right) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$	ΔH	-30.1216 kJ/mol
	ΔS	-119.8047 J/mol*K
$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	283.15 K	3.8011 kJ/mol
	293.15 K	4.9991 kJ/mol
	303.15 K	6.1972 kJ/mol

El valor de ΔH obtenido (-30.1216 kJ/mol) indica que el proceso de adsorción del cobalto en la muestra de suelo M4 es un proceso exotérmico. Por otro lado cuando ΔH tiene valores menores a 84 kJ/mol, se trata de un proceso de fisisorción, esto puede explicarse debido a las fuerzas débiles de atracción entre el sorbato y sorbente (Errais et al., 2011 y Bekçi et al., 2006).

Los valores positivos de ΔG obtenidos a las diferentes temperaturas indican la no espontaneidad del proceso de adsorción del cobalto.

4. CONCLUSIONES

El pH de las muestras de suelo se analizó mediante la norma NOM-021-REACT-2000, los valores promedios encontrados para las muestras tamizadas a los diferentes tamaños de malla son: M1 pH≈ 4.5, M2 pH≈ 4.8. M3 pH≈ 6.5 y M4 pH≈6.3. De acuerdo a la norma antes mencionada las muestras M1 y M2 pueden clasificarse como suelos fuertemente ácidos; y las muestras M3 y M4 como suelo neutro.

Los valores de promedio de la conductividad eléctrica obtenidos en las muestras de suelo analizadas de acuerdo a la NOM-021-REACT-2000, presentaron los siguientes valores: M1≈0.13, M2≈0.15, M3≈0.06 y M4≈0.07 dS·m⁻¹. En todos los casos la conductividad fue menor a 1 dS·m⁻¹ por lo cual todas las muestras pueden ser consideradas como suelos muy salinos.

En el análisis por la técnica de difracción de rayos X se observaron los principales componentes minerales de las muestras de suelo, de entre los cuales sobresalieron cuarzo, albita, illita, montmorillonita, caolinita y halita.

Los resultados obtenidos del área específica (m²/g) y volumen de poro (cm³/g) para las muestras de suelo analizadas fueron: M1 10.8 y 0.014, M2 10.4 y 0.017, M3 14.8 y 0.025, M4 19.2 y 0.075 de acuerdo a la clasificación por la IUPAC estos materiales pueden ser clasificados como mesoporosos. Lo que indica que las muestras de suelo pueden adsorber metales presentes en escorrentías de agua debido a espacios vacíos presentes en su estructura.

Por medio de la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y microanálisis elemental por espectrometría de rayos X de energía dispersa (EDS) se observó que las muestras de suelo M3 y M4 muestran partículas en formas irregularidades que varían en formas y tamaños con formas rugosas a 50x, las cuales contienen O, Si, C, Al, K, Na, Fe, Ca, Mg y Ti.

Los valores obtenidos para el punto de carga cero son: M3=7.6 y M4=6, lo que indica diferencias de carga entre la superficie de las muestras de Tlachaloya y Metepec.

Los resultados obtenidos en las pruebas de contacto de soluciones de cobalto de una concentración inicial de 5 mg/L con las muestras de suelo, indicaron que

los mejores resultados se obtuvieron en las muestras sin tratar M3-100 y M4-100, alcanzando remociones de 70 y 30%, respectivamente.

Las muestras tratadas presentaron menores remoción de cobalto, la M3T-100 y M3T-12 ambas con el 12% de remoción, seguidas de las muestras M2T-12 y M4T-12 ambas con un 7% de remoción. La remoción de la solución de cobalto en las muestras de suelo M3-100 y M4-100 se le puede atribuir principalmente al contenido de materia orgánica presente en las muestras aunado a la presencia de la arcilla montmorillonita. En el caso de las muestras tratadas la capacidad de remoción del cobalto se le atribuye al contenido de los minerales presentes a la muestra, principalmente la montmorillonita.

La determinación del punto de carga cero en la muestra de suelo M3 fue de 7.4 y en la M4 de 6 lo que indica que el cobalto puede estar presente en Co^{+2} hasta pH 10 que es cuando se empieza a precipitar.

En las cinéticas de adsorción de cobalto la muestra que presentó mayor remoción fue la M4 este se le puede atribuir a que presenta mayor contenido de materia orgánica debido a la composición mineralógica y concentración de metales elementos traza, por lo que hay una mayor capacidad de intercambio de catiónico que la muestra M3.

En el análisis termodinámico sólo se calculó en la muestra M4 ya que los resultados fueron favorables para dicho análisis, el valor de ΔH negativo indica que se trata de un proceso exotérmico. El valor de la energía libre de Gibbs ΔG indica que la adsorción del cobalto es un proceso no espontáneo.

6. FUENTES CONSULTADAS

Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR). (2004). *Reseña Toxicológica del Cobalto*. Departamento de Salud y Servicios Humanos de EU, Servicio de Salud Pública. Atlanta, GA 30333.

Albanese, S., Sadeghi, M., Lima, A., Cicchella, D., Dinelli, E., Valera, P., Falconi, M., Demetriades, A., De Vivo, B., The GEMAS Project Team. (2015). GEMAS: Cobalt, Cr, Cu and Ni distribution in agricultural and grazing land soil of Europe. *Journal of Geochemical Exploration*, 154, 81–93.

Álvaro-Ruíz, J. M. (2011). *Sorción de compuestos orgánicos de interés ambiental en zeolitas modificadas*. Tesis de Grado. Instituto Tecnológico de Toluca.

Amaringo, V. F. A. y Hormaza, A. A. (2013). Determinación del punto de carga cero y punto isoelectrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*. Volumen 4. Número 2. ISSN 2145-6097.

Arias, J. C. A. (2007). *Suelos tropicales*. Editorial Universidad Estatal a Distancia. San José. Costa Rica.

Bautista, Z. F. (1999). *Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales pesados*. Yucatán, México. Ediciones de la Universidad Autónoma de Yucatán, Mérida. Volumen 1.

Bernier, M. H., Levy, G. J., Fine, P., Borisover, M. (2013). Organic matter composition in soils irrigated with treated wastewater: FT-IR spectroscopic analysis of bulk soil samples. *Geoderma*, 209–210, 233–240.

Bekçi, Zehra., Seki, Yoldaş., Yurdakoç, M., Kadir. (2006). Equilibrium studies for trimethoprim adsorption on montmorillonite KSF. *Journal of Hazardous Materials B133*, pp. 233–242.

Blust, R. (2011). Cobalt, *Fish Physiology: Homeostasis and Toxicology of Essential Metals, Part A*. Vol. 31. Elsevier. pp. 291–326.

Cámara, M. F. and Moreno, R. R. (2016). *Cobalt: Toxicology*. Universidad de Córdoba, Córdoba, Spain. Elsevier Ltd.

Cannane, N. O. A., Rajendran, M., Selvaraju, R. (2013). FT-IR spectral studies on polluted soils from industrial area at Karaikal, Puducherry State, South India. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 110, 46–54.

Casanova, O. E. F. (2005). *Introducción a la ciencia del suelo*. Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico. Universidad Central de Venezuela. Caracas.

Cepeda, D. M. J. (2012). *Química de suelos*. Editorial Trillas. México.

Cerquera, A. A., Rodríguez, M. C. A., Ruano, F. D. F. (2017). Análisis mineralógico, químico y porosimétrico de los agregados pétreos de una cantera perteneciente a la formación geológica de la sabána en el municipio de Soacha–Cundinamarca. Universidad Católica de Colombia Facultad de Ingeniería. Trabajo de grado para optar al título de Especialista en Ingeniería de Pavimentos.

Chauhana, R., Kumara, R., Diwanb, P. K., Sharmaa, V. (2020). Thermogravimetric analysis and chemometric based methods for soil examination: Application to soil forensics. *Forensic Chemistry* 17. 100191.

Chungata, C. L. A. (2017). Estudio del área superficial específica en la caracterización de los catalizadores a utilizarse en la gasificación catalítica para la producción de hidrógeno. Trabajo de titulación previo a la obtención del Título de Ingeniero Químico. Cuenca-Ecuador.

Cortés Martínez Raúl. 2007. Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y 4-clorofenol. Tesis para obtener el grado de doctor en Ingeniería con énfasis en Ciencias del Agua. Universidad Autónoma del Estado de México.

Contreras, O. N. (2014). Evaluación del procesos de sorción de los colorantes rojo 5 y amarillo 5 en un mineral arcilloso modificado con hierro. Tesis para obtener el grado de maestra en ciencias en ingeniería ambiental. Instituto Tecnológico de Toluca. Metepec, Estado de México.

Díaz-Nava, M. C., Olguín, M. T., y Solache-Ríos M. (2012). Adsorption of phenol onto surfactants modified bentonite. *J Incl Phenom Macrocycl Chem*, 74:67–75.

Dorronsoró, F. C. (2007). Propiedades físicas del suelo. Departamento de Edafología y química agrícola. Universidad de Granada, España.

Edelsteina, M., Ben H. M. (2018). Heavy metals and metalloids: Sources, risks and strategies to reduce their accumulation in horticultural crops. *Scientia Horticulturae* 234. pp. 431–444.

Errais Emna, Duplay Joelle, Darragi Fadila, M'Rabet Inès, Aubert Amélie, Huber Fabienne y Morvan Gilles. (2011). Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters. *Desalination* 275, Pp. 74–81.

Fabryanty, R., Valenciaa, C., Soetaredjoa, F. E., Putrob, J.N., Santosoa, S. P., Kurniawanb, A., Yi-Hsu, J., Ismadjia, S. (2017). Removal of crystal violet dye by adsorption using bentonite–alginate composite. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5. 5677–5687.

Figueiredo, M.O., Silva, T.P., Batista, M.J., Leote, J., Ferreira, M.L, Limpo, V. (2011). Uranium in surface soils: An easy and quick assay combining X-ray diffraction and X-ray fluorescence qualitative data. *Journal of Geochemical Exploration* 109. p 134–138.

Figuroa, D., Moreno, A., Hormaza, A. (2015). Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, vol. 14, No. 26 pp. 105-120 ISSN 1692 – 3324, 208 p. Medellín, Colombia.

Fitter, A. H., Kay, R. K. M. (1987). *Environmental Physiology of Plants*. Academic Press. San Diego.

Galán, A. y Romero, E. 2008. Contaminación de suelos por Metales pesados. *Macla Revista de la sociedad española de mineralogía* 10.

Garrido, V. M. S. (1994). Interpretación de análisis de suelo. Instituto Nacional de Reforma y desarrollo agrario.

Gray, J. E., Eppinger, R. G. (2012). Distribution of Cu, Co, As, and Fe in mine waste, sediment, soil, and water in and around mineral deposits and mines of the Idaho cobalt belt, USA. *Appl. Geochem.* 27, 1053–1062.

Gupta, V. K., Suhas. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal. *Journal of Environmental Management* 90: 2313–2342.

Gutiérrez-Segura, E. (2011). Remoción de azul índigo y cadmio presentes en soluciones acuosas empleando un material zeolítico modificado y un material carbonoso activado. Tesis de Grado. Universidad Autónoma del Estado de México.

Herber, L. G. (2011). Conductividad Eléctrica aparente como herramienta para delimitar Zonas de Manejo Sitio Específico en Maíz (*Zea mays*) en la Provincia de Corrientes. Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias en Mecanización Agraria. Universidad Nacional de la Plata.

Hernández-Hernández, K. A. (2016). Síntesis de nanocompositos polímero/arcillosos para la remoción de compuestos fenólicos. Tesis de Posgrado. Instituto Tecnológico de Toluca.

Hobley, E., Willgoose, G. R., Frisia, S., Jacobsen, G. (2014). Vertical distribution of charcoal in a sandy soil: evidence from DRIFT spectra and field emission scanning electron microscopy. *European Journal of Soil Science*, 65, 751–762.

Honda, P. S. (2010). *Trace Elements in Soils*. Wiley.

INEGI. (2007). Conjunto de Datos Vectorial Edafológico, Serie II, escala 1: 250 000 (Continuo Nacional). México.

INTAGRI. (2015). La Capacidad de Intercambio Catiónico del Suelo. Serie Suelos. Núm. 09. Artículos Técnicos de INTAGRI. México. 3 p.

IUPAC (1972). *Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt. 1, Colloid and Surface Chemistry*. *Pure Appl. Chem.* 31, 578.

IUSS. (2007). Base Referencial Mundial del Recurso Suelo. Primera actualización 2007. Informes sobre Recursos Mundiales de Suelos No. 103. FAO. Roma.

IUSS. (2014). Working Group WRB: World Reference Base for Soil Resources. *World Soil Resources Reports 106*, FAO, Rome. ISBN 978-92-5-108369-7.

Jalali, M. y Majeri, M. (2016). Cobalt sorption–desorption behavior of calcareous soils from some Iranian soils. *Chemie der Erde* 76 (2016) 95–102.

Jiménez, B. R. (2017). *Introducción a la contaminación de suelos*. España. Ediciones Mundi-Pensa.

Jiménez-Reyes, M., y Solache-Ríos, M. (2014). Chemical Behavior of Lanthanum in the Presence of Soils Components: Adsorption and Humate Complexes. *Water Air Soil Pollut.* Vol. 2213. pp. 1-13.

Jiménez-Reyes, M. y Solache-Ríos M. (2016). Chemical behavior of cobalt and cesium in the presence of inorganic components of a semiarid soil using water of nuclear purity. *Process Safety and Environmental Protection* 102, 288–293.

Jordán, L. A. (2006). *Manual de edafología*. Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Universidad de Sevilla.

Jordanova, D., Rao, S., Kotsev, T. y Jordanova, N. (2013). Industrial contamination of alluvial soils near Fe–Pb mining site revealed by magnetic and geochemical studies. *Geoderma* 192:237-248.

Juárez, R. B. (2018). *Respuesta morfológica y metabólica de los aminoácidos triptófano, lisina, metionina y prolina en los granos de Zea mays L. a diferentes dosis de composta elaborada con biosólidos*. Que para obtener el grado de doctora en ciencias ambientales. Instituto Tecnológico de Toluca.

Julca, O. A., Meneses, F. L., Blas, S.R., Bello, A. S. (2006). La materia orgánica, importancia y experiencias de uso en la agricultura. *IDESIA*. Chile. Volumen 24, N°1. pp. 49-61.

Kim, J. H., Gibb, H. J., Howe, P.D. (2006). *Cobalt and Inorganic Cobalt Compounds*. World Health Organization, Geneva.

Khan, M. A., Jung, W., Kwon O., Jung, Y. M., Paeng, K. J., Cho, S. Y., Jeon, B. H. (2014). Sorption studies of manganese and cobalt from aqueous phase onto alginate beads and nano-graphite encapsulated alginate beads. *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 4353–4362.

Koopal, L. K. (2001). International union of pure and applied chemistry. Commission on Colloid and Surface Chemistry including Catalysis. Wageningen, The Netherlands.

Larios, B. M. (2014). Niveles de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb Y Zn en los suelos de ribera de la cuenca del rio Turia. Tesis para obtener el grado de maestro en Gestión de Suelos y Aguas. Universidad de Barcelona.

Lee, C., Chon, H. and Jung, M. 2001. Heavy metal contamination in the vicinity of the Daduk Au–Ag–Pb–Zn mine in Korea. *Appl Geochem* 16(11-12):1377–1386.

Leyva-Ramos, R. (2007) Importancia y aplicaciones de la adsorción en fase líquida, en sólidos porosos, preparación, caracterización y aplicaciones. J: C. Moreno-Piraján, Ediciones Uniandes, Bogotá, Colombia. p. 155-207.

Locoli, G. A., Zabaloy, M. C., Pasdevicelli, G., Gómez, M. A. (2019). Use of biogas digestates obtained by anaerobic digestion and co-digestion as fertilizers: Characterization, soil biological activity and growth dynamic of *Lactuca sativa* L. *Science of the Total Environment* 647, 11–19.

López, D. M. y Estrada, M. H. (2015). Propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo. Departamento de Manejo y Conservación de Recursos Naturales Tropicales. Campus de Ciencias Biológicas y Agropecuarias, Universidad Autónoma de Yucatán. Volumen 8, Número 1.

López-Tejedor, I., Sierra, M.J., Rodríguez, J., Millán, R. (2010). Estudio de la Absorción y Distribución del Mercurio en *Nerium Oleander* L. en la Ribera del Río. Valdeazogues (Estación de Chillón-Almadén). Informes técnicos Ciemat. Editorial CIEMAT pp. 4, Madrid (España).

Lotfy, S. M., Mostafa, A. Z. (2014). Phytoremediation of contaminated soil with cobalt and chromium. *J. Geochem. Explor.* 144, 367–373.

Madejová, J., Gates, W. P., and Petit, S. (2017). IR Spectra of Clay Minerals. *Developments in Clay Science*, Vol. 8. Elsevier Ltd. All rights reserved.

Martínez, L. F. (2013). Efecto de la diatomita en las propiedades del suelo para reducir el impacto ambiental causado por el uso de fertilizantes químicos. Tesis para obtener el grado de maestra en ciencias ambientales. Universidad Autónoma del Estado de México Toluca, México.

Matsuyama, A. A., Yano, S. S., Taninaka, T., Kindaichi, M. M., Sonoda, I., Tada, A., Akagi, H. (2017). Chemical characteristics of dissolved mercury in the pore water of Minamata Bay sediments. *Marine Pollution Bulletin* 129:503-511.

Medina, C. S.R.J., Manzón, P. J. Alonzo, R. L. J. (2014). Caracterización de Nanofibras de Óxido de Vanadio sintetizadas por el método de Electrohilado. Tesis que para obtener el grado de Maestría en Nanotecnología. Chihuahua, Chihuahua.

Navarro, G. G., Navarro, B. S. (2003). Química agrícola: el suelo y los elementos químicos esenciales para la vida. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid. España.

Norma Oficial Mexicana NOM-021-REACT-2000. Establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis.

Nieto, M. A. L. (2015). Adsorción del colorante amarillo básico 13 en una arcilla tipo montmorillonita. Que para obtener el título de ingeniero químico industrial. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. México D.F.

Ortega, A. S. (2018). Remoción del colorante amarillo 6 con una zeolita modificada y soportada en una matriz polimérica. Tesis que para obtener el grado de maestra en ciencias en ingeniería ambiental. Instituto Tecnológico de Toluca

Padmavathiamma, P. K., Li, L. Y. (2007). Phytoremediation technology: hyperaccumulation metals in plants. *Water Air Soil Pollut.* 184, 105–126.

Pérez-Jiménez, Y. (2017). Materiales arcillosos y compósitos Polímero-arcillosos para la remoción de 2, 4, 5-triclorofenol en soluciones acuosas. Tesis de Posgrado. Instituto Tecnológico de Toluca.

Pinedo-Hernández, S., Díaz-Nava, M. C., Solache-Ríos, M. (2012). Sorption behavior of brilliant blue FCF by a Fe-zeolitic tuff. *Water Air Soil Pollut.* 223 (1), 467-475.

Rubio, N. J. (2003). Monografía sobre recursos minerales de cobalto en España. Publicaciones del Instituto Geológico y Minero de España. pp. 215.

Reyes-Flores, A. V. (2015). Remoción del colorante rojo 40 de soluciones acuosas utilizando una zeolita férrica. Tesis de Grado. Instituto Tecnológico de Toluca.

Sakurai, K., Ohdate, Y., Kyuma, K. (1988). Comparison of salt titration and potentiometric titration methods for the determination of zero point of charge (zpc). *Soil Sci. Plant Nutr.* 34, 171–182.

Salazar, D. J., Rodríguez, C. E., Zúñiga, A. C. (2016). Comparación de métodos gravimétricos y termogravimétricos para la obtención del porcentaje de residuo de asfalto en una emulsión asfáltica. *Métodos y Materiales. Lanamme UCR.* Volumen 4. Número 1. ISSN: 2215-4558.

Sales, D. B. (2006). Caracterización de la materia orgánica de suelos representativos de ecosistemas amazónicos de Perú, departamento de Ucayali, e influencia de su uso y manejo en el secuestro del carbono. Tesis para obtener el grado de doctor en Ciencias Químicas. Universidad de Sevilla Facultad de Ciencias Químicas.

Salinas-Hernández, C., Díaz-Nava, M.C., Solache-Ríos, M. (2012). Sorption and Desorption of Red 5 and Yellow 6 by a Fe-Zeolitic Tuff. *Water Air Soil Pollut*, 223, 4959-4968.

Salinas-Hernández C. (2011). Evaluación de la sorción de los colorantes rojo 5 y amarillo 6 con un material zeolítico acondicionado con cloruro de hierro. Tesis para obtener el título de ingeniero químico. Instituto Tecnológico de Toluca.

Sánchez, B. M. I. (2003). Determinación de metales pesados en suelos de Mediana del Campo (Valladolid): contenidos extraíbles, niveles fondos y de referencia. Para obtener el grado de doctor en química analítica. Universidad de Valladolid.

Sposito, G. (2008). *The Chemistry of Soils.* Oxford University Press, New York.

Toro, S. P. S. (2013). Determinación de los metales pesados Cobalto, Mercurio y Plomo en la represa Daule Peripa por medio de Espectrómetro de emisión atómica con fuente de Plasma de argón con Acoplamiento Inductivo. Facultad de Ingeniería Química. Universidad de Guayaquil.

Torres, G. A. A. (2015). Estimación de emisiones de CO₂ en suelo cultivado con Zea mays en el rancho la Palma, municipio de Temoaya, Estado de México. Para obtener el grado de maestro en ciencias ambientales. Universidad Autónoma del Estado de México.

Vaca, G. M. V., Martínez, V. J. J., González, H. A., Morales, R. J. E., Zamudio, G. B., Gutiérrez, R. F. (2014). Compactación de un vertisol bajo tres sistemas de labranza en maíz (Zea mays L.). Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas Vol.5. Núm.8. p.1495-1507.

Vanselow, A. P. (1966). Cobalt. Diagnostic criteria for plants and soils. Editions Chapman, HD. Riverside, CA: University of California Division of Agricultural Science. Chapter 10. pp. 142-156.

Vijayaraghavan, K., Jegan, J., Palanivelu, K., Velan, M. (2005). Biosorption of cobalt (II) and nickel (II) by seaweeds: batch and column studies. Separation and Purification Technology. Vol. 44. pp. 53-59.

Volke, S. T., Velasco, T. J. A. y De la Rosa, P. D. A. (2005). Suelos contaminados por metales y metaloides: Muestreo y alternativas para su remediación. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Instituto Nacional de Ecología. México, D.F.

Volverás, M. B., Amézquita, C. E., Campo, Q. J. M. (2016). Indicadores de calidad física del suelo de la zona cerealera andina del departamento de Nariño, Colombia. Corpoica CiencTecnol Agropecuaria, Mosquera (Colombia), 17(3):361-377.

Weber, JR. W. J. (2003). Control de la calidad del agua procesos fisicoquímicos. Editorial Reverté, S. A. España.

Wendling, A. L., Kirby, K. J. and Mclaughlin, J. M. (2009). Aging effects on cobalt availability in soils. Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 28, No. 8, pp. 1609–1617.

Wartini, Ng., Brendan, P. M., Budiman, M. (2017). Rapid assessment of petroleum-contaminated soils with infrared spectroscopy. *Geoderma* 289, 150–160.

Zilio, A. J. (2015). Aspectos de calidad de suelos representativos del sur de la provincia de Buenos Aires y efectos de la actividad agropecuaria sobre la misma. Tesis para obtener el grado de maestra en ciencias agrarias. Universidad Nacional del Sur. Bahia Blanca, Argentina.