



Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Facultad de Ingeniería
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

EVALUACIÓN DEL TRATAMIENTO CONVENCIONAL Y NO CONVENCIONAL DEL AGUA RESIDUAL DE UNA INDUSTRIA DE ELECTROPLATING

T E S I S

Que para obtener el grado de:

Maestra en Tecnología y Gestión del Agua

Presenta:

Daniela González Pereyra

Asesor:

Dr. Rodolfo Cisneros Almazán

San Luis Potosí, S. L. P.

Octubre de 2020



AGRADECIMIENTOS

A mis padres, **Eugenia y Alfredo**, porque todo lo que hago es por y para ustedes. Gracias por siempre creer en mí y por alentarme en cada nuevo proyecto, por su amor infinito y su apoyo incondicional. Gracias por levantarme en cada tropiezo, por cada consejo que me han dado y gracias por día a día trabajar y sacrificarse para que podamos cumplir nuestros sueños.

A mis hermanas, **Perla y Violeta**, por ser siempre mis cómplices, por escucharme, por ser mi modelo a seguir y darme el ejemplo de ser siempre independiente, fuerte y perseverante. A **Braulio** por siempre poner una sonrisa en mí, porque, aunque seas más pequeño me has dado muchas lecciones.

A mi asesor, **Dr. Rodolfo Cisneros**, por darme la oportunidad de realizar este proyecto, por tenerme la confianza y darme la libertad de tomar decisiones sobre el mismo, por acompañarme durante todo el proceso y motivarme a ser mejor. Gracias por facilitarme todo lo que necesité y por abrirme las puertas desde el día que llegué a la Universidad.

A **Rodolfo Cisneros** (Fito) por abrirme las puertas de su empresa y vincularme con el proyecto, por permitirme utilizar su laboratorio y ofrecerme siempre la disponibilidad de sus equipos y reactivos, gracias por la guía y las observaciones que me hiciste.

A **Arturo Guadiana** y **Ulises Juárez** por todo el apoyo que me dieron durante el proyecto, por siempre estar disponibles cuando los necesité, por los consejos (tanto del proyecto como fuera de él), por prestarme las instalaciones del invernadero y todo su material, por estar al pendiente de los humedales y ayudarme si lo necesitaba.

Al **Dr. Gerson Soto**, por su disponibilidad a resolver mis dudas, por creer y demostrar su interés en el proyecto. Al **Dr. Luis Rosales** por tenerme la confianza y abrirme las puertas del laboratorio de biotecnología. A la **Mtra. Lupita López** y a la **Dra. María Elena García** por su disponibilidad a ayudarme y facilitarme el uso del laboratorio de análisis del área de Ciencias de la Tierra.

A mis maestros, en especial a la **Dra. Selene Berber** y el **Dr. Luis Bernal**, por compartirme sus conocimientos tanto en las clases como a lo largo del proyecto, por su disponibilidad a resolver mis dudas y darme la guía para realizar esta tesis.

Y a una persona muy especial, **Julián Hernández**, porque es la segunda tesis que me aguantas, gracias por estar en todos mis logros, pero más aún por estar en mis malos momentos, por escucharme y apoyarme siempre, por recordarme cada día que tengo la capacidad para lograr lo que me propongo, gracias por estar siempre que te necesité. Gracias por amarme incondicionalmente.

ÍNDICE

RESUMEN.....	1
INTRODUCCIÓN.....	4
HIPÓTESIS	7
OBJETIVOS	7
General.....	7
Específicos.....	7
CAPÍTULO I. EL AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DEL ELECTROPLATING Y SUS TRATAMIENTOS CONVENCIONALES	9
El agua residual de la industria del electroplating	9
El cobre como metal pesado	10
Alto contenido en sales	13
Acidez	16
Alcalinidad	18
Tratamiento convencional de aguas residuales de la industria del electroplating	20
PRECIPITACIÓN QUÍMICA	26
Precipitación química con hidróxidos	33
Precipitación química con carbonatos	34
Estudios previos de la aplicación de la precipitación química para el tratamiento en efluentes contaminados por metales pesados	38
CAPÍTULO II. LOS HUMEDALES COMO TRATAMIENTO NO CONVENCIONAL DEL AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DEL ELECTROPLATING	42
Tratamiento de aguas residuales del electroplating en humedales construidos	44
Remoción de metales pesados	44
Humedales frente a pH extremos	49
Importancia de la planta dentro de los humedales	50
<i>Phragmites australis</i> frente al agua de la industria del electroplating	56

Sustrato en los humedales construidos	62
Procesos de adsorción en los sustratos de humedales construidos	64
Zeolitas como adsorbentes	65
Zeolita natural: clinoptilolita	72
Escoria metalúrgica	76
Estudios previos de la aplicación de los humedales construidos para el tratamiento de efluentes contaminados por metales pesados	85
CAPÍTULO III. APLICACIÓN DE LOS TRATAMIENTOS CONVENCIONALES Y NO CONVENCIONALES A UN AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DEL ELECTROPLATING	91
Caracterización del agua	91
APLICACIÓN DEL TRATAMIENTO CONVENCIONAL: PRECIPITACIÓN QUÍMICA	92
APLICACIÓN DEL TRATAMIENTO NO CONVENCIONAL: PRUEBAS EN PROTOTIPOS DE HUMEDALES CONSTRUIDOS	93
Diseños de los prototipos de humedales construidos	93
Trasplante y adaptación de la planta	95
Pruebas con agua residual de la industria del electroplating	96
Cinéticas e isotermas de adsorción	97
Modelos cinéticos y de adsorción	101
Isotermas de adsorción	101
Modelos cinéticos	103
CAPÍTULO IV. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DEL TRATAMIENTO CONVENCIONAL	105
Caracterización del agua	105
TRATAMIENTO CONVENCIONAL: Precipitación química	107
CAPÍTULO V. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE LOS HUMEDALES COMO TRATAMIENTO NO CONVENCIONAL	118
Periodo de adaptación	118

Tratamiento del agua residual	121
Remoción de las sustancias contaminantes por el sustrato	139
Escoria	139
Zeolita	145
Comparación de las eficiencias de depuración del tratamiento convencional y el no convencional.....	150
Recomendaciones para la aplicación de los humedales construidos como tratamiento de aguas residuales de la industria del electroplating.....	152
CONCLUSIONES.....	155
Referencias.....	159

Índice de figuras

Figura 1. Diagrama pC-pH [-log C - (-log pH)] para la solubilidad del cobre en agua pura, mostrando las líneas límite de la formación de hidroxocomplejos y precipitados (Cuppett et al., 2006).	12
Figura 2. Especiación del carbonato a diferentes pH (R. Ortiz, 2017).....	19
Figura 3. Curvas de solubilidad de diferentes hidróxidos metálicos T=25°C, (C) _i =10 ⁻² M y (metal) _i =10 ⁻³ M.....	30
Figura 4. Clasificación general de los humedales construidos para el tratamiento de agua residual (H. Wu et al., 2014).....	43
Figura 5. Procesos implicados en la fitorremediación (Tomado de Valles, 2013).....	52
Figura 6. Proceso general de adsorción (Tomado de Samer, 2014).....	65
Figura 7. Estructura general de la zeolita (Bosch, Bosch Giral, & Schifter, 2003).....	67
Figura 8. Proceso de intercambio iónico de las zeolitas, con iones intercambiables de Na ⁺ y Ca ²⁺ (Bosch et al., 2003)	72
Figura 9. Celda unidad de la Clinoptilolita (Rivera, 2003).	74
Figura 10. Análisis realizados para las muestras de agua residual tratada y sin tratar	92
Figura 11. Sistema para las pruebas de jarras de los diferentes reactivos precipitantes.....	92
Figura 12. Construcción de los prototipos de humedales de FVSS	93
Figura 13. Prototipo de humedal de FVSS utilizado para las pruebas de tratamiento	94
Figura 14. Sistemas con Phragmites australis trasplantados	95
Figura 15. Sistemas en batch para las pruebas de equilibrio y cinéticas	100
Figura 16. Cambio de la concentración de cobre respecto al pH para diferentes reactivos	109
Figura 17. Formación de la fase sólida a pH de 7.5 utilizando a) Ca(OH) ₂ , b) Na ₂ CO ₃	110
Figura 18. Generación de dióxido de carbono en las pruebas con Na ₂ CO ₃	111
Figura 19. Volumen y peso seco de lodo obtenido para las pruebas con diferentes álcalis.	116
Figura 20. Lodo seco obtenido en las pruebas de jarras para diferentes álcalis. a) Na ₂ CO ₃ , b) Ca(OH) ₂ , c) 50-50 CO ₃ -OH, d) 70-30 CO ₃ -OH, e) 30-70 CO ₃ -OH, f) NaOH.....	117
Figura 21. Variación del consumo de agua diario para cada sustrato sin agua residual	119
Figura 22. Desarrollo de la planta en PCWs con sustrato de zeolita y escoria, a) inicio de PCW-Z, a.1) fin del periodo de adaptación para PCW-Z, b) inicio de PCW-E, b.1) fin del periodo de adaptación para PCW-E.	120
Figura 23. Variación del consumo de agua diario para cada sustrato con agua residual, a) zeolita, b) escoria	129

Figura 24. Remoción de cobre por PCW con sustrato de zeolita y escoria. M1(muestra 1 zeolita), M1E (muestra 1 escoria).....	132
Figura 25. Eficiencias obtenidas en los PCWs para diferentes parámetros (M1Z muestra 1 zeolita, M1E muestra 1 escoria).....	135
Figura 26. Isoterma de adsorción del cobre en un agua residual de la industria del electroplating con escoria metalúrgica pH 7.5, T° 25°C	141
Figura 27. Evolución de la adsorción total del cobre usando escoria metalúrgica para el agua residual del electroplating Co 58.0 mg/L a 25 °C.....	143
Figura 28. Isoterma de adsorción del cobre en un agua residual de la industria del electroplating con zeolita natural (clinoptilolita) pH 7.5, T° 25°C y t = 48h.....	147
Figura 29. Evolución de la adsorción total del cobre para el agua residual del electroplating Co 58.0 mg/L a 25 °C	149
Figura 30. Comparación de las eficiencias de remoción de los compuestos del agua residual de la industria del electroplating por tratamiento convencional (PQ) y no convencional (CW).	151

Índice de tablas

Tabla 1. Composición general de los baños de enjuague y lavado de la industria del electroplating.	9
Tabla 2. Clasificación general de la tolerancia a la salinidad de las plantas	15
Tabla 3. Tecnologías probadas para el tratamiento de aguas residuales con contenido metálico	23
Tabla 4. Ventajas y limitaciones de los procesos de remoción de metales pesados en agua	25
Tabla 5. Valores de las K_{ps} reportados en la bibliografía para cobre	28
Tabla 6. Ventajas y limitaciones de la precipitación química	31
Tabla 7. Ecuaciones que describen el equilibrio del sistema de los carbonatos metálicos.....	37
Tabla 8. Comportamiento del cobre, zinc y plomo en el proceso de precipitación con diferentes compuestos.....	39
Tabla 9. Ventajas y limitaciones reactivos precipitantes	39
Tabla 10. Factor de bioacumulación para diferentes metales y especies vegetales	54
Tabla 11. Composición y características generales de la zeolita tipo clinoptilolita	73
Tabla 12. Capacidad de adsorción de diferentes zeolitas	75
Tabla 13. Análisis químico por fluorescencia de rayos X de diferentes escorias metalúrgicas de hierro y acero	78
Tabla 14. Fases cristalina y minera de escorias metalúrgicas de hierro y acero	79
Tabla 15. Remoción de metales en agua utilizando escoria como adsorbente.....	83
Tabla 16. Resumen de los sistemas de tratamiento de agua residual con contenido metálico a través de humedales construidos.....	87
Tabla 17. Parámetros considerados para la caracterización del agua residual	91
Tabla 18. Composición química de la solución nutritiva	96
Tabla 19. Revisión bibliográfica para el establecimiento de las variables de control de las pruebas de adsorción con zeolita.....	98
Tabla 20. Revisión bibliográfica para el establecimiento de las variables de control de las pruebas de adsorción con escoria	99
Tabla 21. Valores de los parámetros analizados obtenidos para cada lote.....	105
Tabla 22. Principales compuestos detectados por medio de ICP-MS en el agua residual sin tratamiento	106
Tabla 23. Valores promedio de los parámetros fisicoquímicos de la normatividad mexicana aplicable para el agua residual de la industria del electroplating	106
Tabla 24. Cambio de la distribución de especies de cobre presentes en el agua residual respecto al pH	108

Tabla 25. Concentración de cobre y conductividad eléctrica después del tratamiento con los diferentes reactivos	113
Tabla 26. Resultados de las pruebas con mejores eficiencias para cada reactivo utilizado	114
Tabla 27. Densidad de lodo obtenida después del tratamiento para diferentes álcalis.....	116
Tabla 28. Datos del monitoreo del periodo de adaptación de los prototipos de humedales construidos	119
Tabla 29. Reactivo utilizado para el ajuste del pH al agua de entrada a los PCW	121
Tabla 30. Variaciones en las condiciones de los PCW respecto al incremento en la concentración del agua residual.....	122
Tabla 31. Variaciones en las condiciones de los PCW respecto a la alimentación del agua residual sin dilución.....	123
Tabla 32. Porcentajes de remoción de cobre a diferentes concentraciones.....	131
Tabla 33. Valores promedio de entrada y salida de los contaminantes monitoreados para el tratamiento de agua sin dilución.....	134
Tabla 34. Porcentajes de remoción y coeficientes de distribución de los experimentos en lote con cobre y zeolita	146
Tabla 35. Valores de las constantes de los modelos isotérmicos	148

RESUMEN

Para que las industrias entren en un esquema de sostenibilidad es necesario que su tratamiento de agua genere los menores impactos posibles. Industrias del ramo del electroplating consumen cerca del 95% del total del agua de proceso en el lavado de piezas. Una industria ubicada en la ciudad de San Luis Potosí, México genera cerca de $150\text{m}^3/\text{mes}$ de agua residual proveniente del lavado de piezas, esta agua se caracteriza por tener altas concentraciones de cobre, pH muy bajos, altas conductividades eléctricas y altas concentraciones de detergentes lo que incumple con los estándares establecidos por la normatividad tanto nacional como local, por lo tanto, es necesario otorgarle un tratamiento con vías a que la calidad sea suficiente para su reúso dentro de la empresa misma.

Se probaron dos tipos de tratamiento, estos fueron clasificados como convencional y no convencional. Se catalogó como tratamiento convencional a la precipitación química, este proceso se aplica actualmente dentro de la industria de interés y se buscó mejorar las condiciones de operación. En el caso del tratamiento no convencional se evaluó la viabilidad técnica del uso de prototipos de humedales construido para la depuración de un agua residual industrial. Los parámetros de interés que se estuvieron monitoreado antes y después de ambos tratamientos fueron la DQO, cobre, SST, detergentes, conductividad eléctrica y pH.

Para el caso de la precipitación química se realizaron pruebas de jarras utilizando diferentes reactivos precipitantes, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (cal), Na_2CO_3 y NaOH , además se probaron mezclas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y Na_2CO_3 en proporciones de 30%-70%, 50%-50% y 70%-30% en peso respectivamente. Para cada experimento se varió el pH en un rango de 9 a 12 y se midió la cantidad de lodo húmedo y seco, valor de importancia para la industria desde el punto de vista económico y ambiental. Los resultados mostraron que a un pH de 6.71 comienza la generación de especies sólidas en forma de fosfatos, en el rango de pH de 7.71-12.71 se observó la mayor formación de sólidos como $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$ y $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$.

Para todos los reactivos probados las mayores eficiencias se obtuvieron en un rango de pH de 9.0 a 11.0. Se observó que en las pruebas donde se utilizó $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se obtuvieron porcentajes de remoción superiores al 90% desde el pH de 9, siendo a pH de 10.5 la mayor eficiencia con un 94.9%. Se puede observar que para los experimentos que contienen hidróxidos de calcio la diferencia en los porcentajes de remoción del rango de pH probado

(9-12) no existen diferencias significativas. De acuerdo a las concentraciones finales, solo el $\text{Ca}(\text{OH})_2$, la proporción 50-50 y 30-70 alcanzan los límites máximos permisibles para cobre y sólidos suspendidos totales, no obstante, superan los límites establecidos para DQO, SAAM y la conductividad eléctrica, siendo este último uno de los parámetros más complicados de controlar. Respecto a la cantidad de lodo generada por cada reactivo, se obtuvo la menor cantidad (tanto húmedo como seco) utilizando Na_2CO_3 , sin embargo, como se mencionó anteriormente, con este álcali se obtuvieron las menores eficiencias de remoción sin cumplir con los límites de la norma.

En el caso de los prototipos de humedales construidos o CWs (por sus siglas en inglés) como tratamiento no convencional, se probaron sistemas de flujo vertical subsuperficial con recirculación de agua. Se evaluaron dos tipos de sustratos, zeolita natural (clinoptilolita, PCW-Z) y escoria metalúrgica (desecho minero, PCW-E). Los PCW fueron vegetados con *Phragmites australis*. Los sistemas funcionaron durante 29 semanas incluyendo un periodo de adaptación de las plantas y el periodo tratamiento. Durante 19 semanas se alimentó agua residual industrial del lavado de piezas metálicas evaluando las concentraciones de cobre cada semana, así como DQO, SST, detergentes, conductividad eléctrica y pH cada 2 semanas. Sumado a lo anterior se realizaron pruebas de adsorción y cinéticas en lote. Ambos procesos se realizaron con el agua residual industrial real.

Los resultados mostraron un mejor desarrollo en la zeolita como sustrato. El contacto del agua residual con las plantas generó una reducción en el número de plantas, al final del proceso los PCW-Z tuvieron una pérdida promedio de 9 plantas, sin embargo, siguieron generándose brotes nuevos, en contraste los PCW-E tuvieron una pérdida total de la población.

En relación con los resultados de la depuración del agua residual con prototipos de humedales construidos se obtuvieron eficiencias del 95.8% para PCW-Z y 96.7% para los PCW-E, estos valores corresponden a las primeras cuatro semanas de tratamiento. Durante el resto de las semanas de tratamiento la escoria presentó mejores eficiencias de remoción del cobre hasta la semana 12 donde las eficiencias fueron similares, en la semana 16 las eficiencias disminuyeron de 0 a 10% en promedio para ambos sustratos. Las eficiencias alcanzadas al inicio del tratamiento y las reportadas por otros autores indican la capacidad de depuración

de los CW ante los metales pesados como el cobre. Para el caso del resto de los parámetros, las eficiencias para SST y detergentes se pueden considerar altas, con eficiencias de 95.1% y 94.8%, respectivamente. En el caso de la DQO solo obtuvieron eficiencias cercanas al 50% en las primeras 6 semanas de tratamiento. Nuevamente el parámetro de conductividad eléctrica representa una limitante en este tipo de tratamiento.

En cuanto las pruebas de adsorción los resultados muestran un buen ajuste al modelo de Langmuir y Freundlich. Los datos cinéticos se ajustaron a un modelo de pseudo-segundo orden (PSO). En el caso de la escoria los resultados se ajustaron mejor a un modelo de Freundlich y los datos cinéticos muestran un mejor ajuste a un modelo PSO.

Finalmente comparando ambos tratamientos, se observan eficiencias similares en la remoción de los contaminantes, sin embargo, los prototipos de humedales construidos en un periodo más amplio de tratamiento sufrieron una saturación en el sistema. A pesar de esto, siguen destacando las ventajas frente a los sistemas convencionales como son el gasto energético, la baja o nula generación de lodos y el uso de reactivos químicos, por lo que las pruebas piloto dejan ver la factibilidad de investigar y desarrollar sistemas alterativos a los convencionales superando sus limitaciones para ofrecer agua de calidad que pueda incluirse en esquemas de reúso por parte de las industrias.

INTRODUCCIÓN

El problema de la escasez del agua en cantidad y calidad en México no es un problema reciente, es un reto que ha ido creciendo con el paso del tiempo a pesar de la preocupación y los intentos por reducir los alarmantes pronósticos que se tienen de la situación de los recursos hídricos. Las principales causas de la crisis son la intensa urbanización, el aumento de la demanda y la expansión de la descarga de agua contaminada (Galizia, 2008).

En México los usos de agua se dividen en cuatro rubros principales: uso agrícola, energía eléctrica, abastecimiento público e industria autoabastecida, el porcentaje destinado a cada rubro es del 76.0%, 4.7%, 14.4% y 4.9%, respectivamente. Si bien la industria autoabastecida no representa el mayor consumidor de agua, las concesiones de agua potable han incrementado año con año. Cabe destacar que en el periodo 2008-2017 se incrementó notablemente el volumen concesionado de origen subterráneo, con un crecimiento del 50.7%, asimismo se estima que la demanda global de agua para la industria manufacturera se incrementará 400% del 2000 al 2050, centrada en economías emergentes (CONAGUA, 2018).

Sumado a lo anterior, el uso actual del agua sigue un esquema lineal, es decir, el agua se utiliza, se trata y se desecha al alcantarillado, esta práctica ya no será suficiente para asegurar la disponibilidad de agua de calidad en un futuro, por lo que para transitar a una industria más sostenible es necesario modificar la gestión de los insumos, incluyendo el agua, esta gestión incluye el reúso del agua para lo cual es indispensable la aplicación de tratamientos que resulten eficientes tanto técnica como económicamente.

Con el incremento en el uso de agua potable, la generación de efluentes contaminados también se ve incrementada, entre los contaminantes presentes en el agua se encuentran los productos de uso industrial como metales, detergentes, grasas y aceites, colorantes y otros productos químicos de composición muy variada. Se reporta que hasta el 22.7% del agua superficial se encuentra contaminada o fuertemente contaminada. Más de un 80% de los desechos peligrosos del mundo se producen en los países industrializados, mientras que en las naciones en vías de desarrollo un 70% de los residuos que se generan en fábricas se vierten al agua sin ningún tratamiento previo, contaminando así los recursos hídricos (Programa

Mundial de la UNESCO de Evaluación de los Recursos Hídricos, UNESCO. Director-General, 2009-2017 (Bokova, 2017).

En México, la descarga de agua residual correspondiente al ramo industrial es clasificado como aguas residuales no municipales de las cuales se generan 218.1 m³/s, de estas se tratan 83.7 m³/s (CONAGUA, 2018), es decir, tan solo el 38.4% recibe algún tratamiento antes de ser vertida al alcantarillado o directamente en cuerpos de agua, por lo que el resto que no es tratada o insuficientemente tratada representan una importante fuente de contaminación. Estos datos dejan ver la importancia que tiene el tratamiento y la reutilización de aguas residuales en el sector industrial y más aún en países donde su balance hídrico se encuentra en número rojos (Valles, 2013).

Si bien, tradicionalmente el tratamiento de aguas residuales industriales se ha lleva a cabo para cumplir con un marco normativo, la situación apremia a que el tratamiento de aguas vaya más allá de la aplicación de técnicas químicas, físicas y/o biológicas, que ya por si mismas tienen sus implicaciones y retos. Sin embargo, en los últimos años esta visión ha estado cambiando, la seguridad del suministro de agua, la sequía, la escasez de agua y el aumento de los costos del agua potable y la descarga al alcantarillado están obligando a algunas empresas a repensar la gestión que le dan al recurso hídrico (Seneviratne, 2007). En este sentido actualmente se busca que los tratamientos aplicados al agua residual permitan la reutilización de la misma, ya sea en otras actividades fuera de la industria o dentro de la misma en actividades internas al proceso de fabricación o externas como agua sanitaria, de riego, lavado, etc. Esta visión tiene como premisa encaminar a las industrias a esquemas de sostenibilidad que abarque los tres principales pilares que la componen: el económico, el ambiental y el social.

Con base en lo anterior un paso importante en la gestión del agua es un tratamiento eficiente que además sea evaluado desde un punto de vista de sostenibilidad, es decir que el proceso para obtener el producto final deseado, en este caso un agua de calidad, sea técnicamente viable, económico en operación, mantenimiento y residuos que genera, eficiente en cuanto a la remoción de contaminantes e invite a la sociedad a confiar en el uso de agua residual tratada.

Entre los ramos industriales con interés en mejorar la gestión del agua se encuentra la industria del electroplating o galvanoplastia, los procesos desarrollados por este tipo de industria genera efluentes inorgánicos con alto contenido de metales pesados. El agua de la industria del electroplating ha sido tratada principalmente por métodos fisicoquímicos pues las altas cargas de contaminantes limitan los procesos biológicos, entre los tratamientos fisicoquímicos destacan la precipitación química, este tratamiento ha sido utilizado ampliamente en el ramo industrial, sin embargo, dada la variabilidad de cada efluente esta tecnología sigue siendo estudiada con el objetivo de mejorar la eficiencia del proceso a través de la modificación de sus variables de control, sin embargo, este tipo de tratamiento tiene la desventaja de generar grandes cantidades de lodos que, como se mencionó anteriormente, es un punto importante en la selección de una tecnología viable, pues este hecho representa un costo tanto económico como ambiental.

En este sentido se buscan alternativas a los tratamientos convencionales, con el fin de reducir las desventajas que presentan. Tecnologías como los humedales construidos han sido calificados como sostenibles, ya que son tecnologías que involucran variados mecanismos de remoción por lo que han sido eficientes en el tratamiento de diferentes efluentes, son económicos en operación y mantenimiento y visiblemente amigables con el entorno. Los humedales construidos se han probado en el tratamiento de efluentes industriales, demostrando ser eficientes, sin embargo, para aguas de la industria del electroplating la investigación es más limitada. Asimismo, existe la oportunidad de aplicar diferentes sustratos con el fin de incrementar la remoción de los contaminantes, especialmente de los metales pesados.

Por lo anterior, la presente investigación tiene como objetivo evaluar dos sistemas de tratamiento de las aguas residuales de una industria del electroplating, uno convencional a través de mejorar las condiciones de operación, y otro no convencional, probando la viabilidad de los humedales construidos con el fin de obtener un agua tratada de calidad que permita su reutilización dentro o fuera de la industria, haciendo una comparación técnica de ambos tratamientos, es decir, a través de la calidad del agua obtenida de cada proceso. En el caso de la precipitación química se buscó mejorar la remoción de las sustancias contaminantes y la reducción en la generación de los lodos. Para los prototipos de humedales construidos, estos fueron probados como alternativas de

tratamiento evaluando su capacidad de remoción de los contaminantes y su intensificación probado diferentes sustratos.

Ambos tratamientos se probaron con agua residual de proceso, provista por una industria dedicada al electroplating ubicada en el estado de San Luis Potosí. En el tratamiento realizado con precipitación química se probaron diferentes agentes precipitantes a diferentes pH, evaluando la remoción de sustancias como el cobre, detergentes, sólidos, demanda química de oxígeno y conductividad eléctrica, así como la generación de lodo para cada reactivo químico utilizado. En el caso de los humedales construidos se probaron prototipos de flujo vertical aplicando dos tipos de sustrato: zeolita y escoria metalúrgica, se evaluó la capacidad de remoción de las sustancias antes mencionada en cada tipo de sustrato y la respuesta de la especie vegetal, *Phragmites australis*, ante un agua residual industrial.

HIPÓTESIS

Los humedales construidos son una tecnología no convencional viable para el tratamiento de agua residual de la etapa de lavado de la industria del electroplating como una alternativa de los tratamientos convencionales mejorados como la precipitación química.

OBJETIVOS

General

Evaluar métodos de tratamiento convencionales y no convencionales para la depuración del agua residual proveniente de la industria del electroplating.

Específicos

- Determinar los parámetros de control para optimizar el tratamiento convencional del agua residual de la industria del electroplating a partir de la variación de los reactivos precipitantes y el rango de pH.
- Evaluar la generación y características de lodos residuales provenientes del proceso de precipitación química con diferentes reactivos precipitantes.
- Analizar la eficiencia de tratamiento del agua por medio un humedal construido como método no convencional del agua residual de la industria del electroplating.

- Comparar la eficiencia de la zeolita y la escoria metalúrgica como sustrato de los prototipos de humedales construidos en la remoción de los contaminantes del agua residual de la industria del electroplating.
- Comparar los métodos de tratamiento destacando sus ventajas y limitaciones para las empresas del ramo de la industria del electroplating.

CAPÍTULO I. EL AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DEL ELECTROPLATING Y SUS TRATAMIENTOS CONVENCIONALES

El agua residual de la industria del electroplating

La industria del electroplating o galvanoplastia se dedica a la electrodeposición de iones metálicos con el fin de generar recubrimientos sobre una superficie, este proceso es realizado para modificar las características del material base y mejorar la resistencia a la corrosión, dureza, apariencia, conductividad eléctrica y fricción. La electrodeposición se realiza por inmersión en baños electrolíticos de diferente composición, de manera que los iones metálicos presentes en soluciones ácidas, alcalinas o neutras, se reducen en las piezas a recubrir. Los recubrimientos pueden ser de metales como cromo, cobre, zinc, níquel, cadmio, plomo, plata, estaño u oro, así como aleaciones de latones, bronce, zinc aleado y oro aleado. Los más usados son el zinc, oro, níquel, cobre y cromo (Porrás, 2009).

Entre cada operación se utilizan tanques con agua para lavar las piezas recubiertas y así evitar contaminar las soluciones de la siguiente operación; el agua de lavado y enjuague es descartada periódicamente, y debido a que contiene metales pesados, ácidos, álcalis, detergentes y otras sustancias peligrosas deben ser llevadas a una planta de tratamiento antes de ser vertidas al alcantarillado (Porrás, 2009). Las altas concentraciones de estas sustancias que son incorporadas a las aguas residuales hacen de la industria del electroplating una actividad potencialmente peligrosa para el medio ambiente (Valdés et al., 2002), en la Tabla 1 se muestra la composición general de los efluentes de la industria del electroplating.

Tabla 1. Composición general de los baños de enjuague y lavado de la industria del electroplating

Proceso	Materia prima	Residuo generado
Limpieza y pulido	Microplímeros y jabones	Agentes tensoactivos y partículas en suspensión
Desengrase	Hidróxido de sodio, metasilicato sódico humectante	Aceites, grasas libres y emulsionadas
Baño de revestimiento de metales	Cianuro de sodio, ácido sulfúrico, cianuro de cobre, carbonato de sodio y sulfato de cobre	Baños de procesos contaminados o agotados con presencia de cobre, sodio, potasio, amonio, cianuro, fosfatos y sulfatos
Enjuague	Agua	Efluentes diluidos de lavado de piezas

(Cortéz, 2017)

En los procesos de recubrimiento se generan principalmente dos tipos de efluentes; el primero se genera en los baños de proceso y se caracteriza por contener altas cargas de contaminantes pero en volúmenes relativamente pequeños, el segundo proveniente de los enjuagues o lavados contiene cargas de contaminantes diluidas en grandes volúmenes de agua (Porrás, 2009). La industria de recubrimiento metálico consume gran cantidad de agua en sus procesos, por lo que, la estrategia de gestión del agua debe estar dirigida hacia la reducción de la producción y peligrosidad de las aguas residuales, así como el reciclaje de los residuos dentro y fuera de la industria (Valdés et al., 2002).

Algunas industrias, como es el caso de la empresa con la que se desarrolló el presente proyecto, separan los dos tipos de efluentes antes mencionados para que su tratamiento sea más sencillo. El efluente en el que se enfocó este proyecto es el proveniente de la etapa de lavado, que de acuerdo con la Tabla 1 abarca el proceso de limpieza y pulido, desengrase y enjuague, a este efluente se le llama agua residual del proceso de desengrase. El desengrase consiste en la limpieza de las piezas con contenido de grasas, lubricantes, emulsiones de corte, etc., para ello pueden utilizarse solventes orgánicos o soluciones acuosas alcalinas o ácidas con poder emulsificador, durante el proceso de lavado se arrastra también el exceso de recubrimiento metálico, es decir, iones metálicos.

El agua del proceso de desengrase de la empresa se caracteriza por tener concentraciones altas de cobre, con promedio mensual de 162 mg/L, elevadas conductividades eléctricas de 23.6 mS/cm, pH ácidos de 1.71 y presencia de detergentes. De esta corriente se generan aproximadamente 163.8 m³/mes, los cuales llegan a un sistema de tratamiento antes de ser descargado.

El cobre como metal pesado

Los metales pesados son contaminantes comunes del agua que se producen principalmente como resultado de las actividades industriales, y aunque las normas obligan a las industrias que vierten estos productos a alcanzar niveles de tratamiento altos, la presencia o no en el agua residual dependerá de la eficiencia del sistema de control de los vertidos industriales (Alderete, Valles, Canales, Peralta, & Orrantía, 2019). Los metales presentes en el agua son

diversos y causan graves estragos en el medio ambiente y a la población en general, disminuyendo la ya reducida cantidad de agua disponible.

Los efectos adversos en medio ambiente y en la salud se deben a su toxicidad, acumulación en la cadena alimenticia y a la persistencia en el medio. El pH es uno de los factores más relevantes en la movilidad de los metales, en su mayoría, tienden a estar más disponibles a pH ácido. Con algunas excepciones como son el As, Mo, Se y Cr, los cuales tienden a estar más disponibles a pH alcalino. Cuando los cationes metálicos disponibles a pH ácido se encuentran en un medio con pH moderadamente alto se produce la precipitación como hidróxidos o carbonatos (si se cuenta con ellos), mientras que, en medios con condiciones muy alcalinas, pueden nuevamente pasar a la solución como derivados de hidróxidos complejos (hidroxo-complejos), esto debido a su carácter anfotérico.

El cobre es considerado un metal pesado utilizado en una amplia lista de actividades industriales y es un componente importante de muchos minerales. Los iones cúpricos se suelen presentar estabilizados en forma de complejos, entre sus oxisales se destaca en forma de sulfato que puede presentarse pentahidratado. El cobre generalmente se encuentra en altas concentraciones en las aguas residuales, ya que es considerado como el metal más valioso y comúnmente utilizado en muchas aplicaciones industriales como el acabado de metales, la galvanoplastia, los plásticos y el grabado químico (Al-saydeh, El-naas, & Zaidi, 2017). El uso del cobre en los recubrimientos galvánicos corresponde al proceso denominado cobreado y se aplica como subcapa para acabados como: niquelado, plateado etc., rara vez se utiliza como acabado final. Metales como el cobre presentan valores de concentraciones medias por encima de los valores admisibles en las aguas residuales (Cortéz, 2017).

El cobre, como muchos metales, interactúa en el agua para formar cationes metálicos libres, una variedad de complejos solubles y partículas o precipitados insolubles, dependiendo del contenido mineral del agua. El ion de cobre libre (Cu^{2+}), es soluble preferiblemente a niveles de pH bajos (típicamente por debajo de 6) y cuando hay bajas concentraciones de ligandos aniónicos. En agua pura se encuentran de forma soluble como hidroxo-complejos, los metales precipitados mayormente están presentes como hidróxidos de cobre en un rango de pH típico de 6.5-12. En la Figura 1 se muestran el diagrama de distribución individual de los hidroxo-

complejos de cobre (II) en agua pura en función del pH, donde se identifica además la formación del precipitado. Asimismo, la concentración de los hidroxocomplejos de cobre varían de acuerdo a la concentración total de cobre; la combinación del ion Cu^{2+} con otros aniones pueden formar complejos basados en las constantes de estabilidad (Cuppett, Duncan, & Dietrich, 2006), el cobre puede formar complejos con aniones como SO_4^{2-} , OH^- , PO_4^{3-} , HCO_3^- , NO_3^- y CO_3^{2-} ; precipitados de estos aniones pueden formarse cuando el producto de solubilidad es excedido.

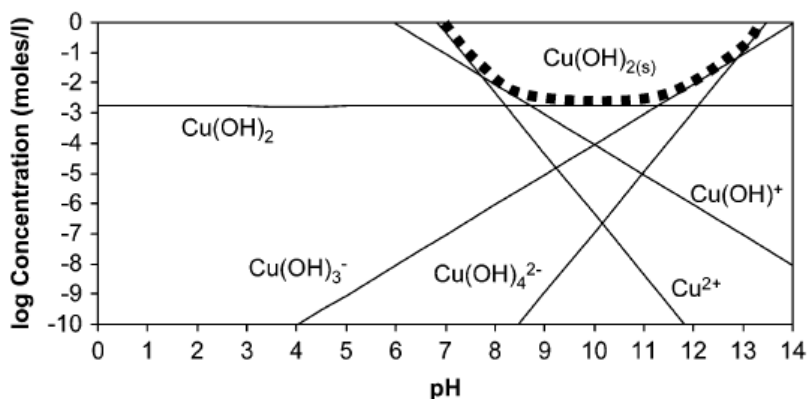


Figura 1. Diagrama pC-pH [-log C - (-log pH)] para la solubilidad del cobre en agua pura, mostrando las líneas límite de la formación de hidroxocomplejos y precipitados (Cuppett et al., 2006).

Límites máximos para descarga de cobre

De acuerdo con la normatividad mexicana el cobre no puede superar concentraciones de entre 4-6 mg/L para descargas en cuerpos de agua (NOM-001-SEMARNAT-1996) y de 10 mg/L para descarga en sistemas de alcantarillado (NOM-002-SEMARNAT-1996), siendo este último el destino del agua de interés. Internacionalmente los límites para cobre son más estrictos. De acuerdo con el Sistema Nacional de Eliminación de Descargas Contaminantes en Estados Unidos (NPDES por sus siglas en inglés) las aguas residuales provenientes de la industria del electroplating requieren un tratamiento antes de su descarga, en la Acta de Agua Limpia (Clean Water Act) se establece un límite de 4.5 mg/L (40 CFR, Part 413: Electroplating point source category-1995) y 3.8 mg/L (40 CFR, Part 433: Metal finishing point source category-1995).

De forma local de acuerdo a la Norma Técnica Ecológica del estado de San Luis Potosí NTE-SLP-AR-001/05 que establece las condiciones generales de descarga de aguas residuales a la red de drenaje y alcantarillado de los municipios de San Luis Potosí, Soledad de Graciano Sánchez y Cerro de San Pedro, se tienen valores del límite (promedio mensual) de cobre total de 10 mg/L; otros valores límites de interés son la Demanda Química de Oxígeno (DQO) con valores de 300 mg/L como límite, Sólidos Suspendidos Totales (SST) 150 mg/L, pH menor a 10 y mayor a 5.5, Conductividad Eléctrica (CE) 3.00mS/cm y Sustancias Activas al Azul de Metileno (SAAM) 0.5 mg/L, parámetros correspondientes a las sustancias presentes en el agua residual de lavado de piezas de la industria del electroplating.

A medida que las regulaciones que rigen la descarga de aguas residuales se vuelven más estrictas, existe la necesidad de procesos más eficientes para eliminar metales pesados, no obstante, esta eficiencia no se refiere solo a alcanzar las concentraciones antes mencionadas, sino que dichos sistemas sean de bajo costo y con un impacto ambiental bajo.

Alto contenido en sales

La salinidad es una medida inductiva de la concentración total en solución de cationes que incluye sodio, calcio, magnesio y potasio (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+), y aniones que incluyen sulfatos, carbonatos, bicarbonatos y cloruros (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^{2-} , Cl^-). La salinidad puede ser expresada como Sólidos Totales Disueltos (STD), los cuales se refieren al peso de las sales después de filtrar y secar una muestra. La conductividad eléctrica (CE) se usa a menudo como un sustituto de los STD y es una medida de la capacidad de una solución para conducir una corriente eléctrica entre dos puntos. Refleja con precisión las medidas de STD excepto en salinidades muy altas donde la relación entre STD y CE disminuye y puede variar en los iones que son dominantes. La medida más precisa de la salinidad requiere que se realice un análisis de laboratorio iónico completo, sin embargo, puede no ser práctico o factible y, en su lugar, a menudo se usa una medida de conductividad eléctrica (CE). (Dunlop, Mcgregor, & Horrigan, 2005).

El valor de conductividad es un parámetro regulado por límites máximos permisibles en descargas de aguas residuales al alcantarillado o a cuerpos receptores, también es un parámetro de calidad del agua para usos y actividades agrícolas, para contacto primario y

para el consumo humano (NMX-AA-093-SCFI-2000). La presencia de salinidad en las aguas residuales puede afectar el diseño de estaciones depuradoras de forma significativa, debido a que inhiben y reducen la presencia de materia orgánica biodegradable y causan problemas de sedimentación en las fases de tratamiento (Villota, 2014).

Un efluente industrial con alta salinidad puede no ser viable tratarlo por métodos biológicos aislados, en tales casos, se sugieren opciones de tratamiento de aguas residuales tecnológicamente sofisticadas, como resinas de intercambio iónico, ósmosis inversa, electrólisis, etc. (Jurse, Vrhovsek, Zupancic, Bozic, & Gaberscik, 2015), sin embargo estos tratamientos presentan la desventaja de ser costosos en sus instalación, operación y mantenimiento (Villota, 2014). A continuación, se describen algunas tecnologías aplicadas al tratamiento de aguas residuales con alto contenido salino.

- **Técnicas térmicas:** se realizan mediante la evaporación del agua residual mediante el uso de energía solar, calderas secuenciales o evaporación al vacío. Su objetivo es reducir el caudal del agua residual y concentrar las sales para separarlas del agua. Esta tecnología puede ser de bajo costo de operación en el caso del uso de la energía solar, mientras que en las calderas solo se utiliza energía fósil en la primera caldera el resto del calor es obtenido de la caldera anterior.
- **Coagulación floculación:** es un tratamiento utilizado para reducir la turbidez por adición de sustancias químicas, el primer paso es desestabilizar la carga de las partículas por la adición de coagulantes, posteriormente con los floculantes se favorece la unión de los agregados formados durante la coagulación para que estos precipiten al incrementar su peso.
- **Intercambio iónico:** El agua residual entra en contacto con un intercambiador, el cual tiene cationes o aniones intercambiables en su superficie, al estar en contacto se produce un intercambio de iones del mismo signo. El material soluble (sales) que se encontraban en el agua queda atrapado en el intercambiador.
- **Tecnología de membranas:** consiste en la transferencia de moléculas por concentración, diferencial de presión o campo eléctrico, el tamaño de la partícula determina el tamaño de la membrana que se utilizará y por lo tanto la tecnología específica.

Se ha demostrado que otra alternativa de tratamiento pueden ser los humedales construidos y/o fitotecnologías basadas en suelo seco, ya que proveen una alta capacidad buffer en el tratamiento de aguas salinas. Sin embargo, estos tratamientos requieren de mejoras adicionales para lograr una mayor eficiencia de tratamiento. También se necesitan soluciones individuales de bajo costo en caso de aguas residuales específicas (Jurse et al., 2015).

Es recomendado aplicar una exposición pulsada de las aguas residuales con alto contenido salino a los esquemas de tratamiento. Se ha observado en experimentos a escala laboratorio que con un incremento lento en la salinidad algunos organismos desarrollan tolerancia al incremento en las concentraciones de sal (entre un 10% y un 50% de la concentración original). El lento aumento de la salinidad con el tiempo aumenta las posibilidades de supervivencia en las etapas adultas de los organismos en comparación con los estudios de transferencia directa (Dunlop et al., 2005). A. Nielsen et al. (2003), sugirieron que la relación de sodio y potasio (Na^+ y K^+) y magnesio y calcio (Mg^{2+} y Ca^{2+}) es un determinante importante de la toxicidad de las sales en los organismos de agua dulce. Asimismo, se menciona que los iones monovalentes de sodio y potasio (Na^+ y K^+) son más tóxicos que los iones divalentes de calcio y magnesio (Mg^{2+} y Ca^{2+}).

Las plantas acuáticas tienen rangos variables de tolerancia a la alta salinidad, se ha observado que muchas de ellas son tolerantes como adultas, pero sensible en las primeras etapas de vida. Una amplia porción de macrófitas acuáticas son sensibles a la salinidad en concentraciones que están por encima de los 1000 y 2000 mg/L (1470–2941 $\mu\text{S}/\text{cm}$), reduciendo el crecimiento y la reproducción (Dunlop et al., 2005). Se han categorizado a las plantas por su grado de sensibilidad o tolerancia a la salinidad, en la Tabla 2 se muestra de manera general dichos rangos de tolerancia. Los resultados se muestran en unidades de conductividad eléctrica como medida de la salinidad del agua del suelo que está disponible para las plantas.

Tabla 2. Clasificación general de la tolerancia a la salinidad de las plantas

CE	Calificación de tolerancia a la salinidad
< 2 dS/m	Sensible
2-4 dS/m	Moderadamente sensible
4-6 dS/m	Moderadamente tolerante
> 6 dS/m	Tolerante

(Pearson, n.d.)

Acidez

La acidez del agua es la capacidad cuantitativa para reaccionar con una base fuerte. Para la determinación de la acidez los iones de hidrógeno, presentes en el agua como resultado de la disociación o hidrólisis de los solutos, reaccionan con una base fuerte estándar. La construcción de una curva de titulación registrando el pH de la muestra después de sucesivas adiciones de titulante permite la identificación de los puntos de inflexión y la capacidad de amortiguación, si existe, y permite determinar la acidez con respecto a cualquier pH de interés (Association American Public, 1999).

Para las muestras de agua residual industrial, que contienen cantidades apreciables de iones metálicos hidrolizables como hierro, aluminio o manganeso es necesario tratarlas primero con peróxido de hidrógeno para garantizar la oxidación de cualquier forma reducida de los cationes metálicos polivalentes, y la muestra se hierven para acelerar la hidrólisis. Los resultados de acidez pueden ser muy variables si este procedimiento no se sigue exactamente. Idealmente, el punto final de la titulación de acidez debería corresponder al punto de equivalencia estequiométrica para la neutralización de los ácidos presentes (Association American Public, 1999).

El pH en el punto de equivalencia dependerá de la muestra, la elección entre múltiples puntos de inflexión y el uso previsto de los datos. En una muestra que contiene solo dióxido de carbono-bicarbonatos-carbonatos, la valoración a pH 8.3 a 25°C corresponde a la neutralización estequiométrica del ácido carbónico a bicarbonato. Debido a que el cambio de color del indicador de fenolftaleína es cercano a pH 8.3, este valor generalmente se acepta como un punto final estándar para la valoración de la acidez total, incluido el CO₂ y la mayoría de los ácidos débiles (Association American Public, 1999)

A partir de los métodos de determinación se establece los tipos de acidez, acidez mineral que es determinada a través de la titulación de una muestra hasta pH de 3.7 o por el vire del indicador de naranja de metilo, y la acidez total determinada por titulación hasta un punto final de pH 8.3, la acidez total es la suma de la acidez debida a los ácidos débiles y la acidez mineral.

Para mezclas más complejas o soluciones tamponadas, la selección de un punto de inflexión puede ser subjetiva, por lo que se recomienda usar puntos finales fijos de pH 3.7 y pH 8.3 para las determinaciones de acidez estándar a través de una valoración potenciométrica en aguas residuales y aguas naturales donde no se puede asumir el equilibrio de carbonato simple (Association American Public, 1999).

A no ser por causas antrópicas, resultan muy raros de encontrar $\text{pH} < 3.5$ o $\text{pH} > 10.5$, existiendo una tendencia natural a su neutralización (por saturación, precipitación, dilución, etc.). La solubilidad de rocas y minerales, se ve fuertemente afectada por el pH del medio, de forma que, un agua ácida suele, además de ser nociva por su pH, ir acompañada de numerosos metales en disolución, que aportan una importante toxicidad al efluente. El control de este parámetro se realiza por neutralización mediante la adición de un reactivo básico, el control de esta variable es en general difícil de realizar debido a la dependencia altamente no lineal entre los reactivos que ingresan al sistema y el pH que se establece, el ajuste de pH es básico para poder cumplir con los requisitos de las distintas unidades de proceso que conforman los sistemas de tratamiento de aguas residuales. La neutralización puede utilizarse para el tratamiento de las aguas residuales ácidas que contienen metales.

En el caso de aplicar sistemas vivos como los humedales construidos sin un ajuste previo del pH puede afectar la estabilidad de los procesos que ocurren dentro, incluyendo el crecimiento de las plantas y desarrollo de los organismos que se encuentren su interior. Un punto relevante de la presencia de altas concentraciones de iones H_3O^+ puede afectar los mecanismos para la toma de nutrientes por parte de la planta, por ejemplo, impide la aceptación del ion NH_4^+ . Se ha encontrado que para sistemas trabajados con *Typha latifolia*, se presenta inhibición en la captura del nitrógeno inorgánico a pH de 3.5 unidades (Tolley Henry y Raper, 1986), y también para *Phragmites australis*, donde se ha demostrado restricción en su crecimiento debido a problemas presentados por la asimilación o toma de nitrógeno y calcio (Mayes et al., 2009). De forma general, el pH perturba las plantas en los humedales porque impide el proceso de captura de nutrientes, lo que en consecuencia dificulta el crecimiento por escasez de estos compuestos (Brix, 2002).

A pesar de que las plantas muestran estrés frente a condiciones del ambiente, las macrófitas típicas de humedales se caracterizan porque tienen la capacidad de cambiar el pH en la rizósfera, lo cual puede ser el mecanismo principal por el cual estas plantas presentan tolerancia a este tipo de condiciones ambientales. A pesar de lo antes mencionado se tiene reportado que *P. australis* presenta tolerancia a condiciones de acidez (Galván, 2016). Otro mecanismo dentro de los humedales para la reducción de la acidez depende de la capacidad de almacenamiento de alcalinidad en forma de carbonatos, principalmente provenientes de las reacciones de sulfato reducción llevadas a cabo por bacterias sulfato reductoras, este mecanismo se describe con detalle más adelante. En algunos estudios se observaba que la eficiencia de estas bacterias disminuía si el pH se encontraba por debajo de las 4 unidades (Galván, 2016).

Alcalinidad

La alcalinidad en el agua es la capacidad para neutralizar un ácido, es la suma de todas las bases titulables. La alcalinidad es significativa en muchos usos y tratamientos de aguas naturales y aguas residuales. Debido a que la alcalinidad de muchas aguas superficiales es principalmente una función del contenido de carbonato, bicarbonato e hidróxido, se toma como una indicación de la concentración de estos constituyentes. Los valores medidos también pueden incluir contribuciones de boratos, fosfatos, silicatos u otras bases si están presentes (Association American Public, 1999).

La determinación de la alcalinidad se basa en que los iones hidroxilo (OH^-) presentes en el agua, como resultado de la disociación o hidrólisis de solutos, reaccionan con adiciones de ácido estándar. Cuando la alcalinidad se debe por completo al contenido de carbonato o bicarbonato, el pH en el punto de equivalencia de la valoración se determina por la concentración de dióxido de carbono (CO_2) en esa etapa. La concentración de CO_2 depende, a su vez, del total de especies de carbonatos originalmente presentes y de cualquier pérdida que pueda haber ocurrido durante la valoración (Association American Public, 1999).

Las determinaciones con fenolftaleína y alcalinidad total ofrecen un medio para la clasificación estequiométrica de las tres formas principales de alcalinidad presentes en muchas aguas. La clasificación atribuye la alcalinidad completa a bicarbonato, carbonato e

hidróxido, y supone la ausencia de otros ácidos inorgánicos u orgánicos débiles, como los ácidos silícico, fosfórico y bórico. Debido a que los cálculos se realizan sobre una base estequiométrica, las concentraciones de iones en el sentido más estricto no se representan en los resultados, entonces la alcalinidad puede representarse por:

- 1) Carbonatos (CO_3^{2-}), la alcalinidad por carbonatos está presente cuando la alcalinidad por fenolftaleína no es cero, pero es menor a la alcalinidad total.
- 2) Hidróxidos (OH^-), la alcalinidad por hidróxidos está presente si la alcalinidad por fenolftaleína es más de la mitad de la alcalinidad total.
- 3) Bicarbonatos (HCO_3^-), la alcalinidad por bicarbonatos está presente si es menos de que mitad de la alcalinidad total.

A partir de lo anterior se puede expresar la alcalinidad como:

$$\text{Alcalinidad (mol/L)} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

En la siguiente figura se muestra el diagrama de especiación del carbonato a diferentes valores de pH. Las aguas con altas concentraciones de bicarbonato (HCO_3^-) tiene una alta capacidad de neutralizar ácidos, es decir alta alcalinidad. Las mediciones de alcalinidad se utilizan en la interpretación y el control de los procesos de tratamiento de aguas y aguas residuales. Las aguas residuales domésticas crudas tienen una alcalinidad menor o solo ligeramente mayor que la del suministro de agua.

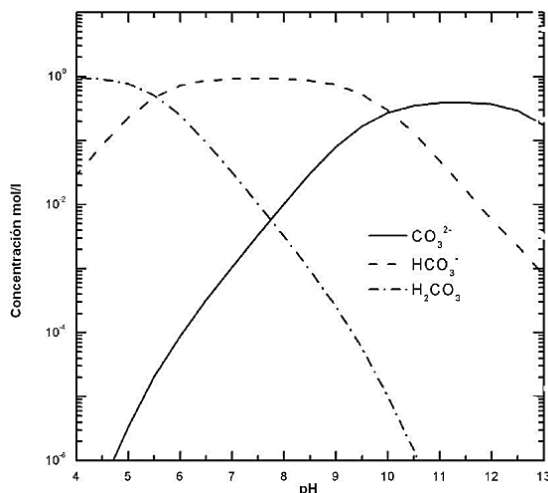


Figura 2. Especiación del carbonato a diferentes pH (R. Ortiz, 2017).

Tratamiento convencional de aguas residuales de la industria del electroplating

El agua residual de la industria del electroplating se caracteriza por los elevados niveles de metales pesados, si este tipo de agua es descargada directamente en cuerpos de agua o en el sistema de alcantarillado pueden constituir un riesgo ambiental y/o generar efectos negativos en las plantas de tratamiento biológico, sumado a lo anterior las regulaciones cada vez más estrictas han provocado que varias industrias se desafíen a sí mismas en la búsqueda de tecnologías apropiadas para el tratamiento de sus aguas (Ghorpade & Ahammed, 2018). En el planteamiento y diseño de una planta de tratamiento se pueden considerar diferentes objetivos, teniendo en cuenta la disponibilidad de los recursos técnicos y económicos, así como los criterios establecidos para la descarga del efluente. A grandes rasgos los tratamientos se pueden resumir en físicos, químicos y biológicos (García, 2014).

- **Procesos físicos:** Se clasifican en los procesos aplicables para remover sustancias físicamente separables de los líquidos o que no se encuentran disueltos. Básicamente, tienen por finalidad separar sólidos; en este caso, incluye la remoción de sólidos gruesos, sólidos sedimentables, sólidos flotantes.
- **Químicos.** Son aquellos procesos en los que se utilizan productos químicos y son raramente adoptados en forma aislada. Se utiliza cuando el empleo de procesos físicos y biológicos no actúan eficientemente en los parámetros que se desean reducir o remover. Los procesos químicos comúnmente utilizados en el tratamiento de las aguas residuales son la floculación, precipitación química, oxidación química, cloración, neutralización o corrección de pH.
- **Procesos biológicos.** Los procesos biológicos tienen su principal aplicación en la eliminación de las sustancias orgánicas biodegradables presentes en el agua residual en forma tanto coloidal como en dilución. Los tratamientos biológicos también se emplean para eliminar el nitrógeno contenido en el agua residual.

El agua residual de lavado de piezas de electroplating se caracteriza por la alta y variable concentración de contaminantes tales como metales, sales, detergentes y pH, lo que puede llegar a hacer más complejo y costoso el proceso de tratamiento, además compuestos como los metales pesados no son biodegradables. Para el tratamiento de este tipo de agua se han implementado procesos biológicos, fitoquímicos y fisicoquímicos, con diferencias entre ellos en cuanto a factibilidad técnica y económica. Los métodos convencionales incluyen principalmente tecnologías fisicoquímicas, tales como la adsorción, intercambio iónico, ultrafiltración, osmosis inversa, precipitación química y métodos electroquímicos (Fu & Wang, 2011). En cuanto a los métodos no convencionales se destacan los procesos fotocatalíticos y en menor medida el uso de humedales.

De forma general las aguas residuales de este tipo de industria son tratadas inicialmente en un tanque de neutralización para regular pH, y posteriormente en una planta de tratamiento para reducir concentraciones de sustancias de interés sanitario, antes de ser descargadas en el alcantarillado público. La mayoría de las industrias del electroplating utilizan la precipitación química como método de tratamiento debido a que uno de los principales componentes del agua residual son los metales; este método resulta eficiente en su remoción, sin embargo, se sacrifican otros parámetros como la conductividad eléctrica. La decisión de cuál tratamiento se debe utilizar va a depender del equipo con el que se cuente, además de que se debe tomar en cuenta para qué se va a usar el agua que se obtiene. A continuación, se describen algunos de los procesos probados para la remoción de metales pesados, asimismo en la Tabla 3 se muestran las tecnologías utilizadas dentro de cada proceso.

Intercambio iónico: El intercambio iónico es una reacción química reversible en la que un ion (un átomo o una molécula que ha perdido o ganado un electrón y, por lo tanto, adquirió una carga eléctrica) de una solución de aguas residuales se intercambia por un ion cargado de manera similar unido a una partícula sólida inmóvil. Estas partículas sólidas de intercambio iónico pueden ser zeolitas inorgánicas naturales o resinas orgánicas producidas sintéticamente. Las resinas orgánicas sintéticas se utilizan con mayor frecuencia cuando se requiere selectividad para aplicaciones específicas.

Una resina orgánica de intercambio iónico está compuesta de polielectrolitos de alto peso molecular que pueden intercambiar sus iones móviles por iones de una carga similar de las aguas residuales. Cada resina tiene un número distinto de sitios de iones móviles que establecen la cantidad máxima de intercambios por unidad de resina. para eliminar cobre normalmente se usa una resina catiónica base débil en la forma sódica, pero el capital necesario es muy elevado al igual que el costo de operación (Cortéz, 2017).

Recuperación electrolítica: Este proceso utiliza lo que se conoce como celda electrolítica para recuperar metales pesados de las aguas residuales. La celda está compuesta por un ánodo y un cátodo sumergido en un electrolito. Cuando una corriente es aplicada, los metales disueltos en el electrolito son reducidos y depositados en el cátodo. Una ventaja de este proceso es que puede remover contaminantes específicos del agua residual sin adición de químicos. A través de este proceso los metales casi siempre pueden reusarse, definiendo este proceso como “recuperación”. Este tratamiento no es aplicable para todos los contaminantes, es más efectivo para remover metales nobles, tales como oro y plata, debido a su alto potencial eléctrico, facilidad de reducción y depositado sobre el cátodo. Los metales como el aluminio y el magnesio que favorecen la oxidación y tienen potenciales eléctricos más bajos no pueden eliminarse mediante este proceso. Para metales como el cobre y el estaño, se debe aplicar una corriente más alta para utilizar este método.

Adsorción: Se refiere a la remoción o reducción de la concentración de un adsorbato (átomo, ion o molécula) mediante la interacción de un adsorbente en cuya interfaz se produce la acumulación del adsorbato, ya sea por adhesión física o interacciones químicas como enlace de iones. En procesos industriales la adsorción con carbón activado constituye una alternativa en el tratamiento de efluentes con metales pesados; pero la desventaja de este método es el costo asociado y la disposición final del carbón cuando ya se encuentra desgastado (Cortéz, 2017) .

Bioadsorción: en este tratamiento el adsorbente es un material biológico o ciertos microorganismos denominados bioadsorbentes, los cuales son capaces de retener compuestos inorgánicos a partir de soluciones acuosas, muchas veces de forma selectiva. La bioadsorción de metales pesados por organismos y microorganismos es una alternativa prometedora con

un gran potencial para aplicaciones industriales, y remediación ambiental. El proceso puede desarrollarse con biomasa viva o muerta, siendo esta última la más viable ya que no requiere ambientes estériles y condiciones especiales que limiten la aplicación en el proceso.

Filtración por membrana: es una tecnología que ha estado recibiendo considerable atención como un prometedor tratamiento para la remoción eficiente de compuestos inorgánicos en solución acuosa, de fácil operación y bajos requerimientos de espacio. La filtración por membrana es un proceso de separación impulsado por presión que se puede mejorar tratando la membrana con reactivos químicos adecuados. Dependiendo del tamaño de la partícula, los procesos de filtración de membrana utilizados para eliminar metales pesados del agua residual son la ultrafiltración (UF), la nanofiltración (NF), la ósmosis inversa (RO) y la electrodiálisis (ED) (Zhao, Xu, Zhang, Rong, & Zeng, 2016).

Tabla 3. Tecnologías probadas para el tratamiento de aguas residuales con contenido metálico

Tipo de tecnología	Ejemplo de la tecnología
Precipitación química	Precipitación como hidróxidos, sulfuros, carbonatos o fosfatos metálicos, reacciones de óxido/reducción
Bioprecipitación	Humedales construidos, biorreactores (bacterias sulfato-reductoras)
Intercambio iónico	Resinas sintéticas (grupos sulfónicos, carboxílicos, tiocromato, tioles, hidroxilos, aminas), resinas de intercambio quelante (grupos fosfónico, aminofosfónico, iminodiacetato, oxima), resinas impregnadas de solventes (DEHPA, PEIMPA), materiales naturales (zeolita y arcilla)
Adsorción	Carbón activado granular (CAG), lignina alúmina a activada, quitosano, alginato, zeolita, arcilla, cenizas, turba, madera, algodón, óxidos naturales.
Biosorción	Biomasa forestal agroindustrial (cáscara de frutas/cereales, corteza), biomasa, algas, bacterias, hongos, plantas terrestres y acuáticas (fitofiltración o fitoacumulación), lodos de aguas residuales, levadura.
Separación física	Microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración, osmosis inversa, pervaporación por membrana, cristalización y destilación.
Separación electroquímica	Electrocoagulación, electrodeposición, electrodiálisis, peroxidación electroquímica.
Extracción por solvente	D2EHPA, ácido fosfónico, hidroxioximas, tri-n-octilmetilamonio
Flotación	Flotación por aire disuelto (DAF),
Cementación	Hierro, aluminio.

(Blais, Djedidi, Cheikh, Tyagi, & Mercier, 2008a)

Convencionalmente las corrientes con contenido metálico se tratan por medios químicos y la calidad de los efluentes tratados debe cumplir con los estándares de descarga. El tren de tratamiento mayormente utilizado implican la precipitación de metales pesados, floculación,

sedimentación y descarga (Amer, 2011). Cada método tiene ventajas y limitaciones inherentes, los métodos convencionales ofrecen varias ventajas, como ser procesos rápidos y con flexibilidad de control, por ejemplo, la precipitación química puede adecuarse a cargas y flujos de entrada variables. Sin embargo, no es económico cuando la concentración de iones metálicos es alta debido a la demanda de una gran cantidad de químicos (Zhao et al., 2016) En la Tabla 4 se muestran las ventajas y limitaciones de algunos los métodos convencionales usados para la remoción de metales en aguas residuales.

Tabla 4. Ventajas y limitaciones de los procesos de remoción de metales pesados en agua

Proceso	Ventajas	Limitaciones
Oxidación-Precipitación		
Aireación	Proceso relativamente simple, implica procesos de bajos costos, la remoción puede ser in-situ, puede remover otros contaminantes	Proceso lento para acelerarlo requieren más costos de operación, estricto control de pH
Oxidación química	Proceso relativamente simple y rápido, oxida otros contaminantes y mata microorganismos, genera un mínimo de sólidos residuales.	Corrosión en el sistema, pérdida de poder oxidante con el paso del tiempo, los productos secundarios pueden interferir en la operación
Precipitación/coagulación		
Coagulación con aluminio	Agente coagulante disponible y económico, costo de capital y operación bajo, operación simple, efectivo en un rango de pH amplio	Bajas eficiencias de remoción, producción de lodos tóxicos
Coagulación con hierro	Agente coagulante disponible y económico, más eficiente que el aluminio.	Sedimentación y filtración necesaria.
Adsorción		
Alúmina activada	Comercialmente disponible, remociones eficientes, el adsorbente puede ser regenerado in-situ para extender su vida útil.	Necesita remplazarse después de cuatro o cinco regeneraciones, requiere de oxidación previa
Compuestos de hierro	Relativamente económico, altas eficiencias de remoción, puede remover otros contaminantes	Producción de residuos sólidos tóxicos, requiere valores bajos de pH, costos altos
Intercambio iónico	Remoción independiente del pH, la resina puede ser regenerada in-situ para extender su vida útil, comercialmente disponible, resinas específicas para cada ion.	La regeneración de resinas crea problemas de disposición de lodos, requiere de oxidación previa, los sulfatos, nitratos y sólidos disueltos reducen la eficiencia de remoción, costos altos de operación y mantenimiento
Separación por membranas	Eficiencias altas de remoción, independientes del pH, no produce residuos sólidos tóxicos	Altos costos de operación, altos costos de inversión, bajas tasas de recuperación de agua.

(Alvarado et al., n.d.)

Como se muestra anteriormente, existen muchos procesos de tratamiento para la eliminación de metales pesados de las agua residuales, y de acuerdo a la Tabla 4, a pesar de que existen tecnologías muy eficientes, sin duda, el costo de operación y mantenimiento juega un papel importante al momento de decidir cuál proceso se aplicará (Sciban, Radetic, Kevres'an, & Klasnja, 2007). Asimismo, para seleccionar el proceso a emplear se deben considerar factores como la aplicabilidad de la técnica, su simplicidad y que sea costo-eficiente (Cortéz, 2017).

Dentro de los costos antes mencionados, se deben considerar no solo los implicados el proceso por sí mismo, sino que también se deberán evaluar las etapas posteriores, tal como la eliminación de los residuos que pueden llegar a generarse, ya que estos pueden aumentar el costo total del tratamiento entre un 50% a 200% dependiendo de la naturaleza y el nivel de metales contenidos en los residuos. Es justo suponer que el costo de la eliminación de material no peligroso es de aproximadamente 50% a 70% más barato que para material peligroso de igual volumen o peso (Amer, 2011).

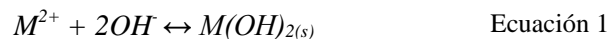
De acuerdo con lo descrito anteriormente, es necesario incrementar la eficiencia de los procesos convencionales de tal forma que se reduzcan las desventajas que presentan o buscar nuevos tratamientos que superen las limitaciones de los métodos convencionales. En las secciones siguiente se describe el tratamiento de precipitación química como tratamiento convencional con oportunidades de mejora y los humedales construidos como tecnologías no convencionales con oportunidad de su estudio haciendo énfasis en la eliminación de los principales compuestos del agua de desengrase de la industria del electroplating.

PRECIPITACIÓN QUÍMICA

El término precipitación química se utiliza para describir la formación de sales insolubles, o la transformación química de un ion en otro con mayor o menor estado de oxidación que provoca la formación de un compuesto insoluble. Este proceso es ampliamente usado para el tratamiento de efluentes inorgánicos, ya que, al ajustar el pH a condiciones básicas los iones metálicos disueltos pasan a ser compuestos insolubles por la reacción química con un agente precipitante. La precipitación es dependiente de la concentración del metal, la presencia de otros aniones y cationes, la temperatura y el tiempo de equilibrio termodinámico (Cuppett et al., 2006).

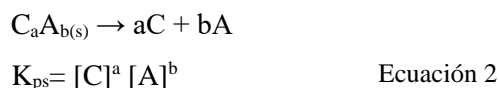
El proceso de separación de metales de aguas residuales, se basa en los diferentes grados de solubilidad de los mismos en función del pH de la solución, dado que la mayoría de metales pesados son solubles en medios ácidos, precipitan en medios alcalinos, lo que permite obtener efluentes finales con una concentración reducida de contaminantes; la literatura relacionada con el tema constata que el método es considerado efectivo para la precipitación de metales

como cobre, cadmio, plata, zinc, cromo, hierro, níquel y aluminio. Típicamente el precipitado metálico de la solución es un hidróxido, por lo que el proceso se puede representar mediante la siguiente reacción:



Donde M^{2+} representa los iones metálicos disueltos y OH^- el agente precipitante, mientras que $M(OH)_{2(s)}$ es el hidróxido metálico insoluble (Apaza, 2015).

La solubilidad teórica se puede definir como el número de moles o miligramos de soluto que se pueden disolver en un litro de solución. La solubilidad que se obtiene de forma teórica generalmente no es la misma que en la práctica, en la Tabla 5 se muestran los valores de las constantes de solubilidad K_{ps} reportadas en la literatura para el cobre como metal de interés (Apaza, 2015). La constante del producto de solubilidad, K_{ps} , depende de cada compuesto y las condiciones de operación a las que se encuentran. La K_{ps} se puede definir como: igual al producto de las concentraciones de los iones que participan en el equilibrio, cada una elevada a la potencia de su coeficiente en la ecuación de equilibrio. Generalmente se toma a 25°C y el compuesto disuelto en agua pura, la K_{ps} se calcula considerando la siguiente ecuación:



Donde $[C]$ y $[A]$ son las concentraciones en moles por litro. La formación de un precipitado se puede inferir al hacer la comparación entre las concentraciones de iones presentes en solución y el K_{ps} de la solución, teniendo en cuenta lo siguiente:

$$[C]^a [A]^b < K_{ps} \rightarrow \text{no hay precipitado}$$

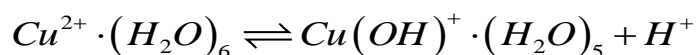
$$[C]^a [A]^b > K_{ps} \rightarrow \text{hay formación de precipitado}$$

Tabla 5. Valores de las K_{ps} reportados en la bibliografía para cobre

Compuesto	Fórmula	K_{ps} (25°C)	pK_{ps}	K_{ps}
Hidróxido de cobre (II)	Cu(OH) ₂	4.8 x 10 ⁻²⁰	19.66	2.2 x 10 ⁻²⁰
			18.6	
Carbonato de cobre	CuCO ₃	4.78X10 ⁻²⁰	19.32	
			19.0	
			9.9	
			9.86	

(Apaza, 2015) (Blais et al., 2008a)(Cuppert et al., 2006)

Se puede decir que la precipitación nunca está completa y los precipitados tienen sus propios productos de solubilidad como se muestra más adelante. Es preferible abordar el fenómeno de precipitación de iones metálicos (específicamente a través de la formación de hidróxidos) y el fenómeno de solubilidad de forma separada para un mejor entendimiento al momento de integrarlos. Es sabido que la formación de los hidróxidos de los metales pesados está sujeta al decremento de la solubilidad cuando el pH incrementa. Los metales pesados están presentes en el agua como cationes hidratados a valores de pH neutro, en este estado se comportan como ácidos, entonces la hidroxilación puede describirse como una reacción ácido-base, por ejemplo, para el cobre:



El equilibrio está descrito por la constante de acidez, o la constante de disociación K_a y el logaritmo negativo, el cual es el valor de pK_a , está dado por:

$$-\log K_a = pK_a$$

$$\frac{[Cu(OH)^+ \cdot (H_2O)_5][H^+]}{[Cu^{2+} \cdot (H_2O)_6]} = 10^{-6.7} = K_a = cte$$

$$\frac{[Cu(OH)^+ \cdot (H_2O)_5]}{[Cu^{2+} \cdot (H_2O)_6]} = \frac{10^{-6.7}}{[H^+]}$$

A pH= 4.7, la concentración de los iones hidronio $[H^+] = 10^{-4.7}$. Sustituyendo los valores dados:

$$\frac{[Cu(OH)^+ \cdot (H_2O)_5]}{[Cu^{2+} \cdot (H_2O)_6]} = \frac{10^{-6.7}}{10^{-4.7}} = 10^{-2}$$

De hecho, 10^{-2} es la razón de la concentración multiplicada por el coeficiente de actividad. Si las concentraciones son pequeñas, el coeficiente de actividad puede ser igual a 1. Por lo tanto, la concentración del hidróxido en el líquido, o el precipitado, que es igual a 1, es 100 veces menor que la de los iones en una solución al $pH = 4.7$. Cuando el pH es igual al pK_a , las cantidades de los cationes hidratados en la solución y los hidróxidos catiónicos (precipitados) son iguales. Entonces el pH determina cuál forma del ion cobre es dominante. Por lo tanto, los valores del pK_a son importantes cuando hablamos de tratamiento de agua en la cual pueden variar los elementos presentes. En general, las aguas residuales están contaminadas por tantos otros componentes que la teoría de las soluciones puras no proporciona información exacta. Debido a la quelación por sustancias orgánicas, los iones metálicos libres a menudo están presentes en cantidades desconocidas. Por lo tanto, cada tipo de agua residual es un caso especial y es necesario realizar mediciones directas de la concentración de iones en las soluciones de sobrenadante en cada caso (De Boodt, 1986).

Las reacciones de hidroxilación están dadas para las diferentes fases de los hidroxocomplejos dependiendo de las circunstancias del medio. Se puede deducir que cuanto menor sea el valor de pK_a del metal, menor será el pH al que tiene lugar la precipitación. Dichos datos dan una indicación de un orden lógico en el que los metales pesados pueden eliminarse de las aguas residuales mediante la técnica de precipitación. La experiencia del tratamiento de aguas residuales, sin embargo, muestra que normalmente, en tales casos, el pH debe elevarse de 1 a 2 unidades por encima de los valores de pK_a antes de que tenga lugar la hidrólisis completa (De Boodt, 1986).

La cantidad de precipitados y la solubilidad del mismo depende del pH y el valor de este pH esta expresada por el valor de pK_s que es el logaritmo negativo de la K_s (coeficiente de solubilidad) que se explicó anteriormente. La relación entre la pK_a y la pK_s se explican a continuación para cada forma del precipitado, hidróxidos y carbonatos. De acuerdo con lo anterior, el cobre en agua pura precipitaría a partir de pH de 8 (8.54 para ser exactos), en la siguiente figura se muestra la solubilidad de los hidróxidos metálicos en función del pH .

La solubilidad de los compuestos metálicos (hidróxido, carbonatos, sulfuros, etc.) puede ser representada en curvas de solubilidad que muestran la concentración del metal en la solución con respecto al pH (Figura 3). Estas curvas permiten dar una idea del pH de trabajo necesario y son características de cada agente precipitante.

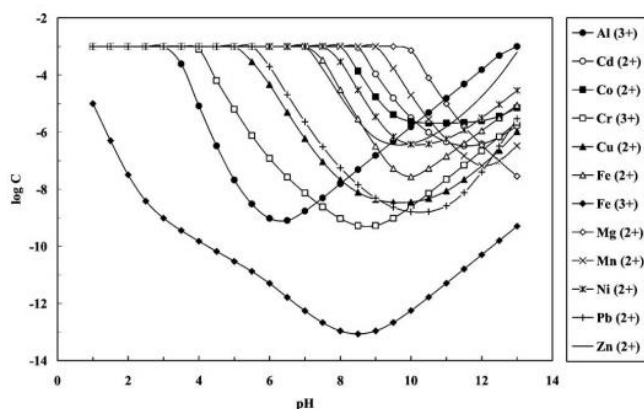


Figura 3. Curvas de solubilidad de diferentes hidróxidos metálicos $T=25^{\circ}\text{C}$, $(C)_i=10^{-2}\text{M}$ y $(\text{metal})_i=10^{-3}\text{M}$

La precipitación química presenta ventajas tales como: es un proceso rápido y de costos de operación bajos, sin embargo, tiene limitaciones como la baja selectividad en la remoción de iones metálicos como consecuencia de la similitudes en la curvas que se muestran anteriormente, difícil precipitación por presencia de otras especies químicas, necesidad de precaución al disponer los residuos, etc. (Mirbagher & Hossein, 2004). En la siguiente tabla describen las ventajas y limitaciones del proceso de precipitación química.

Tabla 6. Ventajas y limitaciones de la precipitación química

Ventajas	Limitaciones
<ul style="list-style-type: none"> • El proceso opera a condiciones ambiente. • Relativa facilidad de control del pH. • Método aprobado y aceptado por la mayoría de las industrias. • Operación relativamente simple. • Costo del precipitante relativamente bajo. 	<ul style="list-style-type: none"> • Los precipitantes de hidróxidos tienden a resolubilizarse si el pH de la solución varía. • La remoción de mezcla de metales por este método no siempre es efectiva por que la mínima solubilidad de los diferentes metales ocurre a diferentes condiciones de pH. <ul style="list-style-type: none"> • Precipitación lenta del metal • La presencia de compuestos complejos tiene efectos adversos en la remoción de metales. <ul style="list-style-type: none"> • El cromo hexavalente no es removido por esta técnica. • El cianuro interfiere con la remoción de metales pesados al utilizar esta técnica. <ul style="list-style-type: none"> • Las cantidades de lodo alcalino (resultante) pueden ser sustanciales y generalmente son difíciles de deshidratar por su estructura de partícula amorfa y requiere un tratamiento adicional. • Hay bajas eficiencias en condiciones cercanas a la neutralidad. • Requiere una gran cantidad de productos químicos para reducir los metales a un nivel aceptable para su descarga <ul style="list-style-type: none"> • Asentamiento deficiente

(Barakat, 2011) (W. J. Patterson & Passino, 1986)

De acuerdo con la Tabla 6, las ventajas de la técnica de precipitación química son pocas comparadas a las limitaciones; aun así, las ventajas son muy sólidas y es el porqué de que esta técnica sea la más fácil y adecuada al momento de sólo tener metales disueltos en aguas residuales industriales, además se requiere equipamiento simple y se puede tratar grandes volúmenes de agua con altas concentraciones de metales. Las limitaciones se pueden contrarrestar con un buen funcionamiento de la planta de tratamiento. El mantener el pH constante y controlado se puede llevar a cabo con controladores de pH, medidores de flujo y dosificadores del agente precipitante.

Entre los agentes precipitantes mayormente utilizados se encuentra la precipitación con hidróxidos, de los cuales la cal (hidróxido de calcio) y la sosa cáustica (hidróxido de sodio) son los reactivos principalmente aplicados para ajustar el pH del agua residual, seguido de la formación del precipitado, sedimentación y finalmente la filtración. Otras alternativas a los hidróxidos es la precipitación por carbonatos y sulfuros. El ajuste de pH a condiciones básicas (pH 9-11) es el principal parámetro para la remoción de los metales bajo este sistema. La cal es usada debido a su bajo costo y a que se puede aplicar para efluentes con

concentraciones de hasta 1000 mg/L de metales. Otras ventajas que ofrece es la simplicidad de su adición, no requiere de equipo costoso y es de manejo seguro en comparación con otros reactivos (Barakat, 2011).

En general, el proceso de precipitación tiene dos etapas, la primera corresponde a la nucleación y la segunda al crecimiento de la partícula. La nucleación involucra la adherencia entre sí de pequeñas partículas y el crecimiento consiste en el agrandamiento de los núcleos a través de la adición de más átomos en la estructura de la partícula. En el proceso de nucleación ocurre una rápida formación de sólidos, en la segunda etapa la aglomeración de pequeñas partículas en la suspensión se produce para formar agregados más grandes. Después de la formación de pequeñas masas sólidas comienza un proceso de cristalización (Karimi, 2017).

Dentro de la química de los metales, adicional a la precipitación directa de las especies metálicas, estas también pueden ser llevadas a formas sólidas por medio de la co-precipitación, principalmente por la presencia de óxidos de hierro y manganeso, como es el caso de co-precipitaciones de compuestos que contienen cobre, cadmio y zinc. La movilidad de la mayoría de los cationes de metales, si se encuentra en un medio con pH moderadamente alto, se produce la precipitación como hidróxidos o carbonatos si se cuentan con ellos, mientras que, en medios con condiciones muy alcalinas pueden nuevamente pasar a la solución como derivados de hidróxidos complejos (hidroxicomplejos) (Galván, 2016).

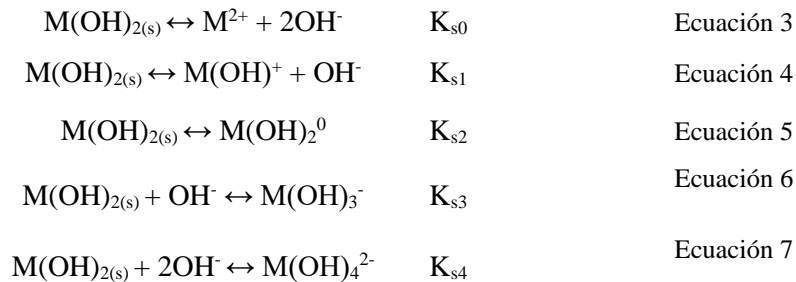
Los procesos de coagulación-floculación también son empleados para remoción de metales y otras partículas presentes en las aguas residuales. Un acercamiento general para esta técnica incluye ajuste de pH e involucra la adición de sales férricas o de aluminio como coagulantes para superar las fuerzas de repulsión entre partículas. La floculación es el mecanismo mediante el cual las partículas ya desestabilizadas chocan unas con otras formando coágulos mayores denominados flocs; en este proceso los flocs aumentan su peso específico hasta superar el del líquido que los contiene, lo cual permite la sedimentación del aglomerado (Apaza, 2015).

Los parámetros que se caracterizan en la floculación son los siguientes: 1. Floculación ortocinética (se da por el grado de agitación proporcionada: mecánica o hidráulica), 2.

Gradiente de velocidad (energía necesaria para producir la mezcla), 3. Número de colisiones (choque entre microfloculos), 4. Tiempo de retención (tiempo que permanece el agua en la unidad de floculación), 5. Densidad y tamaño de floc, 6. Volumen de lodos (Apaza, 2015).

Precipitación química con hidróxidos

La solubilidad de los hidróxidos metálicos es definida como su producto de solubilidad y por las ecuaciones que relacionan las especies sólidas en el equilibrio de los hidróxidos metálicos con la forma del ion metálico libre o las especies hidróxido-metálicas, Patterson (1977), hace una descripción detallada de las ecuaciones del equilibrio de solubilidad para los hidróxidos de metales divalentes, las cuales se muestran a continuación.



Cada ecuación describe una reacción de equilibrio entre la fase sólida, $M(OH)_{2(s)}$, y la especie del metal soluble, M . La posición del equilibrio para cada reacción está descrita por la constante del producto de solubilidad, $K_{(s)}$ como se muestra a continuación.

$$K_{s0} = [M^{2+}] [OH^-]^2 \quad (1a)$$

$$K_{s1} = [M(OH)^+] [OH^-] \quad (2a)$$

$$K_{s2} = [M(OH)_2^0] \quad (3a)$$

$$K_{s3} = [M(OH)_3^-] / [OH^-] \quad (4a)$$

$$K_{s4} = [M(OH)_4^{2-}] / [OH^-]^2 \quad (5a)$$

Aplicando logaritmos a las expresiones anteriores y reacomodando se obtiene las siguientes ecuaciones:

$$\log [M^{2+}] = \log K_{s0} - 2pH + 28 \quad (1b)$$

$$\log [M(OH)^+] = \log K_{s1} - pH + 14 \quad (2b)$$

$$\log [M(OH)_2^0] = \log K_{s2} \quad (3b)$$

$$\log [M(OH)_3^-] = \log K_{s3} + \text{pH} - 14 \quad (4a)$$

$$\log [M(OH)_4^{2-}] = \log K_{s4} + 2 \text{pH} - 28 \quad (5a)$$

Cada ecuación 1b-5b se puede representar gráficamente para los metales pesados divalentes usando una apropiada constante de solubilidad, la curva de solubilidad del hidróxido metálico se obtiene mediante la suma de todas las especies de metales solubles, en la Figura 3 se muestran las curvas de solubilidad teórica para el cobre. Las curvas pueden mostrar desviaciones respecto a las curvas teóricas si no se deja un tiempo suficientemente largo para que se establezca el equilibrio con el metal precipitado, también se pueden presentar desviaciones por el valor considerado de los constantes del producto de solubilidad para construir el diagrama, ya que, como se muestra en la Tabla 5, existen diferentes valores reportados. La formación de los hidróxidos, en la mayoría de los casos, es acompañado por coprecipitación y/o adsorción de hidróxidos metálicos dando como resultado un precipitado mixto (Blais, Djedidi, Cheikh, Tyagi, & Mercier, 2008b).

Precipitación química con carbonatos

Los carbonatos, como Na_2CO_3 y CaCO_3 , también se pueden usar para la neutralización de soluciones y la precipitación de metales. La mayoría de los carbonatos tienen una solubilidad mayor que los hidróxidos metálicos. El tratamiento óptimo de precipitación con carbonato se produce a valores de pH inferiores a los del tratamiento óptimo con hidróxido; se informa que el precipitado de carbonato metálico es más denso que el precipitado de hidróxido, produciendo una separación de sólidos mejorada y un volumen de lodo disminuido; asimismo los lodos de carbonato tienen mejores características de filtración que los lodos de hidróxido (J. W. Patterson et al., 1987).

La solubilidad de los carbonatos puede ser definida partiendo de dos condiciones frontera, la primera está dada por la concentración total de carbonatos C_T , la cual se puede definir bajo la siguiente ecuación:

$$C_T = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = \text{constante} \quad \text{Ecuación 8}$$

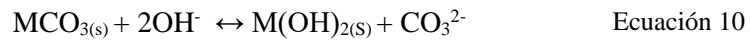
Donde $[H_2CO_3^*]$ es la suma del CO_2 acuoso y el ácido carbónico libre H_2CO_3 . Además, bajo este modelo se considera un sistema cerrado a la atmósfera, por lo que no hay ganancias ni pérdidas de CO_2 , de no ser así, se deberá tratar al ácido carbónico como un ácido volátil en equilibrio con la presión parcial del dióxido de carbono en la atmósfera. Valores iniciales altos de C_T con permanencia durante el tiempo de tratamiento y una pérdida pequeña por difusión a la atmósfera hace que C_T se pueda considerar constante. La solubilidad de un carbonato metálico está en función del equilibrio entre la fase sólida del carbonato metálico y la fase libre del ion metálico en la solución. La expresión del equilibrio, se puede expresar como:

$$\log [M^{2+}] = \log K_{sp} - \log [CO_3^{2-}] \quad \text{Ecuación 9}$$

La solución a la Ecuación 8 está directamente relacionada con la concentración total de carbonatos (C_T); los valores de la constante de solubilidad se obtiene de la literatura. La concentración de carbonatos está definida por tres rangos de pH, los puntos divisorios corresponden a las dos constantes de disociación del ácido carbónico, las cuales tienen valores de $K_1 = 10^{-6.3}$ y $K_2 = 10^{-10.3}$, como se muestra en la Figura 2.

Para definir completamente la solubilidad del metal en el sistema carbonato, la hidrólisis del ion metálico para formar especies solubles de hidróxido metálico debe considerarse. Por lo tanto, es necesario definir los equilibrios que relacionan los carbonatos metálicos y las especies de hidróxido metálico. Cuando la hidrólisis es considerada para el sistema carbonato, el equilibrio de todas las especies metálicas solubles es determinado por una C_T constante. El desarrollo de este sistema se basa en cuatro expresiones de equilibrio, que se escriben en función del pH, las cuales se presentan en la Tabla 7.

Los diagramas de solubilidad se construyen superponiendo los diagramas del sistema de hidróxido y el sistema carbonato a una concentración particular de C_T . Esto permite determinar qué sistema controla la solubilidad; a qué pH el control de solubilidad se transfiere del sistema de carbonato al de hidróxido; y qué concentración de metal soluble se predice. El pH exacto donde tiene lugar el cambio de fase entre el hidróxido sólido y el carbonato se define mediante la siguiente ecuación:



$$\frac{\alpha_2 C_T}{[OH^-]^2} = \frac{K_{sp}}{K_{s0}}$$

Donde

$$\alpha_2 = \frac{K_1 K_2}{K_1 K_2 + [H^+] K_1 + [H^+]^2} \quad \text{Ecuación 11}$$

Tabla 7. Ecuaciones que describen el equilibrio del sistema de los carbonatos metálicos

Región	Ecuación	Constante (K)
pH < pK ₁ a)	$MCO_3 + 2H^+ \rightleftharpoons M^{2+} + H_2CO_3$	Ecuación 12
	$\log[M^{2+}] = \log K_3 - \log C_T - 2pH$	$K_3 = \frac{K_{sp}}{K_1 K_2}$
	$MCO_3 + H^+ + H_2O \rightleftharpoons MOH^+ + H_2CO_3$	Ecuación 13
	$\log[MOH^+] = \log K_6 - \log C_T - pH$	$K_6 = \frac{K_w K_{s1} K_3}{K_{s0}}$
	$MCO_3 + 2H_2O \rightleftharpoons M(OH)_2 + H_2CO_3$	Ecuación 14
	$\log[M(OH)_2] = \log K_9 - \log C_T$	$K_9 = \frac{K_w^2 K_{s2} K_3}{K_{s0}}$
	$MCO_3 + 3H_2O \rightleftharpoons M(OH)_3 + H_2CO_3 + H^+$	Ecuación 16
	$\log[M(OH)_3^-] = \log K_{12} - \log C_T + pH$	$K_{12} = \frac{K_w^3 K_{s3} K_3}{K_{s0}}$
	$MCO_3 + 4H_2O \rightleftharpoons M(OH)_4^{2-} + H_2CO_3 + 2H^+$	Ecuación 15
	$\log[M(OH)_4^{2-}] = \log K_{15} - \log C_T + 2pH$	$K_{15} = \frac{K_w^4 K_{s5} K_3}{K_{s0}}$
pK ₁ < pH < pK ₂ b)	$MCO_3 + H^+ \rightleftharpoons M^{2+} + HCO_3^-$	Ecuación 17
	$\log[M^{2+}] = \log K_4 - \log C_T - pH$	Ecuación 18
	$MCO_3 + H_2O \rightleftharpoons MOH^+ + HCO_3^-$	Ecuación 19
	$\log[MOH^+] = \log K_7 - \log C_T$	Ecuación 20
	$MCO_3 + 2H_2O \rightleftharpoons M(OH)_2 + HCO_3^- + H^+$	Ecuación 21
	$\log[M(OH)_2] = \log K_{10} - \log C_T + pH$	$K_{10} = \frac{K_w^2 K_{s2} K_4}{K_{s0}}$
	$MCO_3 + 3H_2O \rightleftharpoons M(OH)_3 + HCO_3^- + 2H^+$	$K_{13} = \frac{K_w^3 K_{s3} K_4}{K_{s0}}$
	$\log[M(OH)_3^-] = \log K_{13} - \log C_T + 2pH$	
	$MCO_3 + 4H_2O \rightleftharpoons M(OH)_4^{2-} + HCO_3^- + 3H^+$	$K_{16} = \frac{K_w^4 K_{s4} K_4}{K_{s0}}$
	$\log[M(OH)_4^{2-}] = \log K_{16} - \log C_T + 3pH$	
pH > pK ₂ c)	$MCO_3 \rightleftharpoons M^{2+} + CO_3^{2-}$	Ecuación 22
	$\log[M^{2+}] = \log K_5 - \log C_T$	Ecuación 23
	$MCO_3 + H_2O \rightleftharpoons MOH^+ + CO_3^{2-} + H^+$	Ecuación 24
	$\log[MOH^+] = \log K_8 - \log C_T + pH$	$K_8 = \frac{K_w K_{s1} K_5}{K_{s0}}$
	$MCO_3 + 2H_2O \rightleftharpoons M(OH)_2 + CO_3^{2-} + 2H^+$	Ecuación 25
	$\log[M(OH)_2] = \log K_{11} - \log C_T + 2pH$	$K_{11} = \frac{K_w^2 K_{s2} K_5}{K_{s0}}$
	$MCO_3 + 3H_2O \rightleftharpoons M(OH)_3 + CO_3^{2-} + 3H^+$	$K_{14} = \frac{K_w^3 K_{s3} K_5}{K_{s0}}$
	$\log[M(OH)_3^-] = \log K_{14} - \log C_T + 3pH$	
	$MCO_3 + 4H_2O \rightleftharpoons M(OH)_4^{2-} + CO_3^{2-} + 4H^+$	$K_{17} = \frac{K_w^4 K_{s4} K_5}{K_{s0}}$
	$\log[M(OH)_4^{2-}] = \log K_{17} - \log C_T + 4pH$	

a) $C_T \approx [H_2CO_3^*]$, b) $C_T \approx [HCO_3^-]$, c) $C_T \approx [CO_3^{2-}]$

Estudios previos de la aplicación de la precipitación química para el tratamiento en efluentes contaminados por metales pesados

La implementación de la precipitación química ha sido ya estudiada en varios trabajos, sin embargo, sigue siendo investigada a nivel industrial debido a las características específicas de cada agua residual, lo que puede generar variación en los resultados del tratamiento. No obstante, la base del proceso es similar en todos los casos, por lo que las principales variables que se modifican son el pH y la cantidad de reactivos, el tipo de reactivo y el incremento del número de partículas. Otras variables estudiadas son el flujo, la configuración de los reactores, el uso de agentes precipitantes combinados o la aplicación de diseños experimentales de superficie de respuesta que permitan encontrar las condiciones de operación óptimas de un proceso a partir de evaluar su sensibilidad a los factores que lo afectan, la metodología se utiliza cuando varias variables de entrada influyen en la respuesta del sistema.

Dentro de los trabajos de precipitación química se han utilizado compuestos tan sofisticados como el 1,3-benzenediamidoethanethiolate o nanocompuestos con propiedades supermagnéticas, o tan simples como la cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Los principales precipitantes inorgánicos utilizados son los hidróxidos en forma de NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$, los carbonatos como Na_2CO_3 o $\text{Na}(\text{HCO}_3)_2$ y los sulfuros como Na_2S o NaHS .

El pH típico en el que un metal es menos soluble (es decir, es más probable que precipite es una característica específica del metal y del agente precipitante, en el caso de los hidróxidos, la solubilidad mínima para la mayoría de los metales se reporta en aproximadamente en un pH de 9.5-10 (Tabla 8), este pH determinará la cantidad de reactivo necesaria para alcanzarlo y puede modificarse por la presencia de otras sustancias como quelantes, surfactantes y la combinación de varios metales y otros iones.

Tabla 8. Comportamiento del cobre, zinc y plomo en el proceso de precipitación con diferentes compuestos.

Precipitante	Relación molar	pH	Remoción (%)	[M ⁺] final (mg/L)
Cobre				
Ca(OH) ₂	1:1	9.4	99.97	0.03
Na ₂ CO ₃	1:2	9.3	99.81	0.19
Na ₂ S	1:1.5	10.4	99.89	0.11
Zinc				
Ca(OH) ₂	1:1	11.2	99.65	0.35
Na ₂ CO ₃	1:2	9.3	99.96	0.04
Na ₂ S	1:1.5	10.4	99.65	0.35
Plomo				
Ca(OH) ₂	1:2.5	10.9	76.14	23.90
Na ₂ CO ₃	1:1.5	7.9	97.78	2.35
Na ₂ S	1:1.5	10.0	99.75	0.28

(Q. Chen et al., 2018)

En la siguiente tabla se resumen las ventajas y limitaciones que presentan los agentes precipitantes que convencionalmente son utilizados en la industria.

Tabla 9. Ventajas y limitaciones reactivos precipitantes

Compuesto	Ventajas	Limitaciones
Hidróxidos Ca(OH) ₂ NaOH	Bajo costo y facilidad de manejo por lo que se prefieren en entornos industriales	Se produce cerca del doble del volumen de lodos, lo que eleva los costos por disposición. El uso de Ca(OH) ₂ en presencia de efluentes altamente ácidos que contienen sulfatos implica la formación de grandes cantidades de precipitados secundarios.
Sulfuros Na ₂ S NaHS	Presentan menores constantes de solubilidad para la mayoría de los metales, lo que resulta en concentraciones más bajas metales en los efluentes. Selectivo y con tiempos de reacción más bajos Mejores características de lodo	Resultan más costoso y riesgoso, debido a que una cantidad en exceso de sulfuros en solución alcalina puede formar H ₂ S gas inodoro que puede ser letal. En el caso de efluentes ácidos es necesario una neutralización parcial con NaOH
Carbonatos Na ₂ CO ₃ Na(HCO ₃) ₂	Presentan menos riesgos que los compuestos de sulfuros	Presentan constantes de solubilidad mayores en comparación con los hidróxidos para la mayoría de los metales.

(Blais et al., 2008; Fu & Wang, 2011)

L. Charemtanyark (1999) estudió la remoción de una solución sintética que contiene Zn, Cd, Mn y Mg por precipitación con Ca(OH)₂ y coagulación-floculación. Los experimentos se realizaron en reactores en continuo con flujo de 120mL/min probando diferentes pH. Para el proceso de coagulación-floculación se utilizó un polímero como coagulante (Magnafloc Lt-

26). Se obtuvieron como resultados un pH óptimo de 10.5, a este pH se pudo remover Zn, Mn y Mg, no así para el cadmio, que a pesar del tratamiento de coagulación-floculación, no se obtuvieron las concentraciones necesarias para entrar los lineamientos ambientales.

Karimi (2017), realizó pruebas con Ca(OH)_2 , para agua residual sintética contaminada con plomo en concentraciones de 100-600 mg/L, y agua residual real, probando un rango de pH de 3-11. El pH donde se presentaron los mayores porcentajes de remoción fueron a pH 11 para ambos tipos de agua, 88% de eficiencia en el caso del agua real. El resultado de este estudio demostró que el proceso de precipitación con Ca(OH)_2 es una técnica adecuada y eficiente para la eliminación de iones de plomo de aguas residuales industriales en el rango de pH de 9-11.

D. Apaza (2015) aplicó un diseño experimental de superficie de respuesta para el tratamiento de agua con plomo y zinc, teniendo como variables a optimizar el pH, la velocidad y el tiempo de agitación. Como resultados experimentales se tienen las siguientes variables de operación: pH para Ca(OH)_2 de 9.77, para NaOH un pH de 8.92, velocidad de mezcla de 40rpm y 20 min, con estas variables se obtuvieron remociones cercanas al 99.0% para ambos metales y ambos hidróxidos. A través de la metodología superficie de respuesta en la que se aplican modelados matemáticos se tiene: para el Ca(OH)_2 un pH de 9.77, velocidad de agitación de 30 rpm y 19.2 min; para el NaOH un pH de 8.93, velocidad de mezcla de 30 rpm y 19.18 min. Con esto se concluye que el modelo matemático queda validado al coincidir con los resultados experimentales, por lo que este puede ser utilizado para modificar las variables antes mencionadas y estimar la concentración del metal que se tendrá sin necesidad de realizar experimentos.

De manera similar D. Guillar y A. Lewis (2002) buscan optimizar el proceso de precipitación utilizando carbonatos a través de un diseño experimental de superficie de respuesta. Como variable de respuesta se tiene la concentración de níquel, el pH, la relación carbonato/níquel, la tasa de recirculación y el número de puntos en que se alimenta el carbonato. De acuerdo con los resultados el pH, la relación carbonato/níquel y la concentración inicial de níquel fueron los factores de mayor importancia, se sabe que estos factores influyen en el proceso a través de la determinación de la sobresaturación, la especiación y la composición del precipitado. Se obtuvieron valores de pH 9.97, CO_3/Ni 3.5 y C_0 69.5 ppm, para tener una

concentración de níquel de salida de 1.37 ppm (eficiencia del 98.0%). Caso contrario la tasa de recirculación y el número de puntos de alimentación no fueron significativos. Se espera que la importancia relativa de estos parámetros en relación con los otros probados se mantenga independientemente de la escala del proceso.

J. Maree, G. van Tonder, P. Millard, T. Erasmus (1996), muestra la factibilidad de utilizar CaCO_3 para incrementar el pH del agua subterránea de mina. Los experimentos se realizaron a escala piloto (capacidad de 10KL/h) en un lecho fluidizado con CaCO_3 . El pH del agua aumentó en promedio de 2.8 a 7.8, pasando de una acidez de entre 300 a 400 mg/L de CaCO_3 a 12 mg/L con un tiempo de contacto de 10 min, el cual varía dependiendo del área superficial del lecho de CaCO_3 . El agua evaluada contenía hierro y uranio teniendo una remoción de 95% y 83% respectivamente. De acuerdo a estos resultados se tiene un ahorro químico de 56.4% en comparación con un tratamiento con $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

En el caso de la reducción de lodos, además de realizarse a través de la optimización de las condiciones de operación, se tiene como opción la recirculación de los mismos dentro del proceso, estos servirán como auxiliares para el incremento del pH y el mantenimiento de la alcalinidad, disminuyendo así la cantidad de reactivos frescos. Asimismo puede funcionar como un material “semilla” que promueva la formación y crecimiento de las partículas de hidróxido metálico (Naja & Volesky, 2009), además de actuar como un mecanismo de barrido de los flocs. La mezcla de lodos con reactivos frescos (coagulantes o floculantes) pueden alcanzar remociones de metales de entre 96-99% (Chu, 1999). Por lo tanto el recirculado de lodos una práctica económicamente atractiva, tanto para la reducción de la dosificación de productos químicos frescos como por la simplificación de la eliminación de lodos (Masschelein, Devleminck, & Genot, 1985).

La comprensión detallada de los compuestos químicos formados en la precipitación durante la eliminación de los metales en agua, así como las características de los lodos generados es necesaria para la optimización del proceso. Este mismo precepto es aplicable a cualquier tratamiento, por lo que en el caso de los humedales comprender los fenómenos que suceden dentro de los mismos permitirá realizar un buen diseño y construcción para ofrecer las eficiencias requeridas por las regulaciones para descarga de efluentes tratado.

CAPÍTULO II. LOS HUMEDALES COMO TRATAMIENTO NO CONVENCIONAL DEL AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DEL ELECTROPLATING

Los sistemas de tratamiento compuestos por humedales en la última década han sido una fuente y propósito de investigación para solucionar el impacto inducido por diferentes contaminantes en el agua (Galván, 2016). Los humedales construidos (CW, por su siglas en inglés) han sido utilizados ampliamente para tratar varios tipos de aguas residuales, como aguas residuales domésticas, aguas residuales agrícolas, efluentes industriales mineros, de la industria del papel y textiles, drenaje de minas, lixiviados de vertederos, aguas pluviales, aguas de ríos contaminados y escorrentías urbanas (H. Wu et al., 2014). En el caso de los efluentes industriales, los CWs no han sido suficientemente probados y el rendimiento efectivo del tratamiento a largo plazo en los CW y la operación sostenible siguen siendo un desafío. Recientemente varios estudios se han enfocado en diseñar, desarrollar y mejorar el rendimiento de los humedales probando su eficiencia en la remoción de diferentes contaminantes (materia orgánica, nutrientes, elementos traza, contaminantes farmacéuticos, patógenos, etc.) de las aguas residuales (H. Wu et al., 2014),

Por un lado, las especies de plantas y los tipos de sustratos son factores cruciales para el rendimiento de eliminación de contaminantes (H. Wu et al., 2014), y además, el rendimiento del tratamiento alcanzado con los CWs depende de parámetros como: profundidad de agua, tiempo de retención hidráulica (TRH), carga de contaminante, forma de alimentación, etc., la modificación de dichos parámetros podría resultar en variaciones de la eficiencia de eliminación de contaminantes. Adicionalmente ocurren variados procesos encargados de la remoción, por ejemplo, sedimentación, filtración, precipitación, volatilización, adsorción, absorción por la planta y procesos microbiológicos. Los procesos de remoción están directa o indirectamente influenciados por condiciones ambientales internas o externas, tales como temperatura, disponibilidad de oxígeno disuelto, fuentes de carbono orgánico, operación, pH y condiciones redox (S. Wu et al., 2015).

Los CWs generalmente son clasificados de acuerdo a su hidrología en dos tipos: superficie de flujo libre (HFL) y de flujo subsuperficial (HFSS) (Saeed & Sun, 2013), los HFL trabajan

de manera similar a los humedales naturales con flujo superficial de aguas residuales sobre un sustrato saturado. En los sistemas HFSS, el agua residual fluye horizontal o verticalmente a través del sustrato, el cual es soporte de las plantas. Basado en la dirección del flujo los HFSS se pueden subdividir en flujo vertical (HFV) o flujo horizontal (HFH). La combinación de varios sistemas se conocen como CWs híbridos que consisten generalmente en dos etapas de CW colocados en serie o en paralelo, en la siguiente figura se muestra una clasificación general de los humedales construidos (H. Wu et al., 2014).

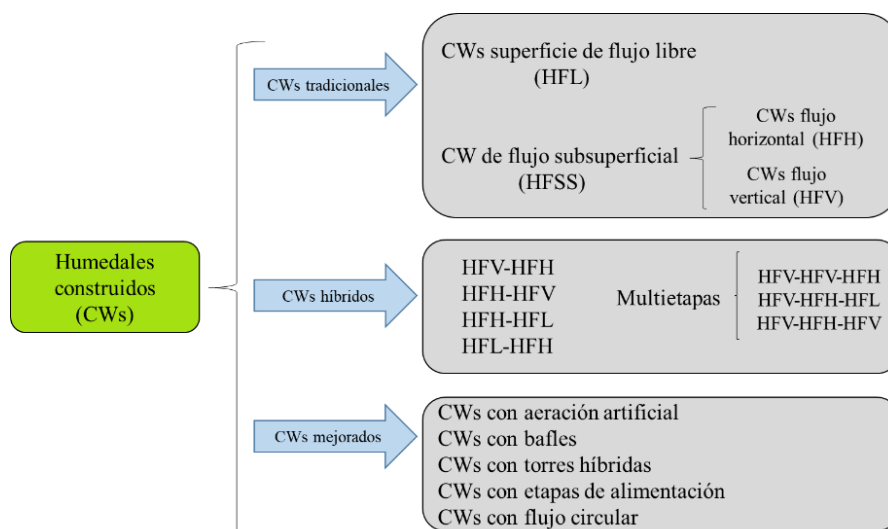


Figura 4. Clasificación general de los humedales construidos para el tratamiento de agua residual (H. Wu et al., 2014).

Gracias a sus componentes (bióticos y abióticos), sus funciones (dadas por la interacción entre los componentes, ciclo de nutrientes, intercambio de agua superficial y subterránea, las interacciones con la atmósfera, etc.) y sus propiedades (por ejemplo la diversidad de especies) (Mayerly, Oyuela, Wilmar, & Gutiérrez, 2017), hacen de los humedales una alternativa a los tratamientos convencionales; sin embargo, dados los estándares de calidad del agua cada vez más estrictos para los tratamientos de aguas residuales y su reutilización los CW aún tienen algunas limitaciones y es necesario realizar más investigaciones y trabajos de desarrollo (H. Wu et al., 2014).

Tratamiento de aguas residuales del electroplating en humedales construidos

A pesar de que se han probado los humedales en el tratamiento de efluentes industriales, el número de estudios en la literatura internacional sobre el tratamiento del agua residual de la industria del electroplating es limitada. Se puede considerar que en México son pocos los humedales construidas aplicados en el tratamiento de efluentes industriales. La mayoría de los existentes y los trabajos de investigaciones están enfocados al tratamiento de efluentes domésticos, lo que indica la necesidad de explorar el uso de los humedales construidos como una opción de tratamiento. Por lo anterior, a continuación, se describen los mecanismos de funcionamiento de los humedales basándonos en los principales compuestos del agua residual, es decir, metales pesados, altas cargas de salinidad, detergentes, sólidos, etc.; enfocándonos en el papel de los principales componentes del humedal y la función que estos desarrollan.

Remoción de metales pesados

Dentro de los CWs se desarrollan diferentes procesos y rutas de remoción de los metales pesados, identificarlos o controlarlos completamente es complejo por la sinergia que existe entre los componentes del humedal, pero conocerlos resulta importante a la hora del diseño (Galván, 2016). Los mecanismos involucrados en la remoción de metales pesados en los humedales incluye la combinación de diferentes procesos, tales como, sedimentación, filtración, procesos vinculados al sustrato, adsorción, intercambio catiónico, precipitación y co-precipitación como sales insolubles, por ejemplo, sulfuros, oxihidróxidos, fitodegradación y fitoacumulación por plantas o algas y procesos microbianos (Kumar et al., 2012). Las interacciones de estos procesos producen la disminución o remoción de los metales pesados, aunque normalmente es difícil identificar cuál de esta serie de procesos se están llevando a cabo en un determinado sistema (Galván, 2016).

El conjunto de proceso que se llevan a cabo en los CWs son el resultado de la interacción entre los tres principales componentes, es decir, el suelo o sustrato, el agua o la hidrología y la vegetación, estos determinan características tales como saturación del sustrato

(permanente o periódica), capacidad de desarrollo de las plantas y generación de condiciones aeróbicas o anaeróbicas que a su vez determinan el tipo de microorganismos que podrán desarrollarse (Sheoran & Sheoran, 2006).

Con relación a lo anterior, se ha reportado que los humedales de tipo subsuperficial son más eficiente en la remoción de materia orgánica, metales pesados y sólidos suspendidos en comparación con los de flujo superficial, además son más tolerantes a climas fríos por lo que se pueden operar durante el invierno. No obstante, presentan menores tiempos de vida útil, disminuyendo hasta 10 años en comparación con los de flujo superficial. Asimismo, el flujo subsuperficial permite la generación de condiciones de anaerobiosis, las cuales parecen otorgar mejores resultados tanto en la remoción de metales como en el incremento del pH (Galván, 2016), esto a través de los productos metabólicos que se generan en degradación de la materia orgánica (Sheoran & Sheoran, 2006).

En los sistemas anaeróbicos los procesos de eliminación primaria incluyen sedimentación, adsorción, intercambio iónico y complejación, la tasa de remoción se rige por el volumen disponible para recolectar y almacenar precipitados químicos o el número de sitios de remoción disponibles, por lo que se puede decir que son procesos finitos, por lo tanto, la eliminación cesará a menos que se generen nuevos sitios de eliminación. Aunque los sólidos precipitados se pueden eliminar periódicamente de los humedales, solo los sistemas que están bien vegetados pueden generar nuevos sitios de eliminación suficientes para ofrecer la posibilidad de un tratamiento a largo plazo y de bajo mantenimiento (Sochacki, Surmacz-Górska, Faure, & Guy, 2014a)

De acuerdo a las características de diseño de los humedales probados en este trabajo son propicios a desarrollar condiciones anaeróbicas, no obstante, tanto para procesos aerobios como anaerobios, las rutas de eliminación de los metales dependen unos de otras, lo que hace que el proceso general de eliminación sea muy complejo. Además, el grado en que ocurren las reacciones dentro del humedal quedan supeditadas a la composición del sustrato, el pH de entorno, la naturaleza de las aguas residuales y las especies de plantas, con base en esto, los métodos de remoción pueden clasificarse en físicos, químicos y biológicos (Sheoran & Sheoran, 2006).

En cuanto a los mecanismos fisicoquímicos se destacan la sedimentación, este proceso retiene los metales asociados a material particulado, si las partículas son más densas que el agua éstas tenderán a sedimentar; la eficiencia en la remoción de sólidos suspendidos dependerá de la velocidad de sedimentación y la longitud del humedal. Yadav et al., (2012), utilizando humedales de flujo vertical con alimentación tipo batch a escala microcosmos encontraron que la profundidad del lecho tiene un efecto importante en la remoción de los metales pesados. En este estudio se observó que a una profundidad mayor de sustrato se puede encontrar un aumento en la reducción del metal pesado. Lo anterior es atribuido a que a profundidades mayores se producen suficientes zonas anaeróbica donde se pueden desarrollar procesos para la precipitación de los metales en sales insolubles, principalmente sulfuros. Si se considera la profundidad como una variable relevante en el proceso de remoción de los metales pesados, se puede inferir que las condiciones o requerimientos de área para los humedales variarían, lo cual sería benéfico, ya que éste parámetro es una de las mayores limitantes cuando se habla de sistemas naturales para el tratamiento de aguas residuales (Yadav et al., 2012).

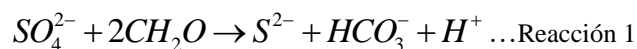
Para que la sedimentación ocurra, otros mecanismos deben suceder con anterioridad, estos mecanismos deben permitir la agregación las partículas a los metales; entre los principales mecanismos se encuentran la floculación, precipitación o co-precipitación. Asociado a la remoción de material particulado se encuentra la filtración, proceso físico que se ve favorecido por la granulometría utilizada en el sustrato del humedal y por la entrampada red de raíces que forman las plantas.

Referente a los procesos químicos se encuentra presente la sorción, este proceso ocurre dentro del sustrato del humedal al trasferir los iones desde al agua hasta el material que compone el sustrato, las principales reacciones involucradas son reacciones de adsorción y precipitación. La adsorción ocurre en el material particulado por intercambio iónico o quimisorción, a su vez el intercambio iónico se lleva mediante atracción electrostática, por ejemplo, entre las cargas positivas de los metales y las cargas negativas de la materia orgánica y la arcilla. Estas interacciones dependen del entrono fisicoquímico, las propiedades y concentración de los metales y la presencia de otros compuestos y ligandos. Sochacki et al., (2014a) menciona que más del 50% de los metales puede ser adsorbidos sobre el material

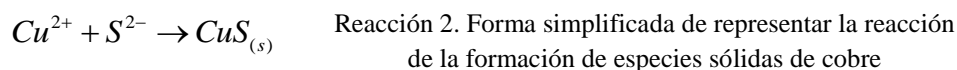
particulado y luego sedimentar. La adsorción de los metales puede variar con las fluctuaciones del pH de medio.

La precipitación o co-precipitación representan mecanismos fisicoquímicos importantes, estos dependen del producto de solubilidad de cada metal, el pH del humedal, la concentración de los iones metálicos y de aniones relevantes. La co-precipitación ocurre con la presencia de otros iones metálicos en el humedal, por ejemplo, el cobre co-precipita con óxidos de hierro y cobalto. Las superficies de los hidróxidos oxiférricos están cargadas positivamente en condiciones de pH ácido y negativamente cargadas en condiciones de pH alcalino, por lo tanto, se requieren condiciones alcalinas para la co-precipitación de cationes metálicos como el cobre, níquel y cadmio.

No obstante, el proceso de co-precipitación no puede otorgar una retención de metales a largo plazo debido a las condiciones de inestabilidad de los hidróxidos oxiférricos frente a los cambios de las condiciones redox, muchos se disuelven con cambios en la concentración de oxígeno. Los metales también pueden precipitar en forma de carbonatos siempre y cuando haya una concentración alta de estos en el humedal, a pesar de ser menos estables que los sulfuros son una forma importante de captura inicial de los metales. Los carbonatos pueden provenir del agua misma o de la producción de bicarbonatos por las rutas metabólicas de los microorganismos como las bacterias sulfato reductoras, bajo la siguiente reacción:



En relación con los procesos microbiológicos los más importantes en la remoción de metales ocurren en condiciones anaeróbicas, como se mencionó anteriormente, estas condiciones promueven el crecimiento de bacterias sulfato reductoras (BSR); si el agua residual contiene sulfatos, las BSR tienen la capacidad de generar sulfuro de hidrógeno, este producto aún en bajas concentraciones, reacciona con los metales tales como el cobre, plomo, zinc, cadmio, arsénico, etc., formando sulfuros metálicos que tiene la característica de ser poco solubles, estas formas insolubles pueden eliminarse por precipitación o filtración.



Específicamente para el cobre se tiene reportadas eficiencias de remoción de entre el 79-99%. Se destaca que la remoción de metales en forma de sulfuros dentro del humedal es el mecanismo más importante de remoción a largo plazo, siendo a corto plazo o durante el arranque la retención de los metales en el sustrato (Sochacki et al., 2014a).

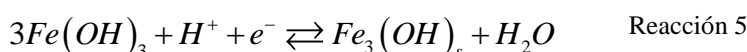
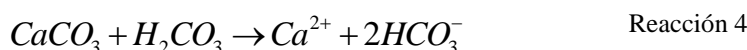
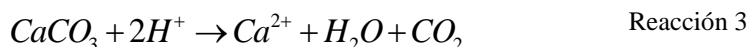
Los importantes procesos biológicos en la remoción de metales pesados pueden realizarse por plantas o por bacterias. En el caso de las plantas la remoción se realiza vía las raíces (como principal ruta). Las plantas enraizadas sumergidas tienen cierto potencial para la extracción de metales de los sedimentos y del agua, mientras que las plantas sin raíces pueden extraer metales solo del agua (Sheoran & Sheoran, 2006). Las tasas de remoción serán específicas de cada planta y de la concentración del metal.

Los metales pesados pueden fungir como elementos tóxicos o como micronutrientes para las plantas, en el caso del cobre se tiene reportado que es un oligoelemento esencial en la fotosíntesis, especialmente en el fotosistema I y en los procesos bioquímicos del citocromo (Golterman, Clymo, & Clymo, 1975), en este mismo trabajo se observaron altas concentraciones de cobre en sitios de crecimiento activo, como los ápices del tallo y las hojas jóvenes, que actuaron como sumideros para la deposición de cobre, también se informó que la mayor parte de la absorción de metal por el tejido vegetal es por absorción en sitios aniónicos en las paredes celulares y los metales no entran en la planta viva (Sharpe & Denny, 1976). Se reporta que la raíz es la parte de la planta con mayor importancia en la remoción de metales pesados en agua residual, seguido de los tallos y las hojas.

Por lo anterior se puede decir que, los humedales construidos desde su carácter robusto, pueden manejar diferentes concentraciones de metales pesados y condiciones características de las aguas industriales (por ejemplo, pH extremos), debido a la existencia de diferentes medios de remoción, ya que cuentan con diversos agentes que contribuyen a la estabilidad de los sistemas y de esta manera, se debe observar al humedal como un conjunto de procesos que favorecen la remoción de un contaminante. Pero a pesar de esto, no se debe perder de vista el manejo de las cargas con que se alimentan los sistemas y sus variaciones, con el fin de mantener prolongadamente la estabilidad (Galván, 2016).

Humedales frente a pH extremos

En CW con condiciones ácidas, los procesos más importantes responsables de la capacidad buffer de agua son los siguientes: 1) disolución de carbonatos presentes en los materiales del sustrato, los cuales generan alcalinidad consumiendo protones (Reacción 3 y 4); 2) la reducción de hidróxidos de hierro, los cuales son abundantes en los sedimentos naturales (Reacción 5), y 3) sulfato reducción por acción bacteriana, que produce alcalinidad por carbonatos en condiciones anóxicas (Reacción 6).



El pH dentro del humedal, define la forma en que se encuentran los contaminantes. En el caso de los metales, específicamente el cobre a pH superiores a 8.0 la especie puede precipitar, disminuyendo su disponibilidad para ser adsorbida en el lecho o asimilada por los organismos vivos. Las condiciones de pH extremos en los humedales pueden generar daños al sistema, sobre todo en las plantas, pues el exceso de iones H^+ puede afectar los mecanismos de toma de nutrientes, por ejemplo, impide la aceptación de ion NH_4^+ . En trabajos realizados con *Typha latifolia*, se ha observado la inhibición en la captura de nitrógeno inorgánico cuando existen condiciones de pH menores a 3.5; para *Phragmites australis*, se han observado restricciones en su crecimiento debido a problemas en la asimilación y toma de nitrógeno y calcio (Mayes et al., 2008).

A pesar de que las plantas muestren estrés frente a condiciones ambientales, las macrófitas típicas de los humedales se caracterizan porque tienen la capacidad de cambiar el pH en la rizósfera, pudiendo ser el mecanismo principal por el cual estas plantas presentan tolerancia a este tipo de condiciones ambientales. Con base en esto, se ha identificado que los tratamientos pasivos, tales como los humedales, han generado un buen rendimiento en la neutralización del pH, donde esta capacidad amortiguadora está dada por diferentes

equilibrios entre las reacciones que ocurren a nivel del sustrato, de las plantas y microorganismos (Galván, 2016).

Importancia de la planta dentro de los humedales

El mayor beneficio de las plantas es la transferencia de oxígeno a la zona de la raíz. Su presencia física en el sistema (tallos, raíces y rizomas) permite la penetración al sustrato y transporta oxígeno de manera más profunda de lo que llegaría naturalmente a través de la sola difusión. A través de los restos de las plantas se genera una fuente de carbono que contribuye al crecimiento de la película microbiana fija. Otras formas de aportación al tratamiento de agua son: estabilizan el sustrato y limitan la canalización del flujo; dan lugar a velocidades de agua bajas y permiten que los materiales suspendidos se depositen, transfieren gases entre la atmósfera y el sustrato, el tallo y los sistemas de la raíz dan lugar a sitios para la fijación de microorganismo y toman el carbono, nutrientes y elementos traza y los incorporan a los tejidos de la planta (Lara, 1999), de este último aporte se desprende el término fitorremediación.

La fitorremediación es una tecnología aplicada en los humedales construidos. Se caracteriza por ser una práctica de tratamiento pasiva y estéticamente agradable que aprovecha la capacidad de las plantas y la energía solar para el tratamiento de un gran variedad de contaminantes (Arias et al., 2012). Los contaminantes pueden ser inmovilizados, estabilizados o degradados en la rizósfera, secuestrados o degradados dentro de la planta o volatilizadas, a partir de estos procesos se derivan otros términos como fitoestabilización o fitoinmovilización, fitovolatilización, fitodegradación, fitoextracción (aplicado principalmente para suelos, sedimentos y lodos), rizofiltración y rizodegradación (Mayerly et al., 2017). En los CW la capacidad de absorción de las plantas puede diferir según las configuraciones del sistema, los tiempos de retención, las tasas de carga, los tipos de aguas residuales y las condiciones climáticas (H. Wu et al., 2014), a continuación se describen los principales procesos de fitorremediación que ocurren en los CW.

- **Fitoextracción.**

Es una técnica en la que concentran los contaminantes en las partes cosechables de las plantas (principalmente la parte aérea) capaces de fitoacumular una alta concentración por unidad de biomasa. Los hiperacumuladores son plantas que contienen más de o hasta 0.1%, es decir, más de (1000 mg/g) de cobre, cadmio, cromo, plomo, níquel cobalto o 1% (> 10,000 mg/g) de zinc o manganeso por materia seca y su cultivo puede repetirse hasta que se logre el resultado deseado. Para cadmio y otros metales, es > 0.01% en peso seco. Se postula que, si la fitoextracción se puede combinar con la generación de biomasa y su utilización comercial como fuente de energía, entonces se puede convertir en una operación con fines de lucro y las cenizas restantes se pueden usar como bio-mineral y esto forma el principio básico de fitominaje (Nwaichi & Dhankher, 2016).

- **Fitovolatilización**

Esta técnica involucra la ventilación de contaminantes o sus metabolitos a través de las hojas a la atmósfera. Las plantas captan y modifican los contaminantes o compuestos orgánicos y los liberan a la atmósfera por transpiración. Ocurre principalmente cuando se tratan aguas residuales agropecuarias, aguas con mercurio y selenio y solventes clorados (tetraclorometano y triclorometano) (Arias et al., 2012).

- **Fitoestabilización**

Es una técnica compleja que disminuye la movilidad y la biodisponibilidad del contaminante en lodos, suelos o sedimentos limitando así la biomagnificación por erosión y lixiviación, es decir, evitar el pase de los contaminantes a capas subterráneas o al aire. Se ha observado una disminución en la movilización de cobre en suelos de minas por la presencia de especies vegetales incluso a pH por debajo de 3 (Nwaichi & Dhankher, 2016). Esta técnica se utiliza principalmente en lagunas de desecho de yacimientos mineros aguas residuales, compuestos fenólicos y clorados (Arias et al., 2012).

- **Rizofiltración**

Esta es la adsorción, absorción y precipitación *in situ* o *ex situ* de contaminantes inorgánicos y orgánicos de ambientes contaminados leves, especialmente descargas líquidas, utilizando raíces de plantas (terrestres y acuáticas). Esto es ideal para contaminantes metálicos (Ni, U, Cr, Cd, Zn, Pb y Cu) que se retienen básicamente en la sección de la raíz (Nwaichi & Dhankher, 2016).

- **Fitotransformación**

Es la degradación total o parcial de contaminantes orgánicos por el rompimiento o transformación en formas más simples e incorporadas en las hojas de las plantas. Este rompimiento puede ser por enzimas de la planta (usualmente dehalogenasas, oxigenasas y reductasas) o por rizodegradación: descomposición de contaminantes orgánicos generalmente como combustible o solvente, por actividades microbianas de la rizósfera (Nwaichi & Dhankher, 2016).

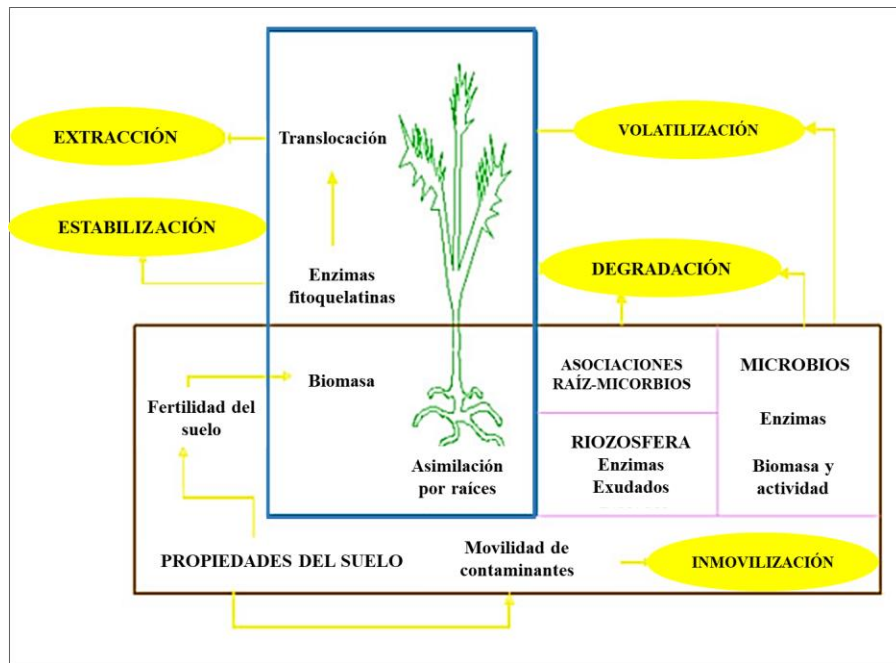


Figura 5. Procesos implicados en la fitorremediación (Tomado de Valles, 2013).

Las plantas de los humedales, juegan un papel estratégico en los CW y deben ser consideradas un componente esencial del diseño (H. Wu et al., 2014), por lo tanto la elección de la planta en los CW es importante, esta debe ser resistente a los potenciales efectos tóxicos de las aguas residuales y a la variabilidad de sus características (Sudarsan et al., 2014). Las plantas de los CW pueden sufrir de estrés ambiental cuando se presentan condiciones extremas en las aguas residuales y dichas condiciones superan la tolerancia de las mismas, limitando su supervivencia y el potencial del tratamiento. Los tratamientos de CW difícilmente podrían funcionar de manera sostenible sin la presencia de especies vegetales (H. Wu et al., 2014).

En el caso de los metales pesados, estos pueden ser bioacumulados por las plantas, la bioacumulación se refiere al mecanismo de absorción de compuestos químicos realizada por un microorganismo, se puede cuantificar mediante un factor de bioacumulación, el cual es la relación del metal en la biomasa de la planta o las hojas (mg/Kg de peso seco) con respecto a la concentración inicial del metal en el suelo o la solución (mg/L), esta relación es determinante a la hora de identificar la eficiencia de eliminación de metales por una planta. Se considera que las especies de vegetación exhiben potencial de remoción cuando tienen una proporción mayor que 1 (Mayerly et al., 2017). Otra medida que se ha utilizado es el factor de translocación calculado como la relación entre la concentración de metal en los tejidos de la raíz y sus contrapartes (en los tejidos del brote). El cálculo del tiempo requerido para limpiar el suelo con la planta también se puede determinar usando la cantidad de metal acumulado en las partes cosechables de la planta y el metal biodisponible presente en el suelo (Nwaichi & Dhankher, 2016).

Las plantas consideradas como hiperacumuladoras pueden concentrar más de 1000 mg/Kg de metales como As, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb y Se; más de 10000 mg/Kg de Mn o Zn y más de 100 mg/Kg de Cd en su biomasa aérea, y hasta 2% de su peso seco (Mayerly et al., 2017). Durante la temporada de crecimiento, las macrófitas pueden contener una carga de metal sustancial, se ha encontrado que las macrófitas son más tolerantes que otras especies, sin embargo, el mecanismo de tolerancia y toma de metales aún no se ha estudiado por completo, además parámetros como el pH, la química del agua y los sedimentos, materia orgánica, sustrato y temperatura juegan un papel importante (Sheoran & Sheoran, 2006). En la siguiente tabla se muestran algunos factores de bioacumulación.

Tabla 10. Factor de bioacumulación para diferentes metales y especies vegetales

Metal	Especie	Factor de bioacumulación (mg/Kg)
Pb	Maíz y girasol	25,008
	<i>Brassica juncea</i>	1,500
	<i>Helianthus annuus</i>	>16,000
	<i>Zea mays</i>	>16,000
	<i>Piptatherum miliaceum</i>	>1,550
	<i>Thlaspi praecox</i>	67,940
	<i>Hemidesmus indicus</i>	>65% de 10,000
	<i>A. serpyllifolium</i>	1,433
Zn	Maíz y girasol	94,240
	<i>A. serpyllifolium</i>	377
	<i>Helianthus annuus</i>	> 75,000
	<i>Zea mays</i>	> 75,000
	<i>Thlaspi caerulescens</i>	>3,259
As	Maíz y girasol	1,658
	<i>Corchorus olitorius</i>	> 200
	Helecho de freno chino	> 200
	<i>Piptatherum miliaceum</i>	> 600
	<i>Pteris vitatta</i>	> 14,500
Cd	Maíz y girasol	1,281
	<i>Salix</i>	>390
	<i>Thlaspi caerulescens</i>	>390
	<i>Helianthus annuus</i>	>90
	<i>Zea mays</i>	>90
	<i>Thlaspi caerulescens</i>	> 22% de Cd intercambiable
Cr	<i>A. serpyllifolium</i>	> 283
Cu	<i>A. serpyllifolium</i>	264

(Nwaichi & Dhankher, 2016)

Se tiene reportado que la principal contribución en la remoción de metales pesados ocurren en la biomasa subterránea (raíces) en comparación con la biomasa aérea (hojas y tallo) aunque la formación de complejos también es una manera de encontrar los metales en estas estructuras (Kumar et al., 2012), por lo anterior, es importante tener en cuenta que la planta a utilizar, además de ser típica de humedales, debe desarrollar raíces considerables (Galván, 2016).

Para asegurar que las raíces de las plantas tomen los metales que se encuentren en el sustrato o en el agua, los metales deben encontrarse en forma soluble, esto puede lograrse si la planta secreta moléculas de quelantes o reductores metálicos. Una vez que están en forma soluble, los iones metálicos pueden entrar en las raíces vía extracelular o intracelular, donde este último generalmente requiere la presencia de canales iónicos o una proteína transportadora de

metales en el plasma de la membrana de las células de las raíces. Los iones metálicos pueden ser almacenados en las vacuolas de las raíces, casi siempre en forma quelada, o ser transportados a las partes aéreas de la planta (Mayerly et al., 2017).

Adicionalmente, es necesario evaluar las características de los metales a tratar con relación a la planta presente en el humedal, ya que contenidos altos de metales fitotóxicos pueden llegar a afectar las plantas y generar problemas en los sistemas. En ciertos casos se ha observado que las altas cargas de metales generan cierta inhibición a la planta en la toma de nutrientes, además se ha identificado la reducción del crecimiento en plantas que reciben descargas ácidas metalíferas, por lo que es necesario realizar estudios preliminares observando la fitotoxicidad de los metales sobre la planta antes del arranque de los CW (Galván, 2016). En este sentido sería beneficiosa la investigación adicional para dilucidar las respuesta fisiológica y bioquímica de las plantas a los metales (Mayes et al., 2008), ya que se ha observado que la compartimentación de metales dentro de las estructuras subcelulares funge como una estrategia importante realizada por las plantas para evitar la toxicidad de los metales.

Además de su importancia en la eliminación de los contaminantes, las raíces de las plantas juegan un papel fundamental en la supervivencia de las mismas, ya que se ha demostrado que las plantas de humedales crean grandes gradientes en las concentraciones de oxígeno, pH y concentración de nutrientes dentro de la rizósfera y se ha sugerido que un aumento inducido en el pH de la rizósfera, a través de cambios en la proporción de aniones y la absorción de cationes, podría ser un mecanismo de tolerancia en plantas de humedales. También se ha sugerido que la presencia de compuestos de hierro en las raíces puede actuar como un área de almacenamiento de nutrientes (el fosfato se absorbe fuertemente a los hidróxidos de hierro) y, por lo tanto, las plantas pueden tener una fuente de nutrientes disponible ante la falta de ellos. Los exudados liberados de las raíces de las plantas también pueden ser mineralizados por microorganismos, lo que aumenta el carbono orgánico disuelto debajo de las placas de raíces que pueden reciclarse de regreso a la planta (Mayes et al., 2008).

Muchas especies de plantas tienen la capacidad de acumular varios metales tóxicos en sus partes vegetativas y reproductivas. Las plantas de fitorremediación adecuadas deberían ser posiblemente especies nativas, crecimiento rápido con alta producción de biomasa, sistema radicular extenso, alta tolerancia, adaptabilidad y capacidad de acumular contaminantes. Según la tolerancia del metal y la eficiencia de acumulación de metal, las plantas se pueden agrupar en tres categorías: (i) excluyentes (plantas sensibles al metal), (ii) indicadores (absorción y transporte de metales deficientes) y (iii) acumuladores (absorción y acumulación más altas).

A pesar de que se reportan eficiencias considerables en el proceso de fitorremediación, en general, las plantas en humedales no siempre representan el mayor aporte en la reducción de las concentraciones de los metales (en gran medida por la poca asimilación dentro de sus tejidos), son importantes desde otros puntos de vista como evitar la colmatación, generar espacios para el aire formando gradientes de oxígeno, y por medio de las raíces y exudados facilita el desarrollo de comunidades bacterianas selectivas importantes para los procesos de remoción (S. You, Zhang, Liu, Zhu, & Gu, 2014), por lo tanto las plantas actúan como intermediarios para las reacciones de remoción, al mejorar una variedad de procesos de eliminación y directamente usar ciertos compuestos (H. Wu et al., 2014), es por ello que se tiene reportado un mejor funcionamiento en lecho de humedales plantados, pues la asociación de estos con las raíces generan una amplia variedad de microambientes que promueve la unión de metales a polímeros extracelulares de bacterias y hongos y superficies celulares.

***Phragmites australis* frente al agua de la industria del electroplating**

P. australis o caña común o carrizo, ha sido utilizada típicamente en los CWs (Ramírez et al., 2019). Es una planta perenne, con un rizoma rastrero con capacidad para crecer en la superficie buscando agua. Los tallos de *P. australis* típicamente crecen 2-4 m de altura y 0.5-1.5 cm de diámetro en promedio, presentando una gran inflorescencia al final del tallo, presenta densidades de 200 m² es, por lo tanto, la especie dominante en la mayor parte de la superficie que ocupa. *P. australis* presenta hojas verdes azuladas de forma alargada, típicamente son caulinas (que salen directamente del tallo), enrolladas o planas, de 1 a 5 cm de ancho y de 10 a 60 cm de largo; las vainas de las hojas se adhieren firmemente al tallo y

persisten durante el invierno. Vegetativamente se reproducen a través de rizomas y transporte de fragmentos de rizomas (Hellings, Gallagher, & Gallagher, 1992).

Suele habitar suelos húmedos y orillas de cursos de agua y lagunas. En ríos se encuentran fundamentalmente en los tramos más bajos, en los que la velocidad del curso de agua les permite enraizar. Puede soportar bastante bien niveles moderados de salinidad en el agua y en el suelo, necesitando suelos encharcados hasta profundidades de 5 dm. Pueden crecer en condiciones desfavorables, como deficiencia de nutrientes o alta salinidad. Cierta salinidad en el sustrato fortalece el dominio del carrizo, ya que los competidores normalmente asociados con *P. australis* están excluidos (Naturalista, n.d.).

La considerable biomasa subterránea y el elaborado sistema de rizomas tienen el potencial de aumentar la captura de sedimentos, por lo que el carrizo se ha utilizado para atrapar limo y mejorar la calidad del agua. Xu et al. (2010) estudió la respuesta fisiológica de *P. australis* para diferentes aguas residuales con diferentes concentraciones de DQO, encontrando a niveles altos de DQO (>200 mg/L) se puede interrumpir el metabolismo normal de la planta; niveles superiores a 400mg/L causan evidentes cambios en la fisiología de la planta, no obstante, Ramírez et al. (2019) observó que *Phragmites sp* tiene la capacidad de crecer y sobrevivir a altas concentraciones de DQO y metales como el cromo, tolerando este último hasta concentraciones de 30mg/L. Se tiene como registro que al sobrepasar la tolerancia de la planta disminuye su coloración verde para pasar a una amarillenta, no obstante, esta no presenta mortandad por lo que se puede decir que la planta alcanza su máximo nivel de tolerancia.

P. australis usualmente no está referida a ser una especie halófila, no obstante, ha demostrado potencial para la fitorremediación en ambientes altamente salinos. Se pueden encontrar creciendo naturalmente cerca de las salinas y su propagación es simple. Se tiene reportado que puede soportar salinidades desde 4500 mg/L hasta 10000 mg/L de sólidos disueltos totales (SDT) (Ramírez et al., 2019). Jurse et al. (2015) reporta eficiencias similares en el tratamiento de agua por CW utilizando *P. australis* comparado con especies halófitas (58-60% de DQO y 60-70% DBO), los experimentos se llevaron a cabo con conductividades eléctricas de 124 y 34 mS/cm este último se trabajó en un sistema de flujo vertical (Jurse et

al., 2015). Se tienen registrados humedales que trabajan con salinidades que varían de 1000 mg/L hasta 200,000 mg/L (Dunlop et al., 2005).

Asimismo, se ha observado el crecimiento de plantas sanas en suelos con concentraciones de Na^+ en el agua de 670 mM (45 g/L) y desarrollo de plantas de 3m en aguas con hasta 50 g/L de salinidad. Esta misma especie sobrevive y tiene capacidad de florecer en invernaderos hidropónicos con salinidades cercanas a los 65 g/L, indicando un comportamiento natural como similar a las especies halófitas (Hellings et al., 1992).

Los CW plantados con *P. australis* han demostrado un alto potencial de adaptación y resistencia a salinidades más altas de las que normalmente soportan las plantas, por lo que esta especie puede proporcionar un ambiente adecuado para comunidades bacterianas y apoyar su adaptación al aumento de las concentraciones de sal, es decir, se sabe que el tipo de planta tiene un efecto clave en las comunidades bacterianas establecidas (Jurse et al., 2015). Si bien las plantas han demostrado capacidades de adaptación, hay que tener en cuenta los efectos a largo plazo (mayores a 3 semanas), pues podrían presentarse cambios en la estructura de la comunidad en periodos más prolongados (Dunlop et al., 2005).

Referente a la presencia de metales se ha observado que *P. australis* absorbe la máxima cantidad en las raíces, estas son las más beneficiosas para la fitoestabilización de los contaminantes metálicos (Weis & Weis, 2004). A su vez, recuentos bacterianos más altos en la rizósfera podrían atribuirse a condiciones favorables de crecimiento, es decir, la transferencia de oxígeno por el sistema de raíces altamente desarrollado de *Phragmites sp.*, permite el desarrollo de biopelículas y regula indirectamente los patrones de la comunidad microbiana (Ramírez et al., 2019).

P. australis generalmente no se considera hiperacumuladoras, sin embargo, se usa ampliamente en humedales artificiales para el tratamiento de aguas residuales que contienen metales. Los no hiperacumuladores tienen una tendencia natural a absorber metales como Fe, Cu, Co, Mo, Mn, Ni y Zn como minerales, sin embargo, metales como Ag, Cd y Pb, sin actividad fisiológica conocida también podrían transportar a las células vegetales debido a la falta de selectividad en la transmembrana (Kumar et al., 2012), por lo que cada especie pueden diferir en las tasas de absorción, asignación y excreción de metales, por lo tanto la

composición de las comunidades vegetales puede influir en la dinámica de los metales en los humedales. Cuando se utilizan humedales para el tratamiento de aguas residuales o fitorremediación, se debe tener en cuenta que los sistemas pueden secuestrar cantidades limitadas y tienen una capacidad asimilativa que no debe superarse sin daños ambientales.

Las diferentes formas en que se pueden encontrar los metales hacen que varíen su disponibilidad: los metales solubles en agua y los intercambiables son los más disponibles, los metales precipitados como compuestos inorgánicos, los metales complejados con materiales húmicos de gran peso molecular y los metales adsorbidos a los óxidos hidratados están potencialmente disponibles, y los metales precipitados como sulfuro insoluble y los metales unidos dentro de la red cristalina de minerales no están esencialmente disponibles (Weis & Weis, 2004)

El grado de absorción y cómo se distribuyen los metales dentro de la planta puede tener efectos importantes en el tiempo de residencia de los metales en las plantas y en los humedales, y en la posible liberación de los mismos. Los metales pueden resolubilizarse por un cambio en las condiciones redox a través del transporte de oxígeno por las raíces de las plantas o la generación de condiciones ácidas también circundantes a las raíces por exudados liberados por las plantas. La solubilización de los metales hace que estos pasen de los sedimentos al agua de poro y aumentar la absorción en las plantas.

Otro factor que puede afectar la acumulación de metales en las plantas de humedales es la presencia de simbiontes microbianos como las bacterias rizósferas, asimismo se reportó que plantas cultivadas con consorcios microbianos de diferentes especies tuvieron una mejor adsorción que las plantas cultivadas con un consorcio de bacterias de una sola especie. Las micorrizas (hongos simbióticos asociados con las raíces) proporcionan una interfaz entre las raíces y el suelo aumentando la superficie de absorción de los pelos radiculares y son eficaces para asimilar metales que pueden estar presentes en concentraciones tóxicas en el suelo. La presencia de perifiton (conjunto de organismos de bacterias, hongos, algas y protozoos embebidos en una matriz polisacárida) asociado con *P. australis* en humedales de agua dulce mejoró la capacidad de la caña para acumular y retener metales.

Localización

Los metales se han encontrado principalmente en la superficie de las raíces más que en el tejido de la raíz. Sin embargo, para especies como el *Eichhornia crassipes*) y *Avicennia marina* se encontró la internalización de los metales (Cu, Pb y Zn) en los tejidos de las raíces (sistema vascular y la pared celular). Una vez en las hojas, la concentración de los metales era más alta en el xilema, seguidos por el mesófilo y luego tejido hipodérmico. Las concentraciones de metales en las paredes celulares también fueron más altas que en ubicaciones intracelulares. Se encontró que el plomo se acumula principalmente en las raíces a baja salinidad, mientras que a mayor salinidad se trasloca en mayor proporción en los brotes.

Cuando las plantas de humedales trasladan metales del tejido de la raíz al tejido aéreo, se acumulan en hojas y tallos. El grado de translocación ascendente depende de la especie de planta, el metal particular y una serie de condiciones ambientales. Se sabe que *P. australis* absorbe metales de los sedimentos, concentra una mayor proporción en el tejido de la raíz y el rizoma, trasladando cantidades más pequeñas a los tejidos por encima del suelo. Keller y col. (1998) sugirió que *P. australis* solo mueve pequeñas cantidades de metales desde las raíces a los tejidos superficiales, por lo anterior se afirma que las raíces son notablemente efectivas para restringir el flujo hacia el tejido vascular, restringiendo así el transporte ascendente de los metales.

Se encontró en el estudio de Windham et al., (2001b) que las hojas superiores, es decir, las más jóvenes, tenían concentraciones del metal (plomo) más bajas que las hojas inferiores. Sin embargo, Schierup and Larsen (1981) descubrieron que las hojas producidas más temprano en la temporada de crecimiento tenían mayores concentraciones de metal (Hg) que las hojas producidas más tarde. Ellos plantearon la hipótesis de que esto puede deberse a la edad de las hojas, de modo que las hojas que se expanden recientemente son bajas en metales y a medida que se sintetizan durante la temporada de crecimiento, acumulan gradualmente más metales hasta la senescencia. Las concentraciones de metales, por lo tanto, pueden aumentar a medida que las hojas envejecen simplemente debido al continuo transporte pasivo de metales hacia los tejidos de las hojas. Otros autores coinciden con lo anterior; se descubrió

que las hojas viejas tenían mayores concentraciones de varios metales que las hojas jóvenes, esto puede deberse a que las hojas tempranas recibieron más metales desde el principio o al depósito continuo de metales en las hojas dadas a lo largo del tiempo. Con lo anterior se puede decir que el movimiento de metales hacia las hojas envejecidas es una forma para que las plantas eliminen parte de su carga de metales.

Toxicología

Los metales pesados pueden acumularse en los organismos, ya que son difíciles de metabolizar. Los metales acumulados en los tejidos de las plantas pueden causar efectos tóxicos, especialmente cuando se trasladan a los tejidos por encima del suelo. Se han observado efectos en la altura de las plántulas, número de hoja y área de hoja, disminución en la biomasa total y el crecimiento de las raíces, otras especies no han mostrado efectos significativos, pero para otras se ha observado la muerte total de las plántulas.

P. australis, ha demostrado ser resistente a los efectos tóxicos por la presencia de zinc, cadmio, magnesio y plomo, incluso para poblaciones que no habían sido expuestas con anterioridad a la presencia de metales. Este hallazgo indicó que si esta especie fuera utilizada en humedales artificiales no sería necesario seleccionar una población resistente particular. La tolerancia en las plantas se puede lograr secuestrando los metales en tejidos o compartimentos celulares (por ejemplo, vacuolas centrales) que son insensibles a estos. La restricción del movimiento hacia arriba en los brotes (un mecanismo de evitación) y la translocación de metales excesivos en hojas viejas poco antes de su desprendimiento también pueden considerarse mecanismos de tolerancia, al igual que el aumento de la capacidad de unión de metales de la pared celular.

En el estudio realizado por Mant, Costa, Williams, & Tambourgi, (2006), demostraron que *P. australis* contiene una cantidad significativa de cromo en sus hojas y tallo en comparación con especies como *P. purpureum* y *B. decumbens*, hojas 12.86 µg/g, tallos 15.51 µg/g y raíces 406.2µg/g. A pesar de que no se observaron signos típicos de toxicidad por cromo la planta no presentó aspecto saludable y disminuyó su crecimiento. Se cree que la toxicidad de los metales es causada por la reacción del metal con agentes reductores, como NAD(P)H, que a

su vez reacciona con H_2O_2 para generar radicales OH^\cdot dañinos, así como el metal que reacciona con los grupos de enzimas carboxilo y sulfhidrilo inhibiendo así su actividad. La capacidad de una planta para minimizar estos efectos y, por lo tanto, soportar mayores concentraciones indica la tolerancia de una planta al metal. Los umbrales de fitotoxicidad generalmente se citan como un porcentaje de inhibición del crecimiento.

La capacidad de las plantas para mantenerse saludables y, por lo tanto, continuar creciendo es un factor importante en la elección de las plantas para la fitorremediación. Una planta solo absorberá el metal en gran medida si está creciendo, y solo crecerá si puede tolerar la concentración de metal en los medios en los que está creciendo. Además, se requiere de una especie con gran producción de biomasa ya que eso aumentará la concentración de metal que es posible eliminar.

Sustrato en los humedales construidos

Uno de los componentes más importantes de los humedales construidos es el sustrato, en este se llevan a cabo procesos como intercambio iónico, adsorción, precipitación y complejación; soportan muchos microorganismos en el humedal, determina la movilidad del agua debido a su permeabilidad; dentro de él ocurren muchas transformaciones químicas y biológicas; es sumidero de contaminantes, permite la acumulación de materia orgánica, la cual sirve como fuente de carbono para los microorganismos que es la fuente de energía para algunas de las más importantes reacciones biológicas en el humedal (Lara, 1999).

Por lo anterior este parámetro de diseño es crítico, sobre todo para CW de flujo subsuperficial; este puede proporcionar un medio de cultivo adecuado para la planta y también permitir el movimiento exitoso de los residuos. Además, procesos como la adsorción pueden desempeñar el papel más importante en la remoción de diversos contaminantes. La selección de sustratos adecuados para los CWs usados en el tratamiento de aguas residuales industriales es un tema importante, está determinada en términos de la retención hidráulica y la capacidad de remover contaminantes, estas dos características se encuentran ligadas debido a que la retención de los contaminantes se ve influenciada por la forma en que se lleva a cabo el contacto del agua residual con el sustrato, además del tiempo óptimo para que se

logren las interacciones entre el sólido y el líquido e incluso con las comunidades bacterianas que lleguen a producirse en los CWs, para estas últimas es importante tener un tiempo adecuado que les permita metabolizar el contaminante de interés (H. Wu et al., 2014).

Sumado a lo anterior las características físicas y químicas de los sustratos se alteran cuando se inundan. En un sustrato saturado, el agua reemplaza los gases atmosféricos en los poros y el metabolismo microbiano consume el oxígeno disponible y aunque se presenta una cierta dilución de oxígeno de la atmósfera, puede darse lugar a la formación de un sustrato anóxico, el cual será importante para la remoción de contaminantes como el nitrógeno y los metales.

Frecuentemente se utilizan sustratos que incluyen materiales naturales, medios artificiales y productos industriales, tales como: grava, arena, arcilla, calcita, piedra bola, vermiculita, escoria, cenizas, bentonita, dolomita, piedra caliza, cáscaras, zeolita, wollastonita, carbón activado y agregados de bajo peso. Con el fin de intensificar los CWs, destacan sustratos como zeolitas, residuos industriales y agroindustriales, que han sido utilizado especialmente para aguas contaminadas con metales pesados. La capacidad de remoción varía entre cada sustrato y dependen principalmente de su composición, sin embargo, también está influenciada por la carga hidráulica y de contaminante. Se han realizado estudios para evaluar la capacidad de adsorción en sustratos como la arena, zeolita, roca volcánica, cenizas, carbón activado y mezcla de diferentes sustratos para la remoción de fósforo y nitrógeno principalmente (H. Wu et al., 2014).

En este caso se aplicaron como sustratos zeolita natural y escoria metalúrgica, ambos presentan capacidad de remover metales pesados y además son considerados materiales económicos, asimismo, en el caso de las zeolitas (especialmente las naturales), han sido estudiadas para su aplicación en agricultura como mejoradores del suelo (Weber y col., 1983). La mayoría de estos estudios utilizaron clinoptilolita y demuestran efectos benéficos tanto al suelo como a las plantas, las zeolitas retienen y regulan micro y macronutrientes, brindan aeración a las raíces, regulan el pH del suelo, retienen más del 50% de su peso en agua, agiliza la germinación y crecimiento de las plantas, mejora las condiciones fisicoquímicas del suelo, entre otros beneficios.

Procesos de adsorción en los sustratos de humedales construidos

La adsorción es un método potencial para la eliminación de metales pesados en aguas residuales. La adsorción tiene un amplio rango de pH y altas capacidades de unión de metales, sin embargo, la eficiencia de adsorción depende de los materiales adsorbentes por lo cual se encuentra en constante investigación, sobre todo la aplicación de nuevos materiales y condiciones de operación (Q. Chen et al., 2018).

El proceso de adsorción describe la transferencia de masa, donde el compuesto de interés se transfiere de la fase líquida directamente a la superficie de la fase sólida, limitado por las interacciones químicas y/o físicas. La adsorción es uno de los métodos más comunes para remover iones de cobre del agua residual industrial. Provee ventajas sobre otras técnicas debido a la simplicidad en el diseño y bajos costos de inversión inicial; sin embargo, tiene limitaciones a altas concentraciones de los metales (Barakat, 2011). El carbón activado es el material adsorbente mayormente utilizado, no obstante, se han probado otros adsorbentes de bajo costo para remover metales pesados, especialmente materiales no convencionales como residuos agrícolas e industriales (Ghorpade & Ahammed, 2018). Otros materiales utilizados son: materiales naturales, biopolímeros modificados, desechos biológicos y nanomateriales (Al-saydeh et al., 2017).

En general, hay tres pasos principales involucrados en la adsorción de contaminantes sobre el adsorbente sólido: 1) el transporte del contaminante desde la solución hasta la superficie del adsorbente; (2) adsorción en la superficie de la partícula; y (3) transporte dentro de la partícula adsorbente. La aplicabilidad técnica y la rentabilidad son los factores clave que juegan un papel importante en la selección del adsorbente adecuado para el tratamiento de efluentes inorgánicos (Barakat, 2011).

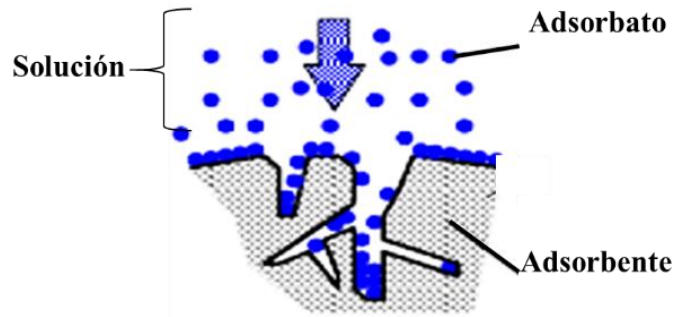


Figura 6. Proceso general de adsorción (Tomado de Samer, 2014).

Destacando los materiales naturales y productos de desecho industrial, en el primer caso, las zeolitas son los materiales naturales mayormente estudiados debido a su capacidad de intercambio iónico. La clinoptilolita es considerada una de las zeolitas naturales más importantes y ha mostrado alta selectividad por los iones cobre. Entre los productos industriales utilizados como adsorbentes se encuentran las cenizas, escoria, residuos de hierro y el óxido de titanio hidratado, estos materiales pueden modificarse químicamente para mejorar su capacidad de eliminación de iones de cobre de aguas residuales industriales (Alsaydeh et al., 2017). Se tiene reportado que la escoria de hierro tiene capacidad de remover iones de cobre en un rango de pH de 3.5 a 8.5.

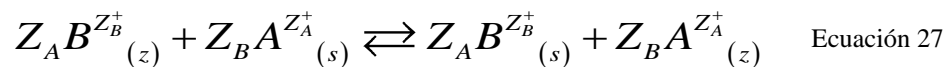
Se debe enfatizar que, además de metales pesados, el agua residual de la industria de electroplating también contiene otros materiales, por ejemplo, otros cationes tales como: calcio, sodio y magnesio, agentes quelantes y otros materiales, todos estos pueden producir tres posibles interacciones: de sinergia, antagonismo y no interacción. Por lo tanto, cualquier estudio de las características de adsorción de adsorbentes en soluciones de un solo metal solo puede considerarse como preliminar. Además, la literatura es más limitada para cubrir el problema de la adsorción de aguas residuales reales (Sciban et al., 2007).

Zeolitas como adsorbentes

Las zeolitas se han considerado como un método prometedor de bajo costo para la remoción de iones en el agua a través de un intercambio iónico. El uso de las propiedades de intercambio catiónico de las zeolitas ha recibido considerable atracción durante la última década en el tratamiento de aguas y desechos industriales (Chutia, Kato, Kojima, &

Satokawa, 2009). En México existen minas en explotación en Oaxaca, Puebla, Querétaro, San Luis Potosí, Jalisco, entre otros, de tal forma que lo hace un material de fácil adquisición y de bajo costo (Paredes, María, Osuna, Alamilla, & Mandujano, 2013).

Las zeolitas son una familia de minerales formadas a través del tiempo por diferentes silicatos. Se caracterizan por su estructura tridimensional de tetraedros de SiO₄ y, en la mayoría de los casos, AlO₄, unidos por los átomos de O₂, lo que da origen a un sistema de cavidades poliédricas intercomunicadas que determinan la microporosidad de estos materiales. Como resultado entre las valencias del silicio (+4) y el aluminio (+3), se genera, por cada átomo de aluminio, una carga negativa en exceso, la cual es neutralizada por los cationes M (llamados cationes de compensación) para mantener la neutralidad eléctrica de la red. Los cationes de compensación se unen a los oxígenos del enrejado por medio de enlaces iónicos mientras que los enlaces del enrejado son de carácter covalente. Los cationes de compensación en las cavidades se estabilizan ayudados por moléculas de agua (Rivera, 2003). Las cavidades de la estructura pueden ser llenadas por metales alcalino y alcalinotérreos o moléculas de agua que pueden ser removidos reversiblemente. El proceso de intercambio iónico está representado por la siguiente ecuación (Pavón, Campos, & Olguín, 2000):



En donde Z_A y Z_B son las cargas de los cationes A y B, los subfijos z y s se refieren a la zeolita o a la solución, respectivamente.

La estructura cristalina de estos minerales se caracteriza por tener un gran número de cavidades interconectadas de diferentes diámetros, dentro de las cuales se pueden encontrar cationes de Na⁺¹, K⁺¹ y Ca⁺², además de moléculas de agua (Figura 7). Tanto los cationes como el agua pueden moverse dentro de las cavidades lo que le otorga a la zeolita su capacidad de intercambio iónico y deshidratación, dicha capacidad se aprovecha para su uso como filtros o adsorbentes. El tamaño de las cavidades y el volumen de agua que ocupa el espacio intercrystalino define el tipo de zeolita, se clasifican en poros amplios, medios y finos. La zeolita utilizada en este estudio es de tipo clinoptilolita que se clasifica en las zeolitas de

poros medios. En cuanto al volumen intercrystalino se clasifican en porosas, intermedias y densas o compactas, en este caso la clinoptilolita es intermedia (Mladosich, 2011).

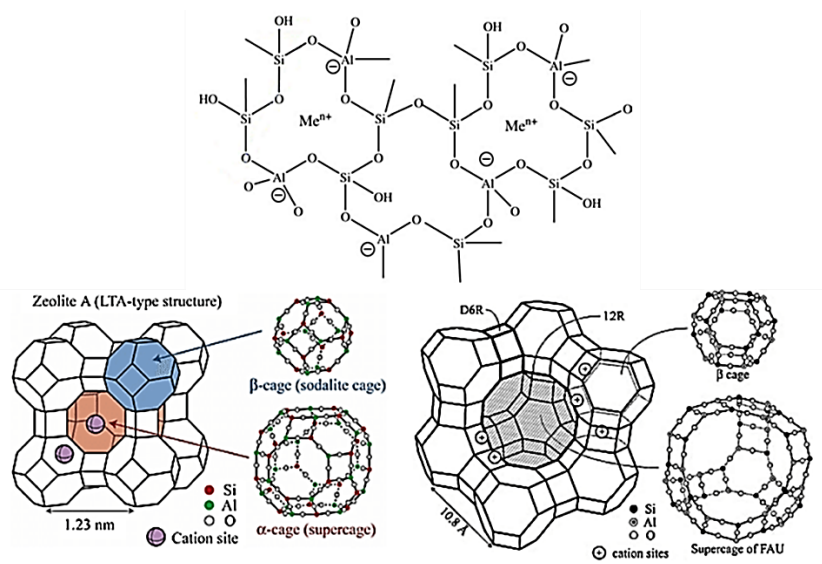


Figura 7. Estructura general de la zeolita (Bosch, Bosch Giral, & Schifter, 2003).

Asimismo, las zeolitas pueden calificarse en zeolitas naturales y sintéticas, en el caso de las zeolitas naturales solamente la clinoptilolita, la mordenita, la ferrerita y la erionita se encuentran en forma abundante; por lo tanto, se consideran económicamente accesibles, de hecho, el estado de San Luis Potosí se posiciona como uno de los principales yacimientos de zeolita natural y específicamente clinoptilolita (Mladosich, 2011). Con base en lo anterior, la clinoptilolita resulta buena opción para su uso en sistemas de tratamiento de agua residual que sean rentables tales como los humedales.

Las zeolitas naturales son utilizadas actualmente para remover trazas de diferentes sustancias en gases y soluciones acuosas basadas en sus capacidades como adsorbente e intercambiador iónico. La clinoptilolita y la mordenita, por ejemplo, han recibido una gran atención por su capacidad para remover iones de metales pesados. Diferentes estudios han comprobado la efectividad en la adsorción de diferentes metales pesados y su selectividad por algunos iones (Valdés et al., 2002).

El comportamiento del intercambio iónico en las zeolitas depende de los siguientes factores (Ibrahimi & Sayyadi, 2015):

- 1) La naturaleza de las especies catiónicas, el tamaño del catión tanto hidratado como deshidratado y la carga del catión;
- 2) La temperatura;
- 3) La concentración de las especies catiónicas en solución;
- 4) Tipo de solvente;
- 5) Características de los materiales.

Concentración inicial del metal en solución.

Se tiene documentado el efecto de la concentración inicial del metal, en la mayoría de los casos un incremento en la concentración resulta en el incremento de la capacidad de adsorción y un decremento en la eficiencia general de remoción. La determinación de la concentración máxima del metal donde ocurre la saturación total del adsorbente es importante para aplicaciones prácticas. Una alta concentración inicial incrementa la disponibilidad de los metales y, por lo tanto, se absorben más iones metálicos para obtener una masa de adsorbente constante; además, en altas concentraciones, la fuerza impulsora para superar la resistencia de transferencia de masa desde la solución a la superficie aumenta. Sin embargo, cada unidad de masa del adsorbente está sujeta a una alta cantidad de cationes metálicos, los cuales gradualmente llenan los sitios hasta que se alcanza la saturación. En este caso el incremento de la concentración no asegura un incremento en la cantidad de metal adsorbido por unidad de masa de adsorbente. Sumado a lo anterior, el fenómeno de precipitación que ocurre en la superficie depende de la concentración inicial del metal, al incrementarse la concentración se favorece la formación de compuestos y agregados en la superficie del mineral saturando los sitios de adsorción provocando que la precipitación superficial sea el principal mecanismo en la remoción de los metales.

A bajas concentraciones, la cobertura de la superficie del adsorbente es baja y la formación de complejos de superficie es el principal mecanismo de remoción. La saturación de los sitios activos es usualmente rápida en los casos que el mineral no sea selectivo para algún metal, este hecho puede variar si los complejos metálicos formados en la superficie aceleran la

saturación incluso a bajas concentraciones de metales que presentan una alta afinidad por el material.

Efecto de la temperatura.

La mayoría de los estudios muestran que un incremento en la temperatura favorece el proceso de adsorción, esto puede deberse a la alta afinidad del material por el metal y/o un incremento en los sitios activos del sólido. A altas temperaturas la energía de sistema facilita la fijación de los metales en la superficie, además de que los iones reducen su tamaño debido a la reducción en la hidratación por lo que su movimiento es más rápido, resultando en mejores eficiencias de remoción. El incremento en la temperatura está relacionado con el cambio en la cinética y en el equilibrio debido a: 1) el incremento en la energía cinética que favorece el acceso de los iones metálicos en los sitios activos, 2) un incremento en la actividad de la superficie del material, lo que incrementa la activada de los sitios de adsorción, 3) disminuye la resistencia de la transferencia de masa.

El incremento en la temperatura es acompañado con la reducción en del grosor de la capa limite alrededor del material, entonces la resistencia a la transferencia de masa del adsorbente disminuye, facilitando la difusión de los metales en el adsorbente. A medida que incrementa la temperatura, las interacciones electrostáticas se debilitan y los iones se vuelven más pequeños porque se reduce su esfera de solvatación. Sin embargo, a temperaturas muy altas se pueden ocasionar daños en el material y reducir su capacidad de adsorción.

Efecto del pH

El pH tiene un impacto significativo en la remoción de los metales por zeolita, ya que este parámetro influye en la especiación del metal y las propiedades superficiales de la zeolita. Tiene impacto en la precipitación del metal y el tipo de complejos que se forman, por lo tanto, tiene influencia en el material y en la química de la solución. El pH de la solución afecta el grado de adsorción porque la distribución en la carga de la superficie puede cambiar. Las diferentes especies metálicas que dominan en la solución difieren de acuerdo al pH y por lo tanto su habilidad para ser adsorbidas.

Asimismo, la actividad de los grupos funcionales del adsorbente es fuertemente afectada por el pH de la solución, esto está relacionado con el punto de carga cero (pH_{pzc}) del material,

esta propiedad se define como el pH de la solución en la que la superficie del material tiene una carga de cero, es decir, se encuentra neutra. A pH mayores al pH_{pzc} , los grupos funcionales son protonados y en la superficie dominan la carga positiva, en este caso se atraerán iones cargadas negativamente, por lo que en condiciones muy ácidas la atracción por los metales se ve reducida por las fuerzas de repulsión existentes. La desprotonación de los grupos funcionales ocurre con un incremento del pH por encima del pH_{pzc} , estos se cargan negativamente y por lo tanto los metales son atraídos a la superficie del material. Sin embargo, a pH muy elevados la solubilidad de los metales decrece formándose especies que pueden precipitar limitando el proceso de adsorción.

Por lo anterior es importante examinar el comportamiento del metal frente a diferentes pH para determinar la concentración que se encuentra en forma soluble antes de las pruebas de adsorción, considerando además la carga superficial que predomine en el material y otros aspectos como la concentración de H^+ , dado que los iones H^+ se consideran competitivos en el intercambio de iones, la adsorción de metales pesados se puede reducir.

Efecto de los iones competitivos

Se han reportado resultados contradictorios respecto a este parámetro (Alkurdi, Al-juboori, Bundschuh, & Hamawand, 2019), se dice que la concentración de iones competitivos tiene una influencia negativa en el proceso de adsorción. Se ha observado la reducción en la adsorción de Pb^{2+} y Cd^{2+} por la presencia de aniones, no obstante, también se tiene registro que las especies aniónicas pueden interactuar con la superficie de la zeolita incrementando la carga negativa y favoreciendo la remoción de los metales pesados. El rendimiento de los adsorbentes depende del tipo y concentración de otros iones presentes en la solución, y más importante de la selectividad del adsorbente por ciertos iones en comparación con el ion de interés.

La presencia de aniones junto con los iones metálicos promueve la formación de metal-anión complejos, los cuales pueden ser adsorbidos débilmente o no adsorbidos en la superficie de la zeolita, lo que reduce la toma de los metales en solución. Con el incremento en la concentración de aniones la precipitación de los cationes en forma de complejos llega a ser alta. Sin embargo, se tiene registro de que la remoción del Cu^{2+} se mejoró en con la presencia

de Cl^- y NO_3^- debido al incremento en la carga negativa de la superficie de la zeolita, la cual resulta en un mecanismo de complejación de la superficie.

La presencia de otros cationes en la solución puede reducir la capacidad adsorción comparada con la que se obtendría para un metal individual, especialmente cuando el material es más selectivo para los cationes de competencia que para el metal. La selectividad de la zeolita por los cationes está en función de la energía libre de hidratación y las interacciones electrostáticas entre los iones libres y su localización en la estructura de la zeolita. Los resultados del estudio de Erdem & Donat, (2004) indican que los sitios energéticamente menos favorables incrementan respecto a la concentración de los metales en la solución. Asimismo, se ha observado que la selectividad cambia con la relación Si/Al de la zeolita y se confirma la selectividad de la clinoptilolita por cationes monovalentes con baja densidad de carga.

Se puede concluir entonces que la energía de hidratación, la densidad de carga (relación de carga/ radio iónico) y las dimensiones de los iones hidratados proporcionan una indicación de la preferencia de la zeolita por los diferentes metales durante la adsorción competitiva. Sin embargo, la selectividad de la zeolita también depende de otros parámetros, como la geometría y/o la orientación del ion.

Efecto de la cantidad de adsorbente.

La masa del mineral afecta el proceso de adsorción pues define la disponibilidad de sitios activos. Varios estudios reportan que para altas concentraciones de mineral se incrementa la remoción de los metales pero también se tiene una menor cantidad de metal adsorbido por unidad de masa de adsorbente, para esto último las dos principales razones por las que decrece la capacidad de adsorción son: la primera está asociada con la instauración de los sitios de adsorción y la segunda con la agregación de partículas, que resulta en una disminución del área de superficie total y un aumento de la longitud de la ruta de difusión. Estas interacciones entre las partículas del mineral comienzan a ser importantes cuando la masa de adsorbente es alta y se bloquean físicamente los sitios de adsorción para la llegada de los metales.

Zeolita natural: clinoptilolita

La clinoptilolita es la zeolita que más se ha estudiado como material de intercambio catiónico debido a su selectividad hacia los iones amonio y metálicos, y su abundancia y disponibilidad de yacimientos; su composición depende del lugar donde esta haya sido extraída, la fórmula general para representarla es la siguiente:



La composición y características generales de la clinoptilolita se muestra en la Tabla 11. La propiedad de intercambio iónico de las zeolitas es debida a la sustitución isomorfa de los átomos de silicio de su estructura por átomos tetravalentes de aluminio, generando una carga neta negativa en la estructura (AlO_4^{-5}), esta carga es balanceada por cationes intercambiables que en el caso de las zeolitas naturales son principalmente sodio, potasio, calcio y magnesio (Figura 8). Estos cationes se pueden intercambiar por cationes de metales pesados presentes en solución acuosa. Entre otros factores que definen la capacidad y velocidad de intercambio son la naturaleza de los cationes (carga, tamaño, electronegatividad, etc.), la temperatura, la concentración de las especies catiónicas, las especies aniónicas asociadas al catión y otras especies presentes en la solución que puedan competir

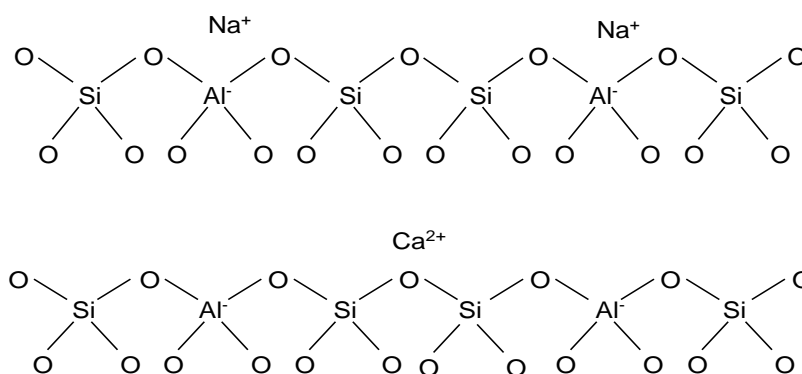


Figura 8. Proceso de intercambio iónico de las zeolitas, con iones intercambiables de Na^+ y Ca^{2+} (Bosch et al., 2003)

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) de una zeolita se define como la cantidad de equivalentes de un catión que es capaz de retener por intercambio iónico una masa dada de zeolita; esta propiedad está relacionada con la composición química, específicamente con la

cantidad de Al presente en la red cristalina, por lo tanto, tener una baja relación de Si/Al representa una buena CIC, en el caso de la clinoptilolita se reportan relaciones de 4-5.1.

Tabla 11. Composición y características generales de la zeolita tipo clinoptilolita

Fórmula	Compuesto y proporción (%)	D.E. (g/cm ³)	Porosidad %	D.A. (g/cm ³)	D.C. (Å)	CIC (meq/g)	E.T.
(Na ₃ K ₃) (Al ₁₆ Si ₃₀ O ₇₂) 24H ₂ O	SiO ₂ 68.28, Al ₂ O ₃ 12.30, Fe ₂ O ₃ 0.08, CaO 4.34, MgO 1.05, K ₂ O 0.94, Na ₂ O 0.26	2.15-2.25	34	1.15	3.9*2.54	2.16	Alta

D.E. =Densidad específica; D.A.= Densidad aparente, D.C.= dimensión de los canales; CIC = capacidad de intercambio catiónico; E.T. = estabilidad térmica (Paredes et al., 2013).

La clinoptilolita tendrá mayor o menor afinidad por los cationes (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) de acuerdo a su composición, específicamente definida por la relación Si/Al, si esta relación es de 4.3-5.3 tendrá un orden de selectividad Ca >> Na > K, de 3.5-4.0 el orden será Ca > Na ≥ K. Las zeolitas de alto contenido de silicio son ricas en potasio, sodio y magnesio. Si la clinoptilolita es de bajo contenido de silicio son ricas en calcio y a menudo contiene bario y estroncio (Mladovich, 2011).

En el trabajo de Rivera (2003) se reporta la distribución preferencial de los cationes en los sitios de la clinoptilolita. Se describen cuatro sitios nombrados como M1, M2, M3 y M4, cada uno localizado en diferentes canales A, B y C, establecidos según el número de miembros Si/Al que los forma. En el caso de M1 está localizado en el canal A de 10 miembros, este sitio es ocupado preferentemente por el catión Na⁺ y en menor medida por los cationes Ca²⁺ y K⁺. Los cationes se coordinan con cinco moléculas de agua y dos oxígenos estructurales. El segundo sitio, M2, en el canal B de 8 miembros, es ocupado fundamentalmente por Ca²⁺ y minoritariamente por Na⁺. Los cationes se coordinan con cinco moléculas de agua y tres de oxígenos estructurales. En el tercer sitio, M3, ubicado en el canal C de 8 miembros (muy próximo a M1), existe una preferencia absoluta por el ion K⁺. Los cationes se coordinan con tres moléculas de agua y seis oxígenos estructurales. El último sitio, M4, situado en el centro del canal A con alta preferencia por el ión Mg²⁺, los cationes se coordinan con tres moléculas de agua. En la siguiente figura se representan los sitios antes mencionados, cabe señalar que solo se observan los sitios A y B, el canal C está perpendicular a estos dos, a lo largo del eje A (Rivera, 2003).

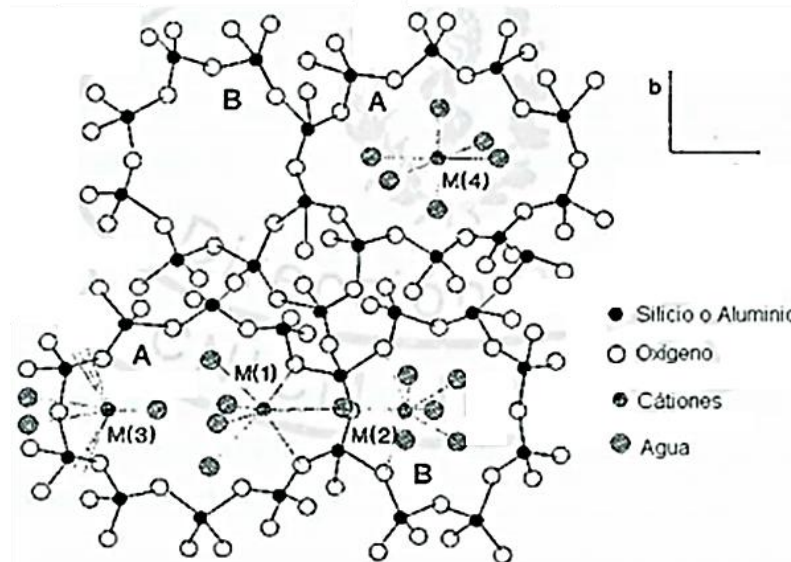


Figura 9. Celda unidad de la Clinoptilolita (Rivera, 2003).

Se demostró que la capacidad de intercambio catiónico de la clinoptilolita depende del método de tratamiento previo, y que el acondicionamiento mejora su capacidad de intercambio iónico y la eficiencia de eliminación (Erdem & Donat, 2004). Debido a los principales cationes que contiene la clinoptilolita, el intercambio por iones monovalentes como el sodio favorece la selectividad por otros iones monovalentes como Cs^+ , NH_4^+ , Ba^+ , Sr^+ , etc. Pavón (1995), menciona que la zeolita clinoptilolita es una opción viable para la remoción de iones en el agua por los procesos de intercambio iónico que ocurren en el material, su estudio muestra la selectividad de la zeolita por diferentes metales que, de acuerdo a sus resultados, se ordenan de la siguiente manera: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. Otros autores reportan que la selectividad de la clinoptilolita decrece en el orden siguiente: $\text{Pb}^{+2} > \text{NH}_4^{+1}$, $\text{Ba}^{+2} > \text{Cu}^{+2}$, $\text{Zn}^{+2} > \text{Cd}^{+2} > \text{Co}^{+2}$, Zamzow et al. (1990) realizaron un estudio más completo y encontraron que la selectividad decrece en el orden siguiente: $\text{Pb}^{+2} > \text{Cd}^{+2} > \text{Cs}^+ > \text{Cu}^{+2} > \text{Co}^{+2} > \text{Cr}^{+3} > \text{Zn}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Hg}^{+2}$.

Tabla 12. Capacidad de adsorción de diferentes zeolitas

Material	Capacidad de adsorción	Unidades	Referencia
Clinoptilolita	Pb ²⁺ 1.6, Cu ²⁺ 1.64, Ni ²⁺ 0.4 Cd ²⁺ 2.4, Zn ²⁺ 0.5	mg/g	Babel & Kurniawan (2003)
Clinoptilolita	Cu ²⁺ 1.118, Zn ²⁺ 1.319		(Abdel, Reiad, & Elshafei, 2011)
Clinoptilolita	Cr ²⁺ 2.4, Ni ²⁺ 0.9, Co ²⁺ 1.5, Cu ²⁺ 3.8, Zn ²⁺ 2.7, Cd ²⁺ 3.7, Pb ²⁺ 6.0		(Ouki & Kavannagh, 1997)
Zeolita modificada	Ni ²⁺ 8 Pb ²⁺ 123		Nah et al. (2006)
Clinoptilolita natural	4.1 Cr, 2.0 Ni, 3.1 Zn, 5.3Cu, 4.1 Cd		E. Álvarez-Ayuso et al., 2003
Clinoptilolita	Cu ²⁺ 141.1, Co ²⁺ 244.1, Zn ²⁺ 133.9, Mn ²⁺ 76.78	mmol/Kg	(Erdem & Donat, 2004)
Clinoptilolita	Cr ³⁺ 0.237, Ni ²⁺ 0.068, Zn ²⁺ 0.106, Cu ²⁺ 0.186, Cd ²⁺ 0.082	meq/g	(Wang & Peng, 2010)
Clinoptilolita natural	Pb ²⁺ 0.98, Cr ³⁺ 0.39, Cu ²⁺ 0.37, Fe ³⁺ 0.30		(Inglezakis, Loizidou, & Grigoropoulou, 2002)
	Cu ²⁺ 0.16-0.55		
	Cu ²⁺ 0.08-0.55		
	Cu ²⁺ 1.0		

La capacidad de intercambio catiónico de la zeolita es dependiente del pH y temperatura de la solución, de las características fisicoquímicas y morfológicas de las zeolitas, y de las propiedades fisicoquímicas del catión que se está intercambiando. Uno de los principales factores que afectan los procesos de adsorción de metales sobre las zeolitas es el pH, ya que las interacciones entre la superficie de la zeolita y el ion en solución depende considerablemente del pH. La carga de la superficie y la especie iónica del metal presente en solución son función del pH.

Los metales pesados pueden formar complejos con ligandos inorgánicos como el OH⁻, la formación de los complejos varía con el pH, la composición iónica y el metal particular en cuestión. La especiación exacta de un metal tiene un impacto significativo en la eficiencia de eliminación de las zeolitas y la selectividad del metal para la zeolita también estará influenciada por el carácter del complejo metálico que predomina a un pH de solución particular. Además, la cinética de eliminación puede verse afectada negativamente si se forma un gran complejo y esto a su vez puede reducir la capacidad de intercambio efectiva de la zeolita durante un tiempo de contacto dado (Ouki & Kavannagh, 1997).

Se debe tener en cuenta el diagrama de especiación del metal o los metales de interés, en este tipo de diagramas se encuentra la distribución de las especies iónicas y no iónicas que forman el metal en solución acuosa a diferente pH. De esta forma se sabe que especies del metal en solución acuosa están presentes a un determinado pH y a qué pH el ion metálico se precipita como hidróxido. Se debe encontrar el punto de equilibrio en el que se tenga la carga superficial deseada (en este caso negativa) y las especies disponibles para interactuar con los sitios activos. La eliminación de metales generalmente aumenta con el aumento del pH y se observa que el aumento más pronunciado en la adsorción de metales coincide con el punto isoelectrico del adsorbente, además, a pH más altos los grupos funcionales de la superficie pueden disociarse dejando sitios aniónicos que pueden hacer una contribución significativa a la eliminación del metal.

Se debe considerar además que las zeolitas pueden interactuar con los iones hidrógeno o hidroxilo presentes en la solución y sufrir cambios estructurales, no obstante, la clinoptilolita ha demostrado ser estable en medio acuoso ácido, lo que es una ventaja en efluentes como los de la industria del electroplating, sin embargo, hay que considerar la carga superficial de la zeolita (Ouki & Kavannagh, 1997).

Finalmente, Ouki y Kavannagh (1997), concluyen que para que una zeolita natural sea útil para la eliminación de metales de un efluente, son deseables las siguientes propiedades: (1 debe tener una capacidad de intercambio sustancial para estos iones; (2 es deseable que el intercambiador sea fácilmente capaz de regenerarse, ya que no solo los metales pueden recuperarse en forma concentrada sino que el intercambiador también puede reutilizarse, por lo tanto, una zeolita que tiene una selectividad muy alta para un metal no es necesariamente una buena opción debido a las dificultades de regeneración; y (3 también es esencial que la reacción de intercambio sea reversible. Por lo tanto, para desarrollar aplicaciones exitosas, es imprescindible y necesaria una mayor investigación sobre la regeneración de las zeolitas.

Escoria metalúrgica

La escoria metalúrgica es un subproducto industrial el cual se genera en grandes volúmenes. La escoria se compone principalmente de óxidos e hidróxidos de hierro y calcio. Se producen

varias escorias como subproductos en procesos metalúrgicos o como residuos en procesos de incineración. Según los orígenes y las características, las escorias principalmente se pueden clasificar en tres categorías: escorias ferrosas, escorias no ferrosas y escorias de incineración. La escoria ferrosa incluye principalmente escoria de hierro (escoria de alto horno), escoria de acero, escoria de acero aleado y escoria de ferroaleaciones. La escoria de alto horno y la escoria de acero constituyen la mayor parte de la escoria ferrosa (Shen & Forssberg, 2003). De las escorias no ferrosas, los tipos son diferentes dependiendo de la fundición no ferrosa de la cual se generan, de las principales se encuentran la escoria de cobre, de la cual se recuperan metales como Cu, Ni y Co. La escoria de incineración es una escoria relativamente nueva en constante aumento. En los últimos años se han informado en varios estudios sobre el tratamiento, la utilización y la recuperación de metales de la escoria de incineración, principalmente en Alemania y Japón.

Debido a que las escorias en su composición pueden tener metales pesados estos materiales deben ser dispuestos de manera adecuada (Shen & Forssberg, 2003). La escoria, al ser un desecho industrial de gran volumen tiene un valor negativo, es decir, la industria debe pagar para descartarlo. Sin embargo, la escoria cruda debe ser molida y transportada desde la planta de acero a la planta de tratamiento, ambas operaciones pueden generar costos considerables. Una vez utilizada, la escoria no se regenera, pero se puede estabilizar, por ejemplo, utilizándola como un agregado fino en concreto y material de superficie de la carretera, que ya es un uso común para la escoria metalúrgica (Mercado-Borrayo, González-Chávez, Ramírez-Zamora, & Schouwenaars, 2018).

Hasta 2016 México fue el segundo país con mayor producción de acero y hierro en América Latina, 18,228 MT, de las cuales se generaron 3,646 MT de escoria metalúrgica. La mayoría de la escoria producida se dispone en rellenos sanitarios, como agregados en concretos hidráulicos, en pavimentos asfálticos y como mejoradores de suelo. Este material ha sido de interés como adsorbente de metales debido a su disponibilidad y composición química, en tratamiento de agua se ha probado además para remover fosfatos, colorantes y en reacciones de Fenton para catálisis heterogénea para degradación de compuestos orgánicos. La presencia de óxidos en la composición de la escoria podría proporcionar sitios de adsorción para aniones como As, Cr y P, y los hidróxidos pueden incrementar el pH del medio y catalizar la

precipitación de los cationes metálicos disueltos. Debido a la disponibilidad y sus componentes ventajosos como adsorbente, se han llevado a cabo estudios sobre la utilización de la escoria como adsorbente para metales pesados (Mercado-Borrayo et al., 2018).

Características fisicoquímicas de la escoria metalúrgica

De la misma forma que la mayoría de los materiales adsorbentes el área superficial es una característica que debe considerarse. La escoria metalúrgica presenta valores muy bajos comparados con otros materiales, entre 0.3 y 6.65 m²/g, por ejemplo, el área superficial de un carbón activado se encuentra entre los 800-1200 m²/g, o la de las zeolitas que va de 100 a 900 m²/g. En el caso de la porosidad, se encuentran clasificados como materiales mesoporosos (2-50nm), reportándose valores de 3.14 a 9.09nm.

En cuanto a las características químicas, los principales elementos de las escorias metalúrgicas son determinadas por análisis de fluorescencia de rayos X y los resultados están dados en términos de óxidos metálicos. Los óxidos metálicos reportados en la literatura se muestran en la Tabla 13, se han detectado óxidos como el BaO, SO₃, P₂O₅, Cr₂O₃ y TiO₂. Para las escorias de hierro, los elementos que se encuentran en mayor porcentaje son el hierro, silicio y calcio. Estos elementos se encuentran en diversas formas cristalinas, en la Tabla 14 se muestran las fases mineralógicas reportadas en la literatura, las fases dominantes son de grupos silicato y óxido.

Tabla 13. Análisis químico por fluorescencia de rayos X de diferentes escorias metalúrgicas de hierro y acero

Compuesto	Proceso de producción							
	1	2	2	3	2	2	2	2
CaO	41.10	44.25	42.1	30.4	33.53	41	43.4	32.14
SiO ₂	38.10	36.00	33.3	13.7	41.79	35	19.4	19.62
Al ₂ O ₃	9.30	8.63	15.3	4.67	12.47	14	4.3	3.16
MgO	8.40	1.90	5.70	13.1	6.55	6.5	4.0	2.53
Fe ₂ O ₃	0.40	nd	0.44	34.7	nd	0.7	19.6	17.89
Na ₂ O + K ₂ O	1.20	nd	nd	<0.001	1.24	0.3	nd	0.06
MnO	nd	2.63	nd	1.30	2.35	nd	6.0	2.02

1: alto horno, 2: horno de arco eléctrico, 3: horno de inducción eléctrica, nd: no definido. Las concentraciones de los compuestos se dan en porcentaje en peso (%wt) (Mercado, Schouwenaars, Litter, Montoya, & Ramírez, 2014).

Tabla 14. Fases cristalina y minera de escorias metalúrgicas de hierro y acero

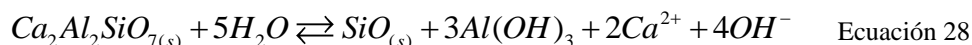
Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
Calcita (CaCO ₃)	Chalcocita (Cu ₂ S)	Larnita (Ca ₂ SiO ₄)	Larnuta (Ca ₂ SiO ₄)
Magnetita (Fe ₃ O ₄)	Magnetita (Fe ₃ O ₄)	Gelenita (Ca ₂ Al ₂ SiO ₇)	Gelenita (Ca ₂ Al ₂ SiO ₇)
Hematita (Fe ₂ O ₃)	Bornita (Cu ₃ FeS ₄)	Bredigita (Ca ₅ MgSi ₃ O ₁₂)	Bredigita (Ca ₅ MgSi ₃ O ₁₂)
Cuarzo (SiO ₂)	Fayalita (FeSiO ₄)	Periclasa (MgO)	
		Magnesioferrita (MgFe ₂ O ₄)	

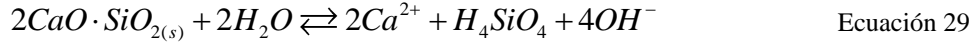
(Mercado et al., 2014)

Proceso de remoción de metales en la escoria

La definición de adsorción dada por la IUPAC es la siguiente: incremento en la concentración de una sustancia en la interfaz de una capa condensada y líquida o gaseosa debido al funcionamiento de las fuerzas superficiales, de acuerdo a la definición varios autores han concluido que el proceso de remoción de metales por medio de escoria se compone de un conjunto de procesos más allá de la adsorción pura. Xiong et al. (2008), estudiaron la remoción de fósforo y concluyeron que los mecanismos activos en la remoción fueron el intercambio iónico y la adsorción, mientras que Zhang and Itoh (2005), refiere que la adsorción está acompañada con coagulación/precipitación.

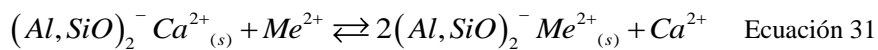
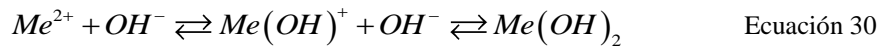
Dimitrova (1996) no menciona la adsorción como el mecanismo de remoción sino que concluye que la remoción de los metales es por medio de complejación con los iones de silicato y la precipitación en presencia de iones Ca²⁺, de esto último Oguz (2004) coincide con sus observaciones y pone a discusión la precipitación inducida por CaO (Schouwenaars & Montoya-Bautista, 2017). En los experimentos realizados por Dimitrova y Mehanjiev (2000) al colocar escoria de alto horno en agua desionizada a un pH constante hasta obtener el equilibrio, la escoria se vio parcialmente disuelta y al analizarla se encontraron mayormente iones de calcio y silicio esto debido la presencia de la fase sólida Ca₂Al₂SiO₇ (gelenita) que puede ser la fase de mayor proporción en la composición de la escoria, estos dos iones como se mencionó anteriormente favorece la remoción de los metales en la solución, además las reacciones de hidrólisis de esta fase sólida pueden liberar lentamente iones hidroxilo (Ecuación 28 y Ecuación 29) con capacidad de reaccionar con los iones metálicos (Dimitrova & Mehanjiev, 2000).





Se dice que la precipitación ocurre por la recombinación de los aniones lixiviados de la escoria con los cationes metálicos por nucleación heterogénea de los precipitados en la superficie de la partícula (Schouwenaars & Montoya-Bautista, 2017). La heterogeneidad en la composición de la escoria y la presencia de múltiples fases con morfología compleja hace que establecer un mecanismo de remoción único sea complejo pues en el caso de la formación de precipitados es poco probable que los precipitados formados sean compuestos binarios simples, pero pueden incluir Fe, Mg y Ca, además de los contaminantes, además pueden depositar diferentes compuestos simultáneamente (Schouwenaars & Montoya-Bautista, 2017).

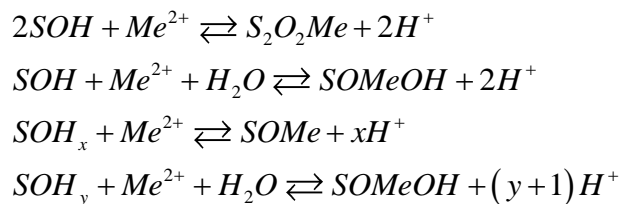
De acuerdo a Dimitrova (2000) los metales como el Cu, Ni y Zn son adsorbidos sobre los silicatos de la escoria, favoreciéndose el fenómeno en condiciones alcalinas. Por lo tanto los iones hidroxilo generados (Ecuación 28 y Ecuación 29) crean condiciones favorables de sorción para los iones metálicos presentes en la solución, además la concentración de iones de calcio incrementa en la fase líquida como resultado del intercambio de los iones de calcio de la escoria y los metales, así el equilibrio se desplaza hacia la derecha debido a la unión de los iones hidroxilo y metal; se ha encontrado que la adsorción de iones metálicos tiene lugar en forma de hidroxocomplejos y que la alta capacidad de adsorción está relacionada con la formación de compuestos solubles en la superficie interna del adsorbente (Ecuación 30). Por lo anterior, el pH de la solución en presencia de los iones metálicos es más bajo que en una solución con solo escoria (Dimitrova & Mehanjiev, 2000).



Con base lo anterior, se ha concluido que las interacciones como precipitación y coprecipitación sobre $Al(OH)_3$ y H_4SiO_4 (silanol y aluminol) a los que nombran como “sorción” también participan en la remoción de iones metálicos (Ecuación 31), así, el proceso de eliminación de iones metálicos en condiciones experimentales está dominado por la sorción de iones como Cu, Zn y Ni. El proceso de sorción depende de la posibilidad de liberar iones

de calcio y ser remplazados por iones sorbibles en la escoria, los iones de calcio no son los únicos intercambiables, pero son lo que se encuentran en su mayoría (Dimitrova & Mehanjiev, 2000).

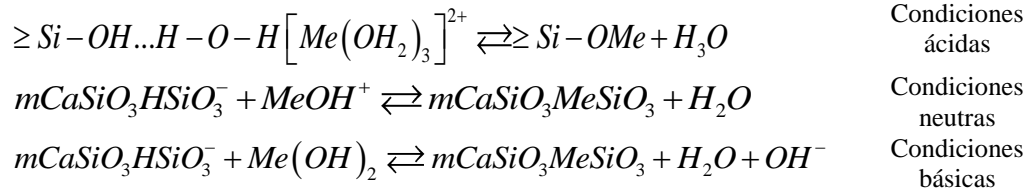
Dimitrova & Mehanjiev (2000), menciona que la sorción ocurre en condiciones de pH donde el metal se encuentra en forma iónica como $Me(OH)^+$, como consecuencia las partículas de mineral son cubiertas por especies iónicas de metales hidratados, este fenómeno se puede considerar como precipitación interfacial del hidróxido metálico como parte del proceso de sorción. De acuerdo con lo descrito con Ortiz (2001) los hidroxocomplejos descritos por Dimitrova & Mehanjiev (2000) formados por la Ecuación 28, Ecuación 29 y Ecuación 30 ocurren en la superficie de la escoria y las reacciones con los iones metálicos se describen bajo las siguientes interacciones:



Donde SOH, SOH_x y SOH_y son las cargas correspondientes a la superficie del sólido adsorbente, Me^{2+} son los iones metálicos en solución y S_2O_2Me , SOMeOH, SOMe son los metales adsorbidos en la superficie del sólido (hidroxocomplejos) (N. Ortiz, Pires, & Bressiani, 2001). Bajo las reacciones anteriores se ha observado un decremento del pH por liberación de los iones H^+ , por lo tanto, el cambio de pH está relacionado con los procesos de hidratación, disociación e hidrólisis de los compuestos de la superficie de la escoria que dan como resultado la formación de iones OH^- y su consecuente asociación con iones metálicos sorbibles.

El aumento de la sorción cuando la solución se alcaliniza se debe a la influencia reducida de los iones H^+ y a las condiciones creadas para una mayor concentración de $MeOH^+$ y $Me(OH)_2$. Estos iones reaccionan con los silicatos hidrolizados, resultando en la formación de silicatos metálicos poco solubles en la superficie de la escoria. Si se asume que la sorción se lleva a cabo mayormente en la superficie de $2CaO \cdot SiO_2$, se puede presentar la interacción

de las formas metálicas de hidrólisis con la superficie de una manera idealizada de la siguiente manera:



Me(OH)₂ no puede depositarse en la fase sólida porque como resultado de las reacciones en condiciones neutras y básicas se convierte en MeSiO₃ menos soluble. La alta capacidad de sorción de la escoria de alto horno está relacionada con la formación de compuestos escasamente solubles (silicatos) en la superficie sorbente.

Cuando la escoria es usada como adsorbente en un rango muy ácido la disolución del adsorbente incrementa con la consecuente liberación del metal adsorbido. Se ha observado que la dilución de la escoria incrementa de acuerdo con las condiciones extremas del medio, tales como bajos pH y altas temperaturas. En cuanto a la temperatura, se tiene reportado que el proceso es endotérmico y se relaciona con el incremento en la hidrólisis y solubilidad de la superficie de la escoria.

De forma resumida la adsorción ocurre en sitios localizados a lo largo de la superficie de la escoria, describiéndose en tres fases principales:

- Etapa 1: Se produce una reacción de hidrólisis de la escoria en contacto con la solución acuosa, produciendo oxihidróxidos en la superficie, sobre la cual se localizan los sitios activos.
- Etapa 2: el adsorbato en su forma iónica puede reaccionar con uno de los sitios activos del adsorbente producido en la etapa 1. El proceso se favorece si el pH del medio es básico.
- Etapa 3: El proceso de adsorción ocurre en esta etapa, el tipo de reacción es nucleofílica, la cual se da entre los iones de la solución y los iones OH⁻ que se encuentran en la superficie del adsorbente.

López, López, & Pérez, (1996), probaron el potencial de remoción de Cu(II) en solución acuosa por adsorción con escoria de alto horno, los resultados sugieren que es un buen adsorbente para la remoción de cobre, correspondiendo a un proceso típico de adsorción física endotérmica. Dimitrova & Mehanjiev (1996) utilizan escoria de alto horno para la remoción de iones Cu, Ni, Zn, con un tiempo de equilibrio de 150 min y concentraciones de $5 \times 10^{-4}M$, se encontraron porcentajes de remoción de 100% para Cu^{2+} y Zn^{2+} y un 72% para Ni^{2+} , para concentraciones altas de $3.5 \times 10^{-3}M$ el efecto de sorción disminuyó a 60% para Cu^{2+} ; 46% para Zn^{2+} y 32% para Ni^{2+} . De acuerdo a las isotermas las capacidades máximas de adsorción a $pH = 4.20$ y $T^{\circ} = 25^{\circ}C$ fueron 2.10×10^{-3} para Cu; 0.95×10^{-3} para Ni y 1.58×10^{-3} mol/g para Zn. Otros trabajos publicados para la remoción de metales se presentan en la siguiente Tabla.

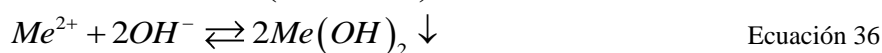
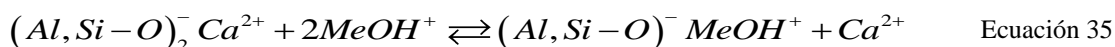
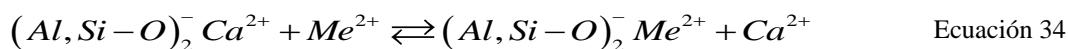
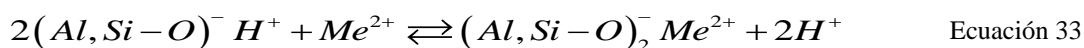
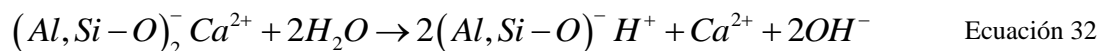
Tabla 15. Remoción de metales en agua utilizando escoria como adsorbente

Contaminante	Tipo de agua	Tiempo de contacto (h)	pH	[C ₀]	Dosis	Capacidad mg/g	% Remoción
Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}	Solución acuosa	3	4	10^{-3} mol/L	1	-	-
Cu(II), Cd(II), Pb(II), Zn(II)	Solución acuosa	24	2-13	0.84mM	13.6	-	>80
Cu(II), Ni(II) y Zn(II)	Solución acuosa	240	2-14	1.7×10^{-3} mM	25	-	-
Ni(II)	Efluente de mina	24	7-8	2.17	5	3.74	40
Pb(II) y Zn(II)	Solución acuosa	24	2-10	50-100 mg/L	5-20	5.52 Pb(II) 3.25 Zn(II)	

(Mercado-Borrayo et al., 2018)

Otros autores como Ahmaruzzaman (2011), reportan las siguientes capacidades de adsorción usando diferentes tipos de escoria, en su mayoría escoria de alto horno, para Zn^{2+} 103.3 mg/g, 17.65 mg/g; para Cu^{2+} 133.3 mg/g, 11.23 mg/g; para Cr^{6+} 7.5 mg/g; para Cd^{2+} 38 mg/g y Pb^{2+} 40.0 mg/g. López (1996) obtuvo una capacidad de adsorción de Cu^{2+} con escoria de alto horno de $q_{max} = 2.57 \times 10^{-4}$ mmol/g. X. Chen et al., (2011) probaron dos tipos de escorias del tipo de horno de arco eléctrico provenientes de diferentes fábricas (SG y BS) para la remoción de Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} y Pb^{2+} , obteniéndose una capacidad de adsorción 0.101, 0.058, 0.112, 0.120 mmol/g para Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} y Pb^{2+} , respectivamente con escoria BS y 0.156,

0.166, 0.148, 0.145 mmol/g en el mismo orden para escoria SG. La capacidad de sorción de los metales por la escoria BS siguió el orden $Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$, mientras que el orden de la escoria SG sigue $Cd^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Pb^{2+}$, este mismo artículo propone el siguiente mecanismo de remoción:



De acuerdo con los mecanismos anteriores, Chen et al., (2011) menciona que para el tipo de escoria BS involucra una adsorción rápida e intercambio iónico (Ecuación 34 y Ecuación 35). Los iones metálicos son movidos a través de los poros de la escoria y son intercambiados por otros cationes (principalmente Ca^{2+}) y adicionalmente intercambiados con protones de grupos superficiales hidroxilo. Mientras que los mecanismos para la eliminación de los metales por escoria SG fueron relativamente complicados. Esto podría atribuirse a diferentes mecanismos de fisisorción y quimisorción, intercambio iónico y precipitación superficial. En una etapa inicial ocurre una rápida adsorción e intercambio iónico justo como ocurre en la escoria BS, luego la hidrólisis de la escoria SG y las cinéticas de precipitación toman lugar (Ecuación 32 y Ecuación 36), cuya tasa fue mucho más lenta que la adsorción o la cinética de intercambio.

Para ambos tipos de escoria la adsorción incrementa con el incremento del pH, en un rango de 2 a 7. Los resultados pueden explicarse por dos aspectos, primero, con el incremento del pH la concentración de los H^+ , que actúan como competidores, también disminuye favoreciendo la cantidad de metales sorbidos. Segundo, los iones de metales pesados pueden reaccionar con las especies hidroxilo de la solución formando varias especies. Cuando el pH incrementa más iones hidroxilo estarán presentes en la solución resultando en una precipitación superficial. No obstante, si el pH es muy alto, las especies de hidróxidos metálicos pueden disolverse nuevamente debido a su carácter anfotérico (X. Chen et al., 2011).

Estudios previos de la aplicación de los humedales construidos para el tratamiento de efluentes contaminados por metales pesados

Los humedales representan un área de interés para el tratamiento de metales en agua, no obstante, estos están sujetos a investigarse para incrementar su aplicación. A diferencia de la precipitación química, la aplicación de humedales para el tratamiento de metales pesados se ha estudiado en menor medida. La mayoría de los procesos se estudian de manera aislada. En la bibliografía consultada se encontraron pocos trabajos de tratamiento de agua proveniente de la industria de electroplating con humedales, la mayoría se realizan con aguas sintéticas.

Con características similares al agua residual de interés, el drenaje ácido de mina (AMD por sus siglas en inglés) ha sido tratado por humedales construidos. De acuerdo a S. Wu et al., (2015) el ADM se caracteriza por tener pH bajo y elevadas concentraciones de metales pesados. El diseño de los humedales en su mayoría han sido de flujo horizontal subsuperficial. Bajo condiciones anaeróbicas los humedales construidos han resultado eficientes en el tratamiento por la acción de bacterias reductoras, sin embargo, el proceso se ve limitado por la disponibilidad de carbono orgánico, por lo que es necesario la adición de materia orgánica externa a la carga de entrada.

La principal remoción de los metales se realiza vía la actividad microbiana, puesto que las plantas solo contribuyen en un 3%, no obstante, las plantas impidieron una disminución del pH y un aumento en el potencial eléctrico (Eh) en el sedimento, ejerciendo así un efecto estabilizador sobre los metales en el humedal. La adsorción de metales disueltos en sitios orgánicos en el material del sustrato también es un proceso importante.

J. Galván (2016) realizó una evaluación para la remoción de metales pesados provenientes del drenaje ácido de mina (DAM) por medio de humedales construidos de flujo subsuperficial horizontal, flujo superficial y flujo vertical plantados y sin plantar para la remoción de zinc y plomo de un agua residual sintética con características del DAM, probando tres concentraciones para los metales de prueba y pH ácido de 2.5. Como parte de la biota se utilizó *P. Australis* y algas (tomada de una PTAR). Como resultados se obtuvo que el humedal vertical plantado mejora la condición de pH al incrementar de 2.5 a 3.41,

atribuyéndoselo a los procesos de reducción de las bacterias por las condiciones anaerobias provocadas por dicha configuración. Asimismo, se obtuvo entre un 58-99% en la remoción de plomo y desde 35-99% en el caso del zinc, cabe señalar que las concentraciones de metales no superan los 3.5 mg/L y a pesar de que se observa que la eficiencia no disminuye con respecto al incremento de la concentración, el agua a utilizar en este trabajo tiene concentraciones de hasta por encima de 150 mg/L de cobre. Finalmente, se encontraron hasta 50.4 $\mu\text{gPb}^{2+}/\text{g}$ seco y hasta 419.5 $\mu\text{gZn}^{2+}/\text{g}$ seco en los tejidos de las plantas.

Sudarsan et al., (2014), realizan una comparación entre el tratamiento de diferentes tipos de agua residual mediante humedales construidos, entre las aguas residuales probadas se trabajó con la de una industria del electroplating. Asimismo, se utilizó *Phragmites australis* y *Typha ssp.* como especie vegetal. Adicionalmente se hicieron pruebas con medio adsorbentes y no adsorbentes para el tratamiento del agua residual de electroplating. El medio adsorbente utilizado fue la cubierta de semillas *Cicer arietinum* (garbanzo). El estudio se basa en la premisa de que los sistemas de humedales diseñados son un medio viable y sostenible para tratar diferentes tipos de aguas residuales. Los resultados muestran que los sistemas con *Phragmites* después del 3er día tuvieron eficiencias de remoción de 10.80% SDT, 97.78% DQO, 60% DBO, 99.63% Pb, 99.74% Ni, 99.41% Co, 99.70% Ag, 98.95% Cu, 91.19% Zn, 99.14% Cr. La reducción de los contaminantes después de usar medios adsorbentes fueron 98.89% DQO, 37.93% DBO, 99.45% Ni, 98.20% Co, 99.93% Cu, 92.34% Zn, 99.95% Cr respectivamente \checkmark .

Ellos mismos probaron diferentes configuraciones de humedales (dos celdas en serie y otra en batch) para el tratamiento de agua proveniente de la industria del electroplating con altas concentraciones de metales (Pb, Ni, Co, Cu, Zn, Cr) y DQO. Se varió el tiempo de retención, siendo 2 días el tiempo determinado como óptimo. Se utilizó grava, arena, material adsorbente (semilla *Cicer arietinum*) utilizada solo en la celda batch y suelo franco arcilloso arenoso para soporte de las plantas. Se obtuvo una remoción del 80% de la DQO para ambas configuraciones. En el caso del cobre se alcanzaron remociones del 100%, para el resto de los metales probados las eficiencias se encuentran de 90 a 100%. Comparando los sistemas con y sin material adsorbente adicional (sistema en cascada) no se encontró una diferencia significativa, esto se debe a la selectividad de los metales respecto al adsorbente utilizado.

Se menciona además que los principales mecanismos de remoción fueron la adsorción y la precipitación (dado por reacciones redox a través de microorganismos), este último se presentó en mayor medida en las celdas en cascada.

Tabla 16. Resumen de los sistemas de tratamiento de agua residual con contenido metálico a través de humedales construidos.

Tipo de sistema	Tipo de alimentación	Metal	[M ^{z+}] (mg/L)	% R	Organismo utilizado	TRH	Sustrato	Referencia
Humedal subsuperficial vertical	Sintética	Zn	0.3	72	NE	7d	Estiércol, heno de alfalfa, viruta, grava, turba, arena y lodo envejecido	(Song et al., 2001)
Humedales a escala real	Drenaje de mina	Zn	14.5	97.3	<i>T. latifolia</i>	5d	Sedimento	(Yang et al., 2006)
Humedal subsuperficial vertical	sintética	Zn	15	25.4	<i>P. australis</i>	3 h	Grava	(Arroyo, Ansola, y de Miera, 2013)
Humedales subsuperficial vertical	Sintética	Pb	1	90.4	<i>P. australis</i>	2.7d	Turba	(Sochacki et al., 2014)
Humedales subsuperficial vertical)	Sintética	Ni	10	96	<i>C. indica L</i>	48h	Grava	(Yadav, Kumar, Sreekrishnan, Satya, y Bishnoi, 2010)
Humedales flujo superficial, escala real	Mezcla entre agua residual y drenaje de minería	Fe	20	89	<i>T. latifolia, P. australis, y I.pseudacorus</i>	NE	Sustrato propio de la región	(Younger y Henderson, 2014)
Humedales subsuperficial vertical	sintética	Cr	10	98	<i>C. indica L</i>	48h	Grava	(Yadav et al., 2010)
Humedales flujo superficial	Sintética	As	20	22.8	<i>P. australis</i>	2-3h	Grava	(Arroyo et al., 2013)
Humedal de flujo superficial a escala real	Industria metalúrgica y de cloaca	Cr, Ni y Zn	0.092, 0.041, 0.048	84.7, 51.2, 69.5	<i>T. domingensis</i>	7-12 d	NE	

(Galván, 2016)

Sochacki, Surmacz-Górska, Faure & Guy (2014) privaron un humedal de flujo vertical, el lecho está constituido por grava y turba. Los factores estudiados fueron: presencia de vegetación, carga hidráulica, tipo de medio de lecho y adición de lactatos como fuente externa de carbono. Los metales fueron removidos con una eficiencia de 97.4%, 98.1%, 93.4% para Cu, Ni, Zn, respectivamente, se observó que la eficiencia incrementa con el incremento de la concentración en el influente y la velocidad de la carga hidráulica, el rol de las plantas y el lecho filtrante fue menor en comparación con la actividad microbiológica, la adición de una fuente externa de carbono mejoró el proceso de remoción.

Para el caso del cobre, tanto la turba como la grava presentaron la misma eficiencia de remoción, no obstante, para metales como el níquel y el zinc resultó ser mejor la turba. En un trabajo posterior (Sochacki et al., 2014a), donde se estudian los mecanismos de remoción, se menciona que la adsorción y los procesos de eliminación en condiciones anóxicas son los principales responsables de la eliminación de metales a corto plazo.

E. Lesage et al. (2007), prueban el tratamiento de agua sintética con Co, Ni, Cu y Zn (10mg/L) en microcosmos de humedales construidos de flujo subsuperficial con sustratos de grava y mezcla de grava y paja con adición de glucosa, se utilizó como especie vegetal la *Phragmites australis*. El monitoreo del agua se realizó a dos profundidades midiendo metales pesados, sulfato, carbono orgánico y potencial redox. Los resultados muestran que los procesos de absorción fueron responsables de la remoción de metal durante el arranque, con las más altas eficiencias de remoción en los microcosmos de grava. Las menores eficiencias iniciales en los microcosmos de grava con paja fueron probablemente causadas por la descomposición de la paja, no obstante, una vez generadas condiciones anaerobias la precipitación en forma de sulfuros metálicos proporcionó una vía de eliminación adicional en los microcosmos de grava / paja. La adición de glucosa mejoró la reducción de sulfato y la eliminación de metales, aunque *Phragmites australis* afectó negativamente estos procesos en la capa superior de todos los microcosmos.

S.H. You, X.H. Zhang, J. Liu, Ch. Gu (2014), probaron dos sistemas de humedales construidos de flujo horizontal subsuperficial a escala piloto para el tratamiento de agua de la industria del electroplating con contenido de Cr, Cu y Ni. Se utilizó como especie vegetal

Leersia hexandra, se probaron diferentes cargas hidráulicas y concentración de metales. Los resultados muestran eficiencias de remoción de 84.4, 97.1 y 94.3% respectivamente, las altas cargas hidráulicas reducen la remoción de los metales, sin embargo, con una tasa de 0.3 m³/m² d se cumple con la normatividad aplicable. El balance de masa mostró que la principal retención de los metales fue en los sedimentos, el cual representó el 59.5%, 83.5% y 73.9% de Cr, Cu y Ni, respectivamente. Los resultados apoyan la opinión de que los humedales construidos podría utilizarse para eliminar con éxito Cr, Cu y Ni de las aguas residuales del electroplating.

J. Liew, J. Wong, M. Chow, V. Chai (2018) estudian la eficiencia de remoción de cobre por el suelo de los humedales y el tiempo de equilibrio de remoción. Los experimentos se realizaron en lotes en tiempos de 1,2,3,5,24 y 336 horas con una solución de cobre de 1mg/L de concentración. Los resultados muestran una disminución gradual del cobre hasta llegar al equilibrio en el periodo de 24 a 168 horas donde el suelo alcanzó su capacidad máxima de adsorción del cobre. El porcentaje alcanzado de eliminación fue de 50%. Se concluye que el proceso aislado de adsorción por el suelo del humedal es efectivo.

Mant et al., (2006) investigaron el potencial de los CW para la remoción de cromo de un efluente real, después de un tratamiento primario, utilizando *P. australis* y grava como sustrato. El estudio se realizó a nivel laboratorio con el fin de observar la viabilidad de escalar el proceso. El humedal alcanzó un porcentaje de remoción de 56.7% en la primera hora de tratamiento, luego de 24h se obtuvo un 97% de eficiencia en concentraciones de 20mg/L. Se reporta que es necesario un tiempo de 4-7h para alcanzar una concentración por debajo de 0.5 mg/L. Del sistema en conjunto se obtuvo un balance de masa con la siguiente distribución 2.0% en la planta, 96.5% en la grava y 1.5% en la solución. Con los resultados obtenidos se menciona que los CW puede usarse como sistemas alternos por ejemplo de un tratamiento de intercambio iónico, comprándolos respecto a la eficiencia y el tiempo de tratamiento logrado, por lo tanto, los sistemas son potenciales sistemas de tratamiento para industrias como la tannería que se encuentre en países poco desarrollados.

Kumar et al., (2012) realizaron una evaluación para comparar tres especies de plantas diferentes *Canna indica L.*, *Typha angustifolia L.* y *Cyperus alternifolius L.* plantadas en

CWs de flujo vertical para la remoción de Cu, Cr, Co, Ni y Zn. Además, se evaluó los efectos de la profundidad de lecho con el objetivo de desarrollar CWs mas compactos. Los resultados demostraron que la profundidad de los lechos tiene efectos significativos en la eficiencia de la remoción de metales, debido la producción de zonas aeróbicas y anaeróbicas que favorecen proceso de óxido-reducción, precipitación de sales insolubles y la presencia de sulfatos y oxihidroxidos que reaccionan con los iones metálicos. Los resultados muestran que de una concentración inicial de 20 mg/L de cada metal, los humedales con *C. Indica* alcanzaron remociones de entre un 63-93% con un tiempo de retención de 72h; en el caso de *T. angustifolia* e grado remoción fue Zn (99.3%) > Ni (76.4%) > Cu (68.3%) > Cr (66.2%) > Co (54.6%); para *C. alternifolius* se obtuvo: Zn (93.17%) > Ni (83.6%) > Cu (72.7%) > Cr (68.4%) > Co (67. 3%). Así mismo se observó que la profundidad de los lechos en los humedales es significativa en la remoción de los metales, es decir, a mayor profundidad mayor porcentaje de remoción, asimismo, se observó que las raíces es la parte de la planta con mayor retención de metales, seguido del tallo y por ultimo las hojas.

El estudio de otros medios filtrantes para los CWs podría facilitar el proceso de remoción de los metales, y por lo tanto, es un componente que no se debe perder de vista (Mayes et al., 2008). Arroyo (2013), menciona que los sustratos con base en caliza, pueden ser muy importantes para favorecer la remoción de metales, debido principalmente a que permiten aumento del pH (Galván, 2016). Sciban et al., (2007) probaron materiales adsorbentes de bajo costo como aserrín, para el tratamiento de agua residual de la industria del electroplating, resultando en una adsorción simultanea de cobre, zinc y cadmio que incrementa respecto al incremento de la cantidad de material adsorbente. En el caso del cobre se llegan a alcanzar remociones de hasta el 76.2% con 10 g/L de adsorbente, no obstante, entre los 3-4 g/L ya se presentaban remociones mayores al 70%. Se tiene reportados otros materiales lignocelulósicos de bajo costo con capacidades de adsorción de 0.15 mmol/g de corteza de pino, lodos de desecho de procesamiento de mariscos con 0.33 mmol/g de cobre adsorbido y turba con 0.4 mmol/g. Gupta et al., (2003) prueba otro material carbonoso proveniente de industria azucarera , ceniza de bagazo, para la remoción de Cr(IV) de un agua residual del proceso de electroplating, obteniéndose eficiencias del 90% después de 60 min de proceso usando la óptima cantidad de material resultante, 10g/L.

CAPÍTULO III. APLICACIÓN DE LOS TRATAMIENTOS CONVENCIONALES Y NO CONVENCIONALES A UN AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DEL ELECTROPLATING

Caracterización del agua

Se recolectaron 9 lotes de agua residual proveniente del lavado de piezas de una industria del electroplating ubicada en la ciudad de San Lui Potosí durante 4 semanas con el fin de registrar la variabilidad en las características fisicoquímicas que se pudieran presentar. La caracterización del agua se realizó para los parámetros que se muestran en la Tabla 17. Además, se realizó un análisis por (Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS) para la determinación de los iones Na, Mg, Fe, Cu, Cd, Cr, Ni, Ag, Au, Hg, Zn y Al.

Tabla 17. Parámetros considerados para la caracterización del agua residual

Parámetro	Unidades	Método	Instrumento	Numero de análisis
pH	--	Satandar Methods 4500-H+B		
Temperatura	°C	Satandar Methods 2550B	Potenciómetro	2
Conductividad eléctrica (CE)	mS/cm	Satandar Methods 2510 B		
SST	mg/L	NMX-AA-034-SCFI-2015	Filtros, horno, balanzas	2
DQO	mg/L	Hach 8000	Espectrofotómetro DR 2800 Hach	3
Cobre	mg/L	Hach Method 8506	Espectrofotómetro DR 2800 Hach	3
Alcalinidad	mg CaCO ₃ /L	NMX-AA-036-SCFI-2001	--	3
Detergentes (SAAM)	mg/L	Satandar Methods 5540 C	--	2



Figura 10. Análisis realizados para las muestras de agua residual tratada y sin tratar

APLICACIÓN DEL TRATAMIENTO CONVENCIONAL: PRECIPITACIÓN QUÍMICA

Se realizaron pruebas de jarras para diferentes reactivos precipitantes: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (cal), NaCO_3 y NaOH , además se probaron mezclas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y NaCO_3 en proporciones de 30%-70%, 50%-50% y 70%-30% en peso respectivamente, para cada reactivo se realizaron las pruebas por triplicado para un total de 18 experimentos (Figura 11) (los resultados muestran los valores promedio obtenidos).



Figura 11. Sistema para las pruebas de jarras de los diferentes reactivos precipitantes

Cada experimento se realizó en un rango de pH de 9-12, considerando los antecedentes del tratamiento realizado en planta y el pH teórico en que el cobre precipita. El tiempo de reacción fue de 1 hora a 70 rpm (velocidad y tiempo promedio a la que trabajan los reactores en la planta de tratamiento), posteriormente se adicionó 1mL de coagulante dejándolo actuar

5 minutos con agitación lenta. Finalmente se estableció un tiempo de sedimentación de 1 hora y se tomó una muestra para cada pH trabajado.

Cada muestra fue analizada para determinar la concentración de cobre, para la prueba donde el pH diera mejores eficiencias en la remoción de cobre se determinaron otros parámetros como: DQO, Detergentes (SAAM), alcalinidad, pH y conductividad eléctrica (CE); el procedimiento de análisis se realizó de la misma forma que se muestra en la Tabla 17. Finalmente se recolectó el lodo generado midiendo el volumen obtenido por medio de una probeta y el peso seco una vez que la muestra se dejó secar sol hasta eliminar toda la humedad.

APLICACIÓN DEL TRATAMIENTO NO CONVENCIONAL: PRUEBAS EN PROTOTIPOS DE HUMEDALES CONSTRUIDOS

Diseños de los prototipos de humedales construidos

Los prototipos de humedales construidos (PCW) se establecieron en un invernadero ubicado en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí. El diseño de los PCWs se realizó para que trabajaran como humedales de flujo vertical subsuperficial con recirculación del agua. La entrada del agua residual se realizaba desde la parte superior del lecho del humedal y contaba con una salida en parte inferior del contenedor, el agua de salida regresaba al tanque de almacenamiento para después ser bombeada nuevamente como se muestra en la Figura 12.



Figura 12. Construcción de los prototipos de humedales de FVSS

Los materiales para la construcción de los PCWs constan de tubería de PVC de $\frac{3}{4}$ de pulgada, tinas plásticas ovas con capacidad de 150L, cubetas plásticas para el almacenamiento del agua residual con capacidad de 20L y bombas para la recirculación del agua, se utilizaron bombas para fuente con capacidad de 606 L/h y auto apagado para nivel mínimo de agua, el prototipo final con el que se trajo se muestra en la siguiente figura.

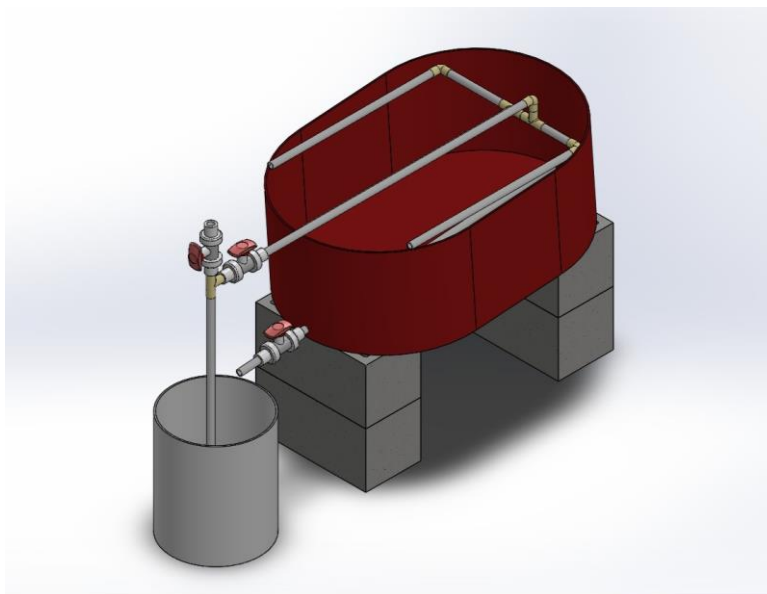


Figura 13. Prototipo de humedal de FVSS utilizado para las pruebas de tratamiento

Se probaron dos materiales de bajo costo como sustratos en los PCWs, zeolita natural tipo clinoptilolita y escoria metalúrgica extraída de los residuos de una mina cercana a la ciudad de San Luis Potosí. Para cada material se realizaron pruebas por triplicado por lo que se tuvieron seis prototipos funcionando simultáneamente, los PCW se etiquetaron como PCW-Z para la zeolita y PCW-E para la escoria. Se tuvo un volumen de material de 0.115 m^3 para cada sistema este volumen estaban compuesto de la siguiente manera: los PCW-Z con zeolita contenían un 70% v/v de zeolita y un 30% de perlita (material inerte con función de generar espacios en el lecho y evitar la colmatación), en el caso de los PCW-E se utilizaron tres materiales: escoria, grava (debido a la limitada cantidad de escoria que se tenía fue necesario utilizarla para obtener el volumen requerido) y perlita, en proporciones de 40-20-40% v/v respectivamente.

Trasplante y adaptación de la planta

Se utilizó *Phragmites australis* como especie vegetal para todos los sistemas, se trasplantaron 5 plantas maduras las cuales se obtuvieron de un humedal ya establecido que trata agua residual sanitaria de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí Campus Salinas, cabe señalar que el agua de esta ubicación presenta mayores concentraciones de sales en comparación con el campus central donde se ubica el invernadero, posteriormente se trasplantaron otras 7 plantas maduras que contenían brotes, estas plantas eran silvestres. La distribución de las plantas se realizó de manera homogénea en superficie del humedal a 15 cm de profundidad (Figura 14).



Figura 14. Sistemas con Phragmites australis trasplantados

El periodo de adaptación y crecimiento se realizó durante 10 semanas; durante este periodo se alimentó una mezcla de agua potable y solución nutritiva (Tabla 18) de la solución nutritiva se agregaron 70 mL diariamente ajustando el volumen de agua potable para tener en el tanque de almacenamiento aproximadamente 13.0 L. Durante el tiempo de adaptación se monitoreo diariamente la temperatura y la humedad ambiental, así como el consumo de agua como el volumen consumido en el tanque de almacenamiento y semanalmente el pH, conductividad eléctrica y temperatura del agua, crecimiento de la planta y flujo.

Tabla 18. Composición química de la solución nutritiva

Sustancia	Concentración (mg/L)	Sustancia	Concentración (mg/L)
KNO_3	656.6	NO_3^-	1279.0
H_3PO_4	363.8	SO_4^{2-}	406.3
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	1159.6	PO_4^{3-}	352.6
K_2SO_4	151.5	K^+	321.9
MgSO_4	828.3	Ca^{2+}	283.2
*Multi	10	Mg^{2+}	81.7

Pruebas con agua residual de la industria del electroplating

Con el fin de evitar daños a la planta se estableció un periodo de adaptación de 3 semanas, en las cuales se incrementó la proporción v/v del agua residual. La primera semana se aplicó una concentración del 25% (25% de agua residual, 75% de agua potable), la segunda semana una concentración del 50% y finalmente la tercera semana del 75%, este periodo se realizó del 14 de noviembre de 2019 al 06 de diciembre de 2019. Cabe destacar que a cada muestra se le ajustó el pH entre 7-7.5 con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para evitar que la planta muriera por el pH ácido que presenta el agua, se registró el promedio de peso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ utilizado para ajustar el pH. De esta solución se adicionaron 2L diariamente a cada humedal, se registró la evaporación o consumo de agua basada en el nivel de agua que se tenía antes y después de una nueva adición de agua. Durante este tiempo se monitorearon los mismos parámetros antes mencionados (pH, temperatura, CE, humedad, crecimiento de la planta y flujo), adicionalmente durante cada semana se analizó la concentración de cobre en el efluente.

La aplicación del agua residual con concentración de 100% se aplicó de 06 de diciembre al 25 de marzo del 2020, correspondiente a 16 semanas. De la misma forma que el procedimiento anterior se ajustó el pH del agua y se monitorearon los parámetros de control. Sumado a lo anterior cada 2 semana se midieron además parámetros como concentración de cobre, DQO, SST y alcalinidad. En el caso de las plantas se evaluaron visualmente los signos de toxicidad como clorosis, necrosis y malformaciones.

Cinéticas e isotermas de adsorción

Se probaron los dos sustratos (zeolita y escoria) para determinar su capacidad de adsorción frente al agua residual. Para establecer la metodología, tanto de los isotermas como de las cinéticas, se realizó una revisión bibliográfica para establecer las variables de trabajo que se muestran en la Tabla 19 y 20 y se presentan los datos reportadas para los experimentos de equilibrio y para los experimentos cinéticos de ambos materiales.

En el caso de las zeolitas se muestra un rango de concentración de material adsorbente de 0.5 a 180 g/L para concentraciones de metal de hasta 200 mg/L, el pH de las pruebas se encuentra entre 4 a 6.2 encontrándose en el rango de pH ácido. El tiempo de equilibrio es variable para cada referencia, desde horas (3 h como mínimo) hasta días (10 días como máximo), en el caso de las cinéticas el tiempo de la toma de las muestras también fue variable, una vez que se estableció el tiempo de equilibrio se decidió el tiempo de muestreo de la cinética, utilizado los intervalos del trabajo de Álvarez, García, & Querol, (2003). Para las pruebas con escoria el rango del adsorbente utilizado fue desde 0.064 g/L hasta 50 g/L para una concentración de hasta 1000 mg/L de metales, el pH también se encuentra en el rango ácido entre 4 a 6, los tiempos para el equilibrio fueron más cortos en comparación con la zeolita de máximo de 48h, los muestreos para las cinéticas se establecieron cada 30 min para las cinéticas cortas y cada hora para las cinéticas más largas.

Debido a que se trabajaron las mismas condiciones para los materiales en los PCWs, para los experimentos de adsorción se establecieron las mismas variables de control, basado en lo que se mencionó anteriormente, se eligió el rango de la concentración de los materiales que abarcara los utilizados por las referencias, así como los tiempos de muestreo. Los experimentos para las isotermas se realizaron durante 48h ya que se tomaron muestra a las 24 h y posteriormente a las 48 h observados un ligero cambio en la concentración. Para las cinéticas se tomaron muestras hasta las 24 h.

Tabla 19. Revisión bibliográfica para el establecimiento de las variables de control de las pruebas de adsorción con zeolita

Variables para las pruebas con zeolita: Isotermas						
M²⁺	[M²⁺]	Cantidad de adsorbente	pH	Tiempo de equilibrio	Observaciones	Referencia
Cu	10, 20, 40, 60, 80 y 100 mg/l	5 g/L	6	3 h	500 mL de solución, se ajusta el pH y se deja 1h en agitación 150rpm, las muestras e filtraron antes de leerla	
Cu	1, 5, 10, 15 and 30 mg/L	0.5 (5g/L)	5	1-240 min y 24h	Todas ajustan con HNO ₃ o NaOH, 100 mL de solución, filtrar muestras, no más de 1 h para el equilibrio	
Cd, Cu, Pb, Zn	15 meq/L	0.05-0.8g por 15 mL (53.3 g/L)	5.5-6	8 días		(Blanchard, Maunaye, & Martin, 1984)
Cu	1mM/L	0.2 g por 20 mL (10g/L)	4-9	7 d		(Leinonen & Lehto, 2001)
Cu	20 mg/L	0.5 g por 200 mL (2.5 g/L)	6.2	67 h		(Wang & Peng, 2010)
Cu, Cr, Pb	10 meq/L(310 mg/L)	0.05-18 g por 100 mL (0.5-180 g/L)	4	10 d	El total de la muestra no excede el 2.5% del volumen total de la solución, 27°C	(Inglezakis et al., 2002)
Cu	10-200 mg/L	10 g/L (para 20 mL)	5	6 h	22°C a 50rpm, se separaron por centrifugación (4000rpm por 10 min)	(Álvarez et al., 2003)
Variables para las pruebas con zeolita: Cinéticas						
Cantidad de adsorbente	M²⁺	[M²⁺]	Tiempo de reacción	observaciones	Referencia	
0.1 (2mg/L)	As	100 mg/L	10, 20, 40, 60, 80, 100, 120 and 150 min	50 mL		(Chutia et al., 2009)
10-20 g por 500 mL (20 g/L)	Cu, Cr, Pb	10 meq/L(310 mg/L para cobre)	150 min	pH de 4. La muestra no excede el 1.5% del volumen total de la solución 27 °C a 650rpm, se acidifico con HNO ₃		(Inglezakis et al., 2002)
10g/L	Cu	100 mg/L	0.5, 1, 2, 4 y 6 h.	pH 5		(Álvarez et al., 2003)
150 mg en 15 mL (10g/L)	Cd, Zn, NI	0.01N	5-8 días	pH 5-6		(Pavón et al., 2000)

Tabla 20. Revisión bibliográfica para el establecimiento de las variables de control de las pruebas de adsorción con escoria

Variables para las pruebas con escoria: Isotermas						
M²⁺	[M²⁺]	Cantidad de adsorbente	pH	Tiempo de equilibrio	Observaciones	Referencia
As	1, 5.5, 10 mg/L	0.064, 0.352, 0.64 g/L	5.5	24 h	Agua desionizada, concentraciones establecidas con base en la industria	(Mercado et al., 2014)
As	6 mg/L	0.5, 1.0, 3.0, 5.0, 7.0, and 9.0 g/l		130, 60, 90, 180, 240 y 360 min		(Mercado-Borrayo et al., 2018)
Ni	10, 20, 50 mg/L	2 g/L	5.5	4h, muestras , 2, 10, 60, 120, 240 min		(N. Ortiz et al., 2001)
Cu	10 ⁻⁴ -10 ⁻³ M	1g/L	4-4.2	240 min, toma de muestra cada 40 min	D _{partícula} = 0.063-0.25 mm	
As (III) y (V)	1 g/L	1, 3, 5 and 9 g/L			4g/L no hay saturación, se obtuvieron eficiencias de 99%, 200 mL de solución	
Cd, Cu, Pb, Zn	0.4-4.0 mM		6	24 h	Para mantener el pH 0.1M NaOH y 0.1M HNO ₃ .	(Xue, Hou, & Zhu, 2009)
Cu	1.57 X10 ⁻⁶ -3.31 X10 ⁻² M	50 g/L		9 h	100 mL de solución	(López et al., 1996)
Cd, Cu, Pb, Zn	0.2, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2, 2.4 and 3.2 mM	0.5 g (10g/L)	5	300 min, 600-900 min	180 rpm, 25 °C	(X. Chen et al., 2011)
Cu	0, 10, 20, 30, 100, 500 1000 mg/L			24h	250 rpm	(Mercado et al., 2014)
Variables para las pruebas con escoria: Cinéticas						
Cantidad de adsorbente	M²⁺	[M²⁺]	Tiempo de reacción	Observaciones	Referencia	
7 g/L	As	6.0 mg/L	30, 60, 90, 180, 240 y 360 min. Tiempo de equilibrio 2.5 h	100 mL, 200 rpm, se tomó 1 mL de muestra y se filtró en filtros de 45µm		

Continuación de la Tabla 20					
Cantidad de adsorbente	M ²⁺	[M ²⁺]	Tiempo de reacción	Observaciones	Referencia
1 g	Ni	10 mg/L	4 horas (1, 2, 10, 60, 120, 240)	pH 5.5-6, 95% de eficiencia, 500 mL de solución	(N. Ortiz et al., 2001)
1 g	Cu	5 X10 ⁻⁴ M	40, 80, 120, 160, 240, 280 min	1L de solución	(Dimitrova, 1996)
10g/L		10 mg/L	48 h	Se midió el pH intermitentemente, 170 rpm. se filtró la muestra en filtros de 45µ, las muestras se acidificaron con HCl antes de ser medidas. Realizados por duplicado	(Erdem & Donat, 2004)
1, 5 y 7 g/L	As (III) y (V)	1g/L	1,5,15,30,60 y 220 min	200 mL de solución, 250 rpm	(Mercado et al., 2014)
13.6 g/L	Cd, Zn, Pb, Cu	1.0 mM	24 h, toma de muestra cada hora	pH 6	(Xue et al., 2009)
5 g	Cu	2.20 X10 ⁻² M	1-12h	100 mL de solución, T° entre 20-25	(López et al., 1996)
2 g	Cd, Cu, Pb, Zn	2 mM	0.5-24 h	100 mL, la fuerza iónica se ajustó con 5 mmol/L de NaNO ₃ , 180 rpm	(X. Chen et al., 2011)
	Cu	1 g/L	1,4, 8, 12, 24 h	Muestras de 2.5 mL	(Mercado-Borrayo et al., 2018)

Con las variables establecidas las experimentos de equilibrio y las cinéticas se realizaron en un sistema en batch como se muestra en la Figura 15 utilizando una incubadora Thermo Scientific MaxQ 4450 se mantuvo la temperatura a 25.7°C que fue el promedio de la temperatura ambiental del invernadero durante el periodo de trabajo y una velocidad de agitación de 150 rpm para favorecer los el contacto entre el sólido y la solución.



Figura 15. Sistemas en batch para las pruebas de equilibrio y cinéticas

Para las isotermas de adsorción, al trabajar con el agua residual real y tener una concentración fija se realizó una variación en la masa del adsorbente (para ambos materiales) en un rango de 5.0, 10, 25, 50 y 100 g/L, la masa correspondiente se añadió a vasos de precipitado con 70 mL de agua residual previamente ajustado el pH a 7.0-7.5 (pH con el cual se trabajó en los PCWs), los vasos se mantuvieron cerrados para evitar el contacto con la atmósfera, el tiempo de equilibrio se estableció de 48 h, durante este tiempo se monitoreó el cambio de pH cada 2 h, realizando el ajuste correspondiente para mantenerlo en 7.0-7.5 con soluciones de 0.1M NaOH y 0.1M HCl, según sea el caso.

En el caso de las cinéticas de adsorción, se trabajó de manera similar a las pruebas para las isotermas. En un sistema en batch se colocaron 10 g/L de cada material en vasos de precipitado con 150 mL de agua residual con un pH de 7.0-7.5. El proceso se llevó a cabo en la incubadora por 24 horas, durante las cuales se tomó una muestra en tiempos de 0.5, 1, 2, 4, 6, 12 y 24 h, para cada tiempo se analizó la concentración de cobre, nuevamente cada 2h se monitoreo el pH de la solución. Ambos experimentos (isotermas y cinéticas) se realizaron por duplicado.

Modelos cinéticos y de adsorción

Isotermas de adsorción

Los datos obtenidos en los experimentos de equilibrio se ajustaron a modelos como los de Langmuir y Freundlich, siendo estos modelos los mayormente aplicados para materiales adsorbentes especialmente zeolitas, además de probó un tercer modelo, el modelo de Redlich-Peterson, este modelo se aplica cuando los ajustes para los modelos de Langmuir y Freundlich son similares (Tran, You, & Hosseini-Bandegharai, 2017).

Modelo de Langmuir

Este modelo se desarrolla usando las siguientes suposiciones: 1) un número fijo de sitios accesibles y disponibles en la superficie del adsorbente y todos los sitios activos tiene la misma energía; 2) la adsorción es irreversible; 3) una vez que un adsorbato ocupa un sitio, no puede producirse más adsorción en ese sitio; y 4) no hay interacción entre las especies de adsorbato. La forma no lineal para el modelo de Langmuir se describe con la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{Q_{\max}^0 K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Donde Q_{\max}^0 (mg/g) es la capacidad máxima de adsorción de monocapa saturada de un adsorbente, C_e (mg/L) es la concentración de adsorbato en el equilibrio, q_e (mg/g) es la cantidad de adsorbato tomada en el equilibrio y K_L (L/mg) es una constante relacionada con la afinidad entre un adsorbente y un adsorbato. Para un buen adsorbente, generalmente es deseable una alta capacidad teórica de adsorción Q_{\max}^0 y una pendiente de isoterma inicial pronunciada (es decir, K_L alto).

Modelo de Freundlich

La ecuación de Freundlich es una de las primeras ecuaciones empíricas utilizadas para describir datos de equilibrio y características de adsorción para una superficie heterogénea. A diferencia de la ecuación de Langmuir, la isoterma de Freundlich no puede describir ni el rango de linealidad (aritmética) a concentraciones muy bajas ni el efecto de saturación a concentraciones muy altas. Por lo tanto, la isoterma de Freundlich no describe el comportamiento de saturación de un adsorbente. La forma no lineal de la ecuación de Freundlich se expresa por la siguiente ecuación:

$$q_e = K_F C_e^n$$

Donde q_e (mg/g) es la cantidad de adsorbato tomada en el equilibrio, C_e (mg/L) es la concentración de adsorbato en el equilibrio, K_F (mg/g)/(mg/L)ⁿ es la constante de Freundlich y n (adimensional) es el parámetro de intensidad de Freundlich, el cual indica la magnitud de la fuerza impulsora de adsorción o la heterogeneidad de la superficie.

Modelo Redlich-Peterson

La isoterma de Redlich-Peterson es una combinación de las isotermas de Langmuir y Freundlich. El numerador es la forma de la isoterma de Langmuir y tiene el beneficio de aprovechar la región de Henry en dilución infinita. Este modelo de isoterma es una isoterma empírica que incorpora tres parámetros. Combina elementos de ambos mecanismos (Langmuir y Freundlich), entonces el mecanismo de adsorción es una combinación y no sigue la adsorción ideal de monocapa, este modelo se utiliza cuando la comparación estadística

entre Freundlich y Langmuir es indecisa (Schouwenaars & Montoya-Bautista, 2017) . El modelo se describe bajo la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{AC_e}{1+BC_e^\beta}$$

Donde A es la constante de la isoterma de Redlich-Peterson (L/g), B es una constante (L/mg), β es un exponente que varía de 0 a 1, q_e (mg/g) es la cantidad de adsorbato tomada en el equilibrio, C_e (mg/L) es la concentración de adsorbato en el equilibrio. Este modelo de isoterma tiene una dependencia lineal de la concentración en el numerador y una función exponencial en el denominador que en conjunto representa el equilibrio de adsorción en un amplio rango de concentración de adsorbato que es aplicable en sistemas homogéneos o heterogéneos debido a su versatilidad.

Modelos cinéticos

Los datos de cinética de adsorción en los períodos de tiempo de contacto inicial juegan un papel importante en la realización de modelos precisos y en la obtención de conclusiones válidas. Dependiendo de la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato la tasa inicial de adsorción puede ser muy rápida. A medida que pasa el tiempo, la cantidad de adsorción de adsorbato por masa de adsorbente en cualquier momento t (q_t) se aproxima a la de equilibrio (q_e) y, por lo tanto, el trazado de los datos cinéticos está obligado a producir una línea recta independiente del orden cinético real seguido por el sistema. En otras palabras, los datos de equilibrio no describen la forma en que el sistema alcanza el equilibrio (Tran et al., 2017).

Para el caso de los datos cinéticos se realizaron ajustes para modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden. El prefijo pseudo se refiere al hecho de que la ecuación diferencial gobernante de los modelos se refiere a la capacidad de adsorción disponible en lugar del reactivo en solución. Sin embargo, su forma matemática es equivalente a los modelos cinéticos originales de primer y segundo orden obtenidos directamente de una ecuación de velocidad para reacciones en fase líquida (Schouwenaars & Montoya-Bautista, 2017). Estos modelos son los generalmente utilizados en trabajos de adsorción.

Modelo de pseudo-primer orden (PPO)

$$q = q_e (1 - e^{-k_1 t})$$

Donde q_e y q son la cantidad de soluto adsorbido (mg/g) en el equilibrio, t es el tiempo respectivo (min) y k_1 es la constante de pseudo-primer orden de la tasa de adsorción (min^{-1}).

Modelo de pseudo-segundo orden (PSO)

$$q = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$$

Donde k_2 es la constante de pseudo-segundo orden de la tasa de adsorción ($\text{mg/g} \cdot \text{min}$), q_e y q son la cantidad de soluto adsorbido (mg/g) en el equilibrio y t es el tiempo respectivo (min).

CAPÍTULO IV. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DEL TRATAMIENTO CONVENCIONAL

Caracterización del agua

De acuerdo con la caracterización realizada a diferentes lotes de agua residual se obtuvieron las características que se muestran en la Tabla 21, se puede observar en los resultados la alta variabilidad de los parámetros fisicoquímicos de este tipo de agua. La composición del agua residual del lavado de piezas del electroplating es compleja y puede contener tanto constituyentes orgánicos como inorgánicos, de acuerdo con Galván (2016), este hecho podría afectar la eficiencia de los tratamientos, sobre todo de los humedales ya que son sensibles a las fluctuaciones de las concentraciones de contaminantes.

Tabla 21. Valores de los parámetros analizados obtenidos para cada lote.

	SST (mg/L)	SAAM (mg/L)	Acidez (mgCaCO ₃ / L)	Cobre (mg/L)	DQO (mg/L)	pH	CE (mS/cm)
1	8398.5	15.03	4015.65	201.5	5025	1.8	19.32
2	2423	17.56	7324.7	167.5	2300	1.64	25.3
3	6338	7.26	6506.5	246.75	3175	1.54	25.2
4	4249	9.42	2713.15	271	2875	2.03	15.51
5	675	19.95	10927	103.5	1125	1.38	34.9
6	544	16.74	2179.92	129.75	1975	2.06	12.36
7	837	28.41	9855.2	85.25	1025	1.38	35.8
8	618	6.3	5449.8	123.5	1100	1.63	24.8
9	1502	5.16	3513.4	135	1975	1.89	19.42
Promedio	2842.72	13.98	5831.7	162.64	2286.11	1.71	23.62
Max	8398.5	28.41	10927	271	5025	2.06	35.8
Min	544	5.16	2179.92	85.25	1025	1.38	12.36

Referente a los iones analizados en el ICP-MS se midieron cuatro lotes aleatorios de los nueve lotes seleccionados, encontrándose en mayor proporción el cobre, potasio, calcio, aluminio y hierro (Tabla 22). De acuerdo a los valores obtenidos el agua residual no cumple con la normatividad mexicana para la descarga al alcantarillado (NOM-002-SEMARNAT-1996) y la Norma Técnica Ecológica del estado de San Luis Potosí (NTE-SLP-AR-001/05), en la Tabla 23 se muestran los valores promedio de los parámetros fisicoquímicos de las normas

y los obtenidos en la caracterización. Por lo tanto, se busca que con los tratamientos realizados se alcancen como valores mínimos de eficiencia lo establecidos en la legislación. En las muestras de agua se observaron sólidos sedimentados en forma de lodo, se tomó una muestra compuesta de los lotes analizados para determinar la concentración de cobre presente en el residuo por medio de adsorción atómica, obteniéndose una concentración de 91.0 mg/L.

Tabla 22. Principales compuestos detectados por medio de ICP-MS en el agua residual sin tratamiento

Analito	Unidades	M1	M2	M3	M4	Promedio
Al	mg/L	34.06	31.54	18.88	25.89	27.59
Ca		54.37	58.42	52.31	55.07	55.04
Cu		159.03	106.21	98.76	102.31	116.58
Fe		25.78	16.3	16.57	16	18.66
K		90.64	50.35	103.14	68.8	78.23
Mg		10.14	9.19	6.94	7.6	8.47
Zn		2.06	1.49	1.49	1.13	1.54
Na	%	0.65	0.57	0.52	0.52	0.57
S		0.46	0.37	0.38	0.35	0.39

Tabla 23. Valores promedio de los parámetros fisicoquímicos de la normatividad mexicana aplicable para el agua residual de la industria del electroplating

Parámetro	NOM-002	NOM-001	NTE	AR
Cu ²⁺ (mg/L)	10	6	10	162.6
SST (mg/L)		200	150	2842.7
DQO (mg/L)			300	2286.1
pH	5.5		5.5	1.73
CE (mS/cm)			3	23.6
SAAM (mg/L)			0.5	13.98

NTE: norma Técnica Ecológica, AR: Agua Residual

Comparando las características del agua de residual utilizada en este trabajo con otras referencias se muestra que ninguna agua residual contiene las mismas sustancias, ya que si bien, son utilizadas en la misma etapa del proceso, la composición puede variar ya sea por los reactivos utilizados o incluso por la forma en que el operario realiza la actividad, en este caso el lavado de piezas. Ghorpade & Ahammed (2018) muestra la caracterización del agua residual de una industria del electroplating ubicada en Vadodara, India, los parámetros son

superiores a los del agua residual tratada en este trabajo, con un pH de 0.66, CE de 312.6mS/cm, sólidos totales 69.7 g/L, DQO 4000 mg/L y cobre de 1,499.4 mg/L. Qin et al., (2018) muestran la composición de un agua residual proveniente de un parque industrial dedicado al electroplating en Ningbo, China, la cual presenta concentraciones de cobre de 152.5 mg/L, pH de 1.2 y una DQO de 537 mg/L. Este hecho podría representar una limitante para aplicar los tratamientos aquí probados en agua residual de otro origen, sin embargo, puede representar un antecedente importante e incluso dar pie al uso de nuevos tratamientos como en el caso de los humedales.

TRATAMIENTO CONVENCIONAL: Precipitación química

Se realizó la determinación de las especies químicas de cobre presentes en el agua residual considerando los valores resultantes de la caracterización, esta determinación se realizó a través del software Visual MINTEQ®, el valor inicial de pH se estableció como 1.71 (valor mínimo de pH que presentó el agua residual), luego se incrementó en una unidad para observar la variación de las especies respecto a este parámetro, en la Tabla 24 se muestran las especies de cobre presentes en mayor porcentaje y las fases sólidas que se forman por el incremento del pH, en el rango de 1.71-6-71, la especie que domina son los sulfatos de cobre y el ion Cu^{2+} , se encuentran presentes otras especies como los nitratos de cobre y los fosfatos de cobre, a partir de pH 5.71 se comienzan a generar las especies de hidróxido de cobre en bajas proporciones, el software muestra la formación de una fase sólida $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_{2(s)}$ a partir del pH de 6.71. A partir de este pH (7.71-12.71) se presenta la formación de dos fases sólidas: $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_{2(s)}$ y $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$, de acuerdo con el producto de solubilidad del $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ ($K_{sp} = 4.80 \times 10^{-20}$) a partir de un pH de 7.36 ocurrirá la formación del sólido. A pH de 12.71 se forman nuevamente especies de hidróxido y la concentración de la fase sólida disminuye, lo que coincide con el carácter anfótero de los metales.

Tabla 24. Cambio de la distribución de especies de cobre presentes en el agua residual respecto al pH

pH	Especie	% [Cu]	pH	Especie	% [Cu]	pH	Especie	% [Cu]
1.71	Cu ²⁺	29.18	7.71	Cu ²⁺	16.54	10.71	Cu(OH) _{2(s)}	1.83X10 ^{-3*}
	CuSO _{4(ac)}	68.55		CuOH ⁺	10.69	11.71	Cu(OH) ₄ ⁻²	10.20
	CuHSO ₄ ⁺	1.88		Cu(OH) _{2(ac)}	0.677		Cu(OH) ₃ ⁻	86.72
	CuNO ₃ ⁺	0.397		Cu ₂ (OH) ₂ ⁺²	2.097		Cu(OH) _{2(ac)}	3.075
2.71	Cu ²⁺	20.97		Cu ₃ (OH) ₄ ⁺²	0.307	12.71	Cu(OH) _{2(s)}	1.83X10 ^{-3*}
	CuSO _{4(ac)}	78.52		CuSO _{4(ac)}	67.91		Cu(OH) ₄ ⁻²	53.74
	CuHSO ₄ ⁺	0.221		CuNO ₃ ⁺	0.227		Cu(OH) ₃ ⁻	49.10
	CuNO ₃ ⁺	0.286		CuHPO _{4(ac)}	1.547		Cu(OH) _{2(ac)}	0.163
3.71	Cu ²⁺	19.89		Cu ₃ (PO ₄) _{2(s)}	4.62X10 ^{-4*}		Cu(OH) _{2(s)}	1.77X10 ^{-3*}
	CuSO _{4(ac)}	79.79		Cu(OH) _{2(s)}	4.34X10 ^{-4*}			
	CuHSO ₄ ⁺	0.023		Cu ²⁺	5.915			
	CuNO ₃ ⁺	0.273		CuOH ⁺	38.23			
	CuHPO _{4(ac)}	0.016	Cu(OH) ₃ ⁻	0.683				
4.71	Cu ²⁺	19.75	8.71	Cu(OH) _{2(ac)}	24.22			
	CuOH ⁺	0.013		Cu ₂ (OH) ₂ ⁺²	0.75			
	CuSO _{4(ac)}	79.81		Cu ₃ (OH) ₄ ⁺²	0.11			
	CuNO ₃ ⁺	0.271		CuSO _{4(ac)}	24.30			
	CuHPO _{4(ac)}	0.157		CuNO ₃ ⁺	0.081			
5.71	Cu ²⁺	19.60		CuHPO _{4(ac)}	5.724			
	CuOH ⁺	0.127		Cu(OH) _{2(s)}	1.83X10 ^{-3*}			
	Cu ₂ (OH) ₂ ⁺²	0.016		Cu ²⁺	0.168			
	CuSO _{4(ac)}	79.62		CuOH ⁺	10.85			
	CuNO ₃ ⁺	0.269		Cu(OH) ₄ ⁻²	0.023			
	CuHPO _{4(ac)}	0.368		Cu(OH) ₃ ⁻	19.37			
	Cu ₃ (PO ₄) _{2(s)}	3.36X10 ^{-4*}		Cu(OH) _{2(ac)}	68.73			
6.71	Cu ²⁺	19.18	9.71	Cu ₂ (OH) ₂ ⁺²	0.021			
	CuOH ⁺	1.24		CuSO _{4(ac)}	0.69			
	Cu ₂ (OH) ₂ ⁺²	0.595		CuHPO _{4(ac)}	0.143			
	Cu ₃ (OH) ₄ ⁺²	0.021		Cu(OH) _{2(s)}	1.83X10 ^{-3*}			
	CuSO _{4(ac)}	78.84		CuOH ⁺	0.408			
	CuNO ₃ ⁺	0.264		Cu(OH) ₄ ⁻²	0.858			
	CuHPO _{4(ac)}	0.148		Cu(OH) ₃ ⁻	72.88			
	Cu ₃ (PO ₄) _{2(s)}	5.02X10 ^{-4*}		Cu(OH) _{2(ac)}	25.85			
7.71	Cu ²⁺	16.54		10.71	Cu ²⁺	16.54		
	CuOH ⁺	10.69			CuOH ⁺	10.69		
	Cu(OH) _{2(ac)}	0.677			Cu(OH) ₄ ⁻²	10.20		
	Cu ₂ (OH) ₂ ⁺²	2.097			Cu(OH) ₃ ⁻	86.72		
	Cu ₃ (OH) ₄ ⁺²	0.307	Cu(OH) _{2(ac)}		3.075			
	CuSO _{4(ac)}	67.91	Cu(OH) _{2(s)}		1.83X10 ^{-3*}			
	CuNO ₃ ⁺	0.227	Cu(OH) ₄ ⁻²		53.74			
	CuHPO _{4(ac)}	1.547	Cu(OH) ₃ ⁻		49.10			
Cu ₃ (PO ₄) _{2(s)}	4.62X10 ^{-4*}	Cu(OH) _{2(ac)}	0.163					
Cu(OH) _{2(s)}	4.34X10 ^{-4*}	Cu(OH) _{2(s)}	1.77X10 ^{-3*}					

*concentración molar de la fase sólida

Comparando los cambios en la concentración del cobre antes y después de las reacciones se puede observar (Figura 16) que para la mayoría de los álcalis utilizados y su combinación se obtiene una disminución en la concentración de cobre, por lo que el tratamiento con precipitación química resulta factible para la disminución del cobre en solución. De acuerdo a la Tabla 24, la formación de la fase sólida comienza a pH de 7.71, conforme a los experimentos realizados en las pruebas de jarras se observó la generación de flóculos en la solución a pH cercano a 7, de hecho se observa un cambio de color en la solución a verdoso, este color es característico de especies como los hidroxisulfatos cúpricos, hidroxicarbonatos, hidroxicloruros o el hidróxido cúprico fresco.

En el caso de las pruebas con Na_2CO_3 se observó un color verde-azulado característico de la presencia de malaquita (Figura 17) (Schock & Lytle, 2014) (Cuppett et al., 2006). Asimismo Chen et al., (2018) mencionan que en el caso de la precipitación con cal, los principales compuestos cristalinos en los precipitados son la tenorita (CuO), que se forma a partir de la deshidratación espontánea del $\text{Cu}(\text{OH})_2$, y yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). En el caso de la precipitación con Na_2CO_3 , se identificaron la posnjakita ($\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y tenorita.

A pesar de que a pH cercanos a la neutralidad se observa la formación de los sólidos, es hasta el rango de pH entre 9.0-11 donde se obtiene las mayores eficiencias, tal como se observa en la Figura 16. Se puede observar en la gráfica el mismo comportamiento anfotérico del cobre que en la tabla de especiación, donde disminuye la concentración de las fases sólidas para pasar a especies solubles conforme se incrementa el pH, que de acuerdo a la especiación corresponde al $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ mayormente.

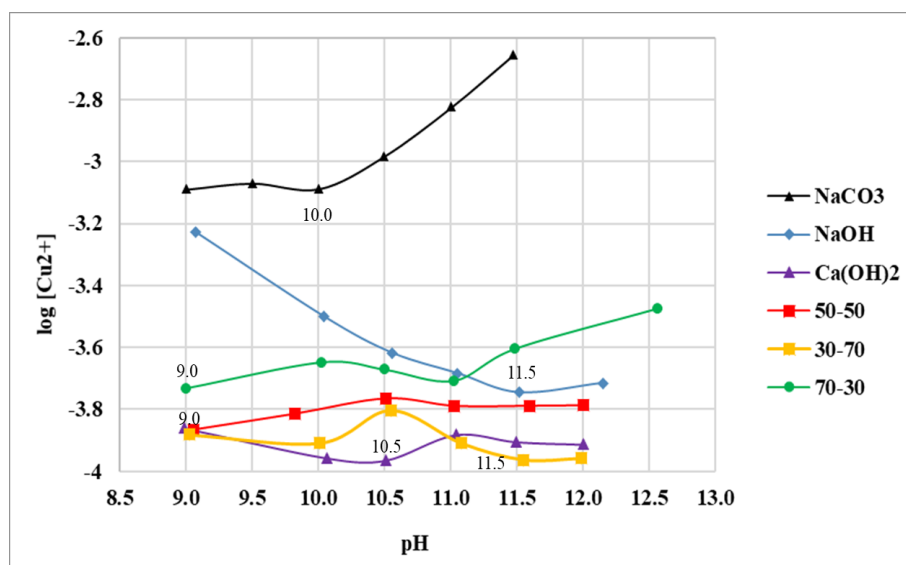


Figura 16 . Cambio de la concentración de cobre respecto al pH para diferentes reactivos

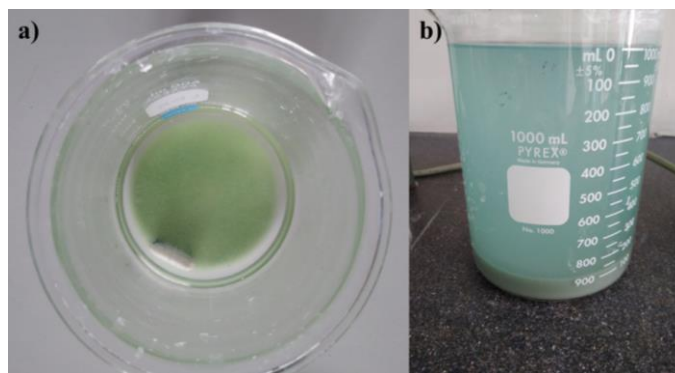


Figura 17. Formación de la fase sólida a pH de 7.5 utilizando a) $\text{Ca}(\text{OH})_2$, b) Na_2CO_3

En Figura 16 se muestra la tendencia en la remoción del cobre respecto al pH, indicando los valores para los que se obtuvieron las concentraciones más bajas, se observó que en las pruebas donde se utilizó $\text{Ca}(\text{OH})_2$ las concentraciones son más bajas respecto al NaOH y en Na_2CO_3 siendo este último el reactivo con menores eficiencias. Para el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se obtuvieron porcentajes de remoción superiores al 90% desde el pH de 9, siendo a pH de 10.5 la mayor eficiencia con un 94.9%, para el reactivo NaOH se obtuvo un 91.5% a pH de 11.5, Na_2CO_3 con un 61.4% a pH de 10.5, la proporción 50-50 alcanzó un 93.6% a pH de 9, para 30-70 se tiene 94.9% a pH 11.5, no obstante, desde pH 9 se tuvo una remoción de 93.8%, finalmente para la proporción 70-30 se tienen 91.3% a pH 9. Se puede observar que para los experimentos que contienen hidróxidos de calcio la diferencia en los porcentajes de remoción del rango de pH probado (9-12) no existen diferencias significativas.

Los valores obtenidos en la eficiencia de remoción son inferiores a los obtenidos en el trabajo de Mirbagher & Hossein (2004), los cuales obtiene una remoción de 99% a pH 12.0 utilizando $\text{Ca}(\text{OH})_2$, aplicando NaOH como álcali se obtuvo un 95% de eficiencia a pH de 12.2, se menciona que si bien los porcentajes de remoción son altos para ambos álcalis, en el caso del NaOH se puede observar la presencia de partículas en el sobrenadante que corresponden a pequeños compuestos de cobre, lo que reduce la eficiencia respecto al $\text{Ca}(\text{OH})_2$. En el caso del Na_2CO_3 se menciona que solo fue posible incrementar el pH hasta 10.3, una adición extra de reactivo no tuvo efecto en este parámetro. En este caso fue posible incrementar el pH hasta 11.5, no obstante, se observó un gasto de álcali superior en comparación con al resto de los reactivos, además como se observa en la Figura 16 a este valor de pH el porcentaje de remoción de cobre fue menor. Schock & Lytle (2014) menciona

que a un pH por encima de 9.5 aproximadamente, se predice un aumento en la solubilidad, causado por complejos de carbonato e hidróxido que aumenta la solubilidad del $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$.

Además de lo anterior, el Na_2CO_3 puede ser químicamente estable para neutralizar las sales para precipitar metales pesados en una cantidad estequiométrica para una reacción completa. Por lo tanto, se debe introducir un proceso previo de activación para la aplicación del Na_2CO_3 en la precipitación de iones metálicos. Li, Zhiwu, & Qu, (2017) proponen la siguiente reacción para la precipitación del ion cobre utilizando carbonatos, se sabe que el agua residual tratada contiene la presencia de una alta cantidad de sulfato y calcio, en la ecuación se muestra la liberación de CO_2 , el cual fue posible observar por la formación de efervescencia en las pruebas de jarras (Figura 18).

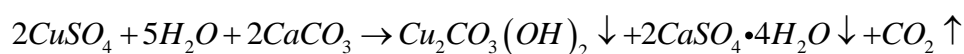


Figura 18. Generación de dióxido de carbono en las pruebas con Na_2CO_3

Si bien se puede considerar que para la mayoría de los reactivos se obtuvieron porcentajes de remoción considerables, los valores en la concentración de cobre al final del tratamiento no son los requeridos por la normatividad (Tabla 25). De acuerdo a las concentraciones finales, solo el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y la proporción 50-50 alcanzan concentraciones menores a 10 mg/L (límite máximo permisible), en el caso de la prueba 30-70 para valores de pH de 9 y 10 se cumple con el límite. Varios autores (Pang, Teng, Teng, & Omar, 2009) reportan que en un rango

de pH de 8.1-11.1 se obtienen remociones de cobre superior al 99% alcanzando límites de hasta concentraciones menores a 0.2 mg/L, sin embargo, la mayoría de estos trabajos son pruebas con agua sintética, donde solo se tiene el metal en solución, caso contrario al agua residual industrial que contiene concentraciones variadas de otros compuestos que pueden inhibir el proceso.

Newkirk et al (1981) señalan que los intentos de cuantificar las solubilidades mínimas en condiciones ideales difieren considerablemente con lo que se observa en la práctica real debido a la influencia de agentes complejantes (y otros contaminantes que pueden estar presentes), la temperatura y la fuerza iónica. Además, Bowers et al. (1981) señalan que en sistemas heterogéneos, puede estar ocurriendo co-precipitación y complejación de más de una especie (Peters & Shem, 1993).

Respecto a parámetros como la conductividad eléctrica, se puede observar que para las pruebas con Ca(OH)_2 se presentan los valores menores, que a pesar de no cumplir con el valor normativo son cerca de la mitad de los valores obtenidos con el resto de los reactivos, los cuales mantienen el valor inicial o lo incrementan, esto puede deberse principalmente a la presencia del ion Na^+ en la composición de los reactivos. La presencia de iones inertes en la solución conduce a un aumento en la solubilidad de las especies sólidas, ya que contribuye con el incremento de la fuerza iónica y por consiguiente a una disminución de los coeficientes de actividad (que es la medida en que un compuesto está reaccionando) (Schock & Lytle, 2014). Asimismo, los metales que entran al proceso de tratamiento puede entrar en formas acuosas estables y dificultar la formación de sólidos.

Tabla 25. Concentración de cobre y conductividad eléctrica después del tratamiento con los diferentes reactivos

Reactivo	Ca(OH) ₂		NaOH		Na ₂ CO ₃	
pH	Cu ²⁺ (mg/L)	CE (mS/cm)	Cu ²⁺ (mg/L)	CE (mS/cm)	Cu ²⁺ (mg/L)	CE (mS/cm)
9	8.8	12.9	37.8	23.2	51.8	24.4
10	7	13.1	20.1	20	54.1	26.8
10.5	6.9	13.1	15.3	18.2	51.9	30.2
11	8.3	13.4	13.2	17.1	66.1	43.7
11.5	7.9	15.1	11.4	17	95.2	77.4
12	7.8	17.1	12.3	23.8	140.5	101.9
Reactivo	50-50		30-70		70-30	
pH	Cu ²⁺ (mg/L)	CE (mS/cm)	Cu ²⁺ (mg/L)	CE (mS/cm)	Cu ²⁺ (mg/L)	CE (mS/cm)
9	8.7	21.3	8.3	18.8	11.8	21.9
10	9.8	22.6	7.8	19.4	14.3	24.3
10.5	10.9	22.9	10	20.1	13.5	30.2
11	10.3	23	7.8	21.5	12.4	33.9
11.5	10.3	25	6.9	22.3	15.8	46
12	10.4	25.5	7	24.7	21.3	52

Referente al cumplimiento de la normatividad para parámetros como cobre y sólidos suspendidos totales las pruebas que entran en los límites son el tratamiento a pH 10 de Ca(OH)₂, la proporción 50-50 con pH de 9 y la proporción 30-70 a pH de 11.5 (salvo para el pH), no obstante superan los límites establecidos para DQO, SAAM y la conductividad eléctrica, siendo este último uno de los parámetros más complejos de controlar, J. Patterson, Boice, & Marani, (1991) reportan también un incremento en la conductividad eléctrica y los sólidos totales disueltos, en la Tabla 26 se muestran las concentraciones finales de los tratamientos con mayores eficiencias.

Si bien los carbonatos por sí solos no fueron eficiente en la remoción del metal Peters & Shem, (1993) menciona que al mezclar carbonato de sodio o bicarbonato de sodio y cal (hidróxido de calcio) es posible precipitar los metales como hidróxidos mientras se usan los carbonatos para estabilizar el pH, este hecho se refleja en los tratamientos combinados donde las proporciones 50-50 y 30-70 presentan buenas eficiencias de remoción alcanzado los límites permisibles, no obstante solo la proporción 50-50 presenta un pH de trabajo más bajo, la cual se consideraba como otra ventaja de los sistema tratados con carbonato, Patterson et al. (1977) observaron concentraciones de cadmio residual comparables a aproximadamente

2 unidades de pH más bajas para el tratamiento con carbonato frente al tratamiento con hidróxido.

Los resultados obtenidos para esas pruebas fueron analizados por una prueba T en Excel (Prueba t para medias de dos muestras emparejadas) para observar si existían diferencias significativas en la eficiencia de remoción de cobre y los reactivos utilizados; comparando $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con la proporción 50-50 se obtuvo un p-valor < 0.05 por lo que las diferencias son significativas, respecto a 30-70 se obtuvo un p-valor > 0.05 por lo que la diferencia en las eficiencias no es significativa. Comparando 50-50 y 30-70 el p-valor < 0.05 por lo que existen diferencias significativas.

Tabla 26. Resultados de las pruebas con mejores eficiencias para cada reactivo utilizado

Prueba	pH	DQO	%R	$[\text{Cu}^{2+}]$	%R	SST	%R	SAAM	%R	Alc	Acidez	CE (mS/cm)
ST	1.62	1112.2		134.4		1585.3		23.1			17612.8	28.7
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	10-10.5	407.7	63.3	6.9	94.9	67.0	95.8	13.9	39.7	352.7		
NaOH	11.5	662.5	40.4	11.4	91.5	68.3	95.7	20.3	12.0	9374.9		
Na_2CO_3	9-10	603.2	45.8	51.9	61.4	592.7	62.6	19.3	16.3	1066.2		
50-50	9	399.3	64.1	8.7	93.5	74.0	95.3	8.2	64.3	1763.5		
30-70	11.5	378.0	66.0	6.9	94.9	39.0	97.5	7.1	69.4	1094.8		
70-30	9	454.3	59.1	11.8	91.2	110.0	93.1	10.4	54.8	8500.0		

ST: sin tratamiento, Alc: Alcalinidad, %R: porcentaje de remoción, las unidades de los parámetros están dados en mg/L

Respecto a la cantidad de reactivo utilizada para el tratamiento de agua, se midió la masa utilizada para alcanzar el pH requerido con el cual se obtuvo la mejor eficiencia en la remoción de cobre, en el caso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ el promedio fue de 7.75 g/L, para la proporción 50-50 se utilizaron 21.0 g/L y finalmente para la prueba con 30-70 se obtuvo una masa de 15.6 g/L, Barbooti, Altameemi, Najah, & Al-shuwaiki, (2011) reportan para una eficiente remoción de cobre utilizando de 3.0 a 4.0 g/L de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Mirbagher & Hossein, (2004) presentan un consumo de 0.1 g/L para alcanzar un pH de 10 y hasta 1.8 g/L para tener un pH de 10 y una remoción de 99.2%, sin embargo para una concentración de cobre de 20,021 mg/L para alcanzar un pH de 12.5 son necesarios 3.2 g/L.

Otro aspecto importante para considerar en la elección del álcali para la precipitación química es la generación de lodo, este hecho es una de las principales desventajas que se la atribuyen a este tratamiento. Una buena formación de sólidos representa un menor tiempo de

sedimentación y facilidad en la deshidratación del lodo, asimismo permite la eliminación de partículas suspendidas por arrastre de flóculos de tamaño mayor, de hecho, la mayor eficiencia en la remoción del metal usando $\text{Ca}(\text{OH})_2$ respecto al NaOH , donde si bien los dos son hidróxidos y se supondría una estequiometría similar para la sobresaturar la solución, la generación de partículas de mayor tamaño por parte del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ permite la generación de flocs que arrastran las partículas y a su vez forman parte del conglomerado, esto concuerda con los hallazgos de varios investigadores de que las partículas son importantes para catalizar la eliminación de metales (Mirbagherp, 2004).

Barbooti et al., (2011) menciona que a mayor cantidad de precipitante incrementa la cantidad de lodo, se supondría entonces que para incrementar el pH de la solución se requiere mayor cantidad de precipitante y por lo tanto se genera mayor cantidad de lodo, en este caso, el lodo generado para cada pH se vio incrementado en promedio 11.7 mL entre cada pH para $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 13.3 mL para Na_2CO_3 , 2.0 mL para NaOH , 15.0 mL en la proporción 70-30, 10.0 mL en 50-50 y 1.67 mL para 30-70. El volumen final para las pruebas con mejores eficiencias de cada reactivo se muestra en la Figura 19, J. W. Patterson et al., (1987), reportan para un agua sintética de CuSO_4 (100 mg/L) tratada con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ una generación de lodo de entre 8.0-25 mL/L en este caso el valor se ve incrementado hasta 96.0 mL/L, este mismo autor reporta para el Na_2CO_3 una generación de 15-27 mL/L, en este caso superan los 60 mL/L.

Sumado a lo anterior se observan los gramos de lodo seco obtenidos por cada litro de agua tratada. Como se esperaba se obtuvo la menor cantidad de lodo (tanto húmedo como seco) utilizando Na_2CO_3 , sin embargo, como se mencionó anteriormente, con este álcali se obtuvieron las menores eficiencias de remoción sin cumplir con los límites de la norma. Para las pruebas donde se utilizaron proporciones de Na_2CO_3 - $\text{Ca}(\text{OH})_2$, el volumen de lodo es similar en todas las pruebas, no obstante, en la prueba 30-70 el peso seco es el mayor, lo que puede representar un costo extra de disposición.

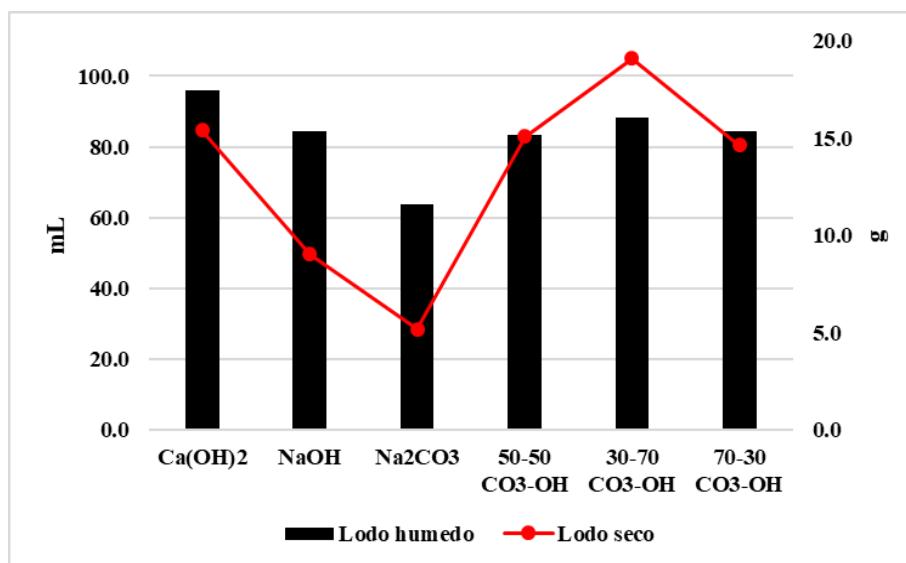


Figura 19. Volumen y peso seco de lodo obtenido para las pruebas con diferentes álcalis.

Las referencias reportan que los precipitados de carbonato metálico son más densos que los precipitados de hidróxido, lo que provoca una mejor separación de los sólidos, no obstante, en ese caso se obtuvo el lodo menos denso (Tabla 27), se observó una consistencia menos gelatinosa que el lodo de NaOH, no así para el lodo proveniente del tratamiento con Ca(OH)₂ como se puede observar en la Figura 20. Apaza (2015), reporta que los compuestos a base de calcio muestran mejores propiedades de sedimentación y velocidad sobre compuestos como el NaOH, no obstante el volumen obtenido fue el doble para el NaOH, en este caso la diferencia fue de 11.7mL/L y en peso seco de 6.4g por cada litro de agua tratada.

Tabla 27. Densidad de lodo obtenida después del tratamiento para diferentes álcalis

Prueba	Lodo húmedo (mL)	Lodo seco (g)	ρ (g/L).
Ca(OH) ₂	96	15.4	160.4
NaOH	84.3	9	106.8
Na ₂ CO ₃	63.7	5.2	81.6
50-50 CO ₃ -OH	83.3	15.1	181.3
30-70 CO ₃ -OH	88.3	19.1	216.3
70-30 CO ₃ -OH	84.3	14.6	173.2

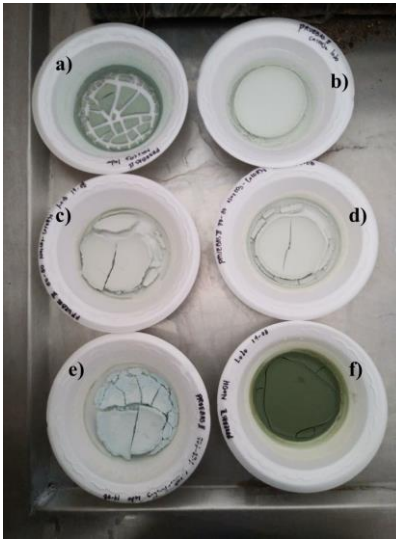


Figura 20. Lodo seco obtenido en las pruebas de jarras para diferentes álcalis. a) Na_2CO_3 , b) $\text{Ca}(\text{OH})_2$, c) 50-50 $\text{CO}_3\text{-OH}$, d) 70-30 $\text{CO}_3\text{-OH}$, e) 30-70 $\text{CO}_3\text{-OH}$, f) NaOH .

CAPÍTULO V. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE LOS HUMEDALES COMO TRATAMIENTO NO CONVENCIONAL

Periodo de adaptación

Durante el periodo de adaptación se realizó un monitoreo de las condiciones climáticas del invernadero donde establecieron los prototipos de humedales construidos. Así mismo, se observó el desarrollo de la planta y las condiciones del agua de alimentación la cual contenía una solución nutritiva (Tabla 18). El periodo de adaptación se inició el 29 de agosto de 2019 teniendo una duración de 10 semanas, donde la temperatura máxima que se registró fue de 30.9°C y una mínima de 16.6°C.

Los PCWs se mantuvieron la mayor parte del periodo en un pH cercano a la neutralidad, en el caso de la conductividad eléctrica (CE) esta fue incrementando conforme al tiempo debido a la adición de la solución nutritiva. Al final del periodo de adaptación los PCW-E aumentaron considerablemente este valor de 2.11 a 8.43 mS/cm; los PCW-Z pasaron de 1.08 a 4.91 mS/cm. La diferencia en el incremento de la CE puede estar relacionado con la naturaleza misma del material o con el número de plantas desarrolladas en cada humedal, ya que en el caso de los PCW-Z el número de plantas desarrolladas fue superior respecto a los PCW-E por lo que el consumo de los constituyentes de la solución nutritiva se ve incrementado, disminuyendo la presencia de iones en el agua.

En la Figura 22 se observa el desarrollo de la planta durante el periodo adaptación, es visible que la planta tuvo un mejor desarrollo en los PCW-Z, se ha reportado el uso de este sustrato como mejorador de suelo en la agricultura pues permite aprovechar de manera más eficiente los fertilizantes, en este caso la solución nutritiva, al liberarse de forma lenta y controlada los nutrimentos en la rizósfera, además permite tener una ambiente húmedo por su capacidad de retener agua (Paredes et al., 2013). Relacionado con el crecimiento de la planta, se observó una variación en el consumo de agua de los PCW, se registró la pérdida de agua en el tanque de almacenamiento diariamente en las mismas condiciones ambientales para los dos tipos de sustrato, en la Figura 21 se pueden ver una tendencia similar para ambos sustratos, no

obstante, los valores para los CW-Z fueron superiores con un promedio de 7.03 L/d respecto al promedio de 3.88 L/d para los CW-E.

Tabla 28. Datos del monitoreo del periodo de adaptación de los prototipos de humedales construidos

Semana	Humedal	pH	CE (mS/cm)	No. Planta	T° _{max} ambiental	T° agua
0	Zeolita	8.66	1.08	12	26.1	31.5
	Escoria	8.82	2.11	12		30.3
1	Zeolita	7.41	1.48	12	29.9	22.5
	Escoria	8.64	2.68	12		20.8
2	Zeolita	7.32	1.70	13	24.3	19.4
	Escoria	8.5	2.75	12		17.7
3	Zeolita	6.79	1.92	18	24.2	21.8
	Escoria	8.11	3.80	11		19.9
4	Zeolita	7.75	1.74	28	30.9	22
	Escoria	8.37	5.08	14		21.3
5	Zeolita	7.81	1.48	35	20.1	19.9
	Escoria	8.16	3.84	15		18.7
6	Zeolita	6.52	1.53	42	27.1	19.8
	Escoria	7.65	3.72	17		18.2
7	Zeolita	6.73	1.66	52	16.6	19.1
	Escoria	7.17	3.98	24		16.9
8	Zeolita	6.21	2.09	60	17.7	18.2
	Escoria	7.04	4.77	26		16.3
9	Zeolita	6.07	2.09	65	20	20.2
	Escoria	7.11	4.01	26		20.6
10	Zeolita	5.35	4.91	70	17.5	18.9
	Escoria	6.45	8.43	27		17.2

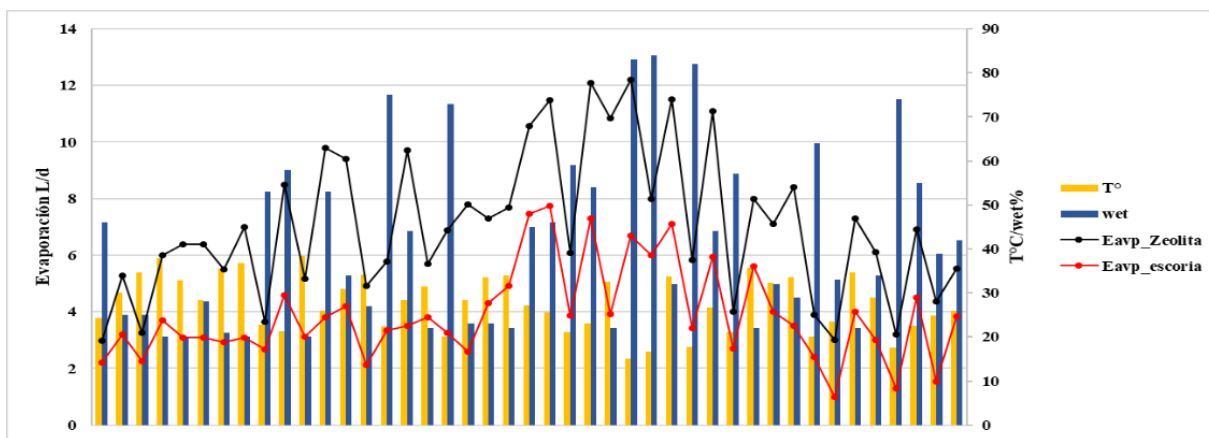


Figura 21. Variación del consumo de agua diario para cada sustrato sin agua residual

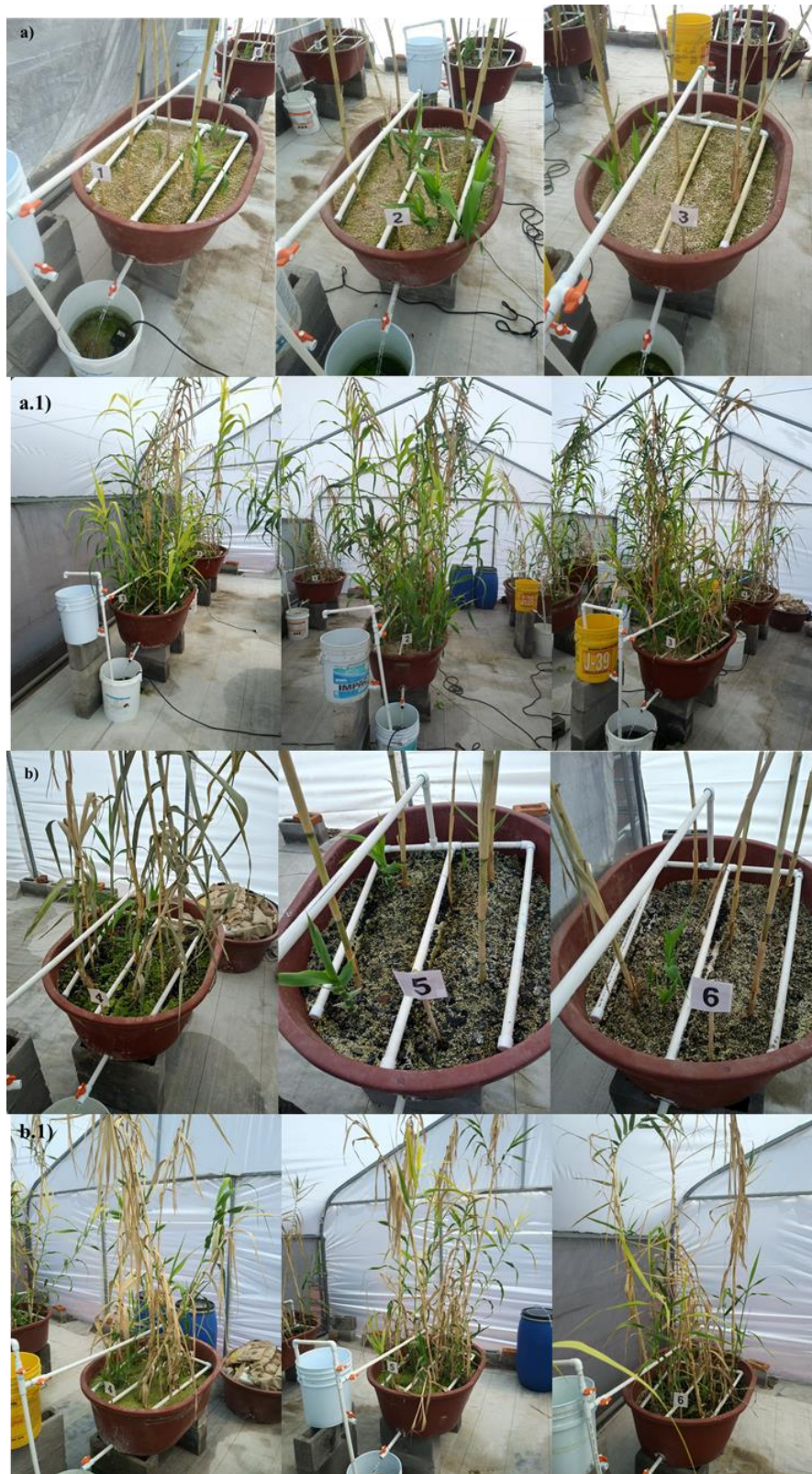


Figura 22. Desarrollo de la planta en PCWs con sustrato de zeolita y escoria, a) inicio de PCW-Z, a.1) fin del periodo de adaptación para PCW-Z, b) inicio de PCW-E, b.1) fin del periodo de adaptación para PCW-E.

Tratamiento del agua residual

El monitoreo de los parámetros antes mencionados se realizó una vez que se inició la adición del agua residual, la alimentación del agua se realizó con un incremento semanal de la concentración, iniciando al 25% v/v (25% de agua residual, 75% de agua potable), en la siguiente semana al 50%, luego 75% y finalmente sin dilución (100%). Cabe señalar que para todas las concentraciones se realizó un ajuste del pH entre 7-7.5 con $\text{Ca}(\text{OH})_2$, registrando la cantidad de reactivo utilizada (Tabla 29). A partir de la dilución al 50% la cantidad de reactivo no se vio afectada significativamente respecto al agua más concentrada.

Tabla 29. Reactivo utilizado para el ajuste del pH al agua de entrada a los PCW

%[v/v] de agua residual	pH de entrada	g/L de cal
25	7.84	1.23
50	7.41	2.05
75	7.53	2.59
100	7.63	2.31

Los prototipos trabajaron con flujos promedio de 2.37 m³/d para los PCW-Z y 4.51 m³/d para los PCW-E, esta diferencia está dada por la granulometría de cada sustrato, ya que la escoria es un material de mayor tamaño que la zeolita, así mismo, como se muestra más adelante, la presencia de mayor número de plantas y por tanto de raíces en los PCW-Z hacen más estrechos los espacios por donde puede pasar el agua. El flujo presentó variaciones a lo largo del periodo de tratamiento, al inicio los PCW-Z trabajaron la primera semana con un flujo de 5.69 m³/d posteriormente se estabilizó en 2.92 m³/d, en el caso de los PCW-E arrancaron con un flujo de 8.88 m³/d y finalizó en 4.21 m³/d. La reducción del flujo también es reportado por otros autores como (Sochacki et al., 2014a) donde los tratamientos realizados con grava pasan de 3.25 mL/min a 2.00 mL/min después de 33 semanas de tratamiento, estas variaciones pueden deberse a los procesos de evapotranspiración y evaporación, así como implicaciones técnicas de los mismos sistemas, es decir, funcionamiento de bombas y tuberías (Galván, 2016).

Una vez que comenzó la adición del agua residual el crecimiento de las plantas en los PCW-Z no se vio afectado en las 3 semanas correspondientes a las diluciones, sin embargo, el número de plantas nuevas por semana se vio reducida respecto al periodo de adaptación donde hubo de 7 a 8 plantas nuevas por semana y una vez alimentada el agua residual solo

hubo un incremento de 3 plantas. Para los PCW-E, hubo pérdida de 2 plantas en promedio por humedal una vez que se aplicó el agua residual (Tabla 30). A pesar de que se ajustó el pH del agua cercano a la neutralidad, conforme se adicionó el agua residual se observó una disminución en el pH para ambos sustratos hasta la semana 3 donde se presentó nuevamente un incremento, se puede decir que estas variaciones en el pH son el resultado de las múltiples reacciones que se llevan a cabo dentro del humedal que van desde el intercambio iónico ocurrido en el sustrato hasta productos metabólicos de los microorganismos (Sheoran & Sheoran, 2006).

Tabla 30. Variaciones en las condiciones de los PCW respecto al incremento en la concentración del agua residual

Día	Humedal	pH	CE (mS/cm)	No. Planta	T° _{max} ambiental	T° agua
Concentración v/v 25%						
0	Zeolita	5.48	5.14	78	26.4	20.5
	Escoria	6.33	6.50	27		21.1
7	Zeolita	4.16	8.45	80	34	18.7
	Escoria	6.00	11.08	29		17.4
Concentración v/v 50%						
0	Zeolita	3.91	8.84	80	27	19.3
	Escoria	5.94	12.4	29		18.4
7	Zeolita	4.21	9.74	81	23.6	18.2
	Escoria	6.02	18.5	29		16.7
Concentración v/v 75%						
0	Zeolita	4.11	9.92	81	19.3	18.2
	Escoria	6.01	19.6	29		16.1
7	Zeolita	4.93	11.2	84	22.8	15.3
	Escoria	6.50	23.8	27		14.4

En el caso de la conductividad eléctrica, esta se vio incrementada conforme la concentración del agua fue aumentando, principalmente en los PCW-E en los cuales se incrementó en un 41.3% en la primera semana, 33.0% en el cambio de concentración y un 17.6% en la tercera semana, en el caso de los PCW-Z se tuvo un incremento del 39.1%, 9.24% y 11.4% respectivamente. Se observa una destacable tolerancia a los altos valores alcanzados por parte de la planta, especialmente en los PCW-Z, los cuales funcionaron con valores de 22.4 mS/cm observándose ligeras decoloraciones en las hojas. Caso contrario en los PCW-E la planta se vio sustancialmente más afectada llegando más de la mitad de la población a la marchitez, no obstante, se tenían conductividades eléctricas de 41.6 mS/cm, se puede decir entonces que *Phragmites australis* es tolerante a concentraciones altas de salinidad.

Después de las tres semanas con diferentes concentraciones, se comenzó la alimentación del agua sin dilución, esto se realizó durante 14 semanas y nuevamente se registraron parámetros como pH, número de plantas, conductividad eléctrica y temperatura (Tabla 31). En este caso se observó una considerable disminución en el número de plantas en los PCW-E donde al final del proceso la población inicial cayó a cero, en el caso de los PCW-Z las plantas presentaron menores afectaciones con fluctuaciones en su número, teniendo al final del proceso una pérdida de 9 plantas en promedio.

Tabla 31. Variaciones en las condiciones de los PCW respecto a la alimentación del agua residual sin dilución

Semana	Humedal	pH	CE (mS/cm)	No. Planta	T° _{max} ambiental	T° agua
0	Zeolita	4.60	11.9	84	27.0	16.2
	Escoria	6.63	24.7	27		16.3
1	Zeolita	5.77	13.3	85	23.7	13.9
	Escoria	7.29	29.4	23		13.5
2	Zeolita	5.55	22.5	73	13.8	19.8
	Escoria	7.11	37.4	11		21.6
3	Zeolita	5.39	21.4	77	10.1	13.5
	Escoria	7.1	33.5	15		11.7
4	Zeolita	5.56	22.5	75	17.4	19.8
	Escoria	7.10	37.4	11		24.6
5	Zeolita	4.92	22.4	77	28.8	16.9
	Escoria	7.23	41.7	9		15.3
6	Zeolita	5.21	22.1	77	16.4	16.0
	Escoria	7.07	44.0	8		15.1
7	Zeolita	5.07	24.6	79	21.4	14.4
	Escoria	6.99	48.7	6		13.1
8	Zeolita	4.83	22.7	79	18.0	15.2
	Escoria	6.98	51.8	5		14.8
9	Zeolita	5.67	22.0	79	22.7	14.4
	Escoria	6.87	52.7	2		12.9
10	Zeolita	6.12	23.2	80	15.4	16.8
	Escoria	7.31	50.4	2		14.9
11	Zeolita	6.35	21.9	81	24.1	12.8
	Escoria	7.09	51.9	0		12.2
12	Zeolita	6.73	21.9	83	12.3	15.0
	Escoria	8.06	50.7	0		12.6
13	Zeolita	5.58	21.4	80.1	30.9	22.7
	Escoria	7.27	51.5	0		22.6
14	Zeolita	5.31	23.8	75	31.7	22.6
	Escoria	6.98	54.4	0		21.5

Otras afectaciones observadas en las plantas fueron pérdida en la coloración de las hojas y generación de lignificación, sobre todo en las plantas más desarrolladas, así como lento crecimiento de los brotes nuevos, cabe destacar que los PCW-Z continuaron presentando

brotos nuevos durante todo el proceso, asimismo al finalizar las pruebas se observó que las plantas desarrolladas presentaron una coloración característica de una planta marchita, sobre todo en las hojas, no obstante, los tallos continuaban vivos por su coloración verde observable bajo la capa lignificada que desarrollaron. Ramírez et al., (2019) menciona que *P. australis* frente a agua residual con cromo no muestra variaciones en su altura pero presenta pérdida del color verde pasando a amarillo claro, aunque no presentaron marchitez total.

Sun et al. (2013), reportan que aunque el crecimiento de las raíces en *P. australis* y *L. salicaria* Linn. fue severamente inhibida por las aguas residuales metálicas, estas plantas todavía producían grandes cantidades de hojas y brotes. Sus hojas se volvieron notablemente amarillas, arrugadas, rizadas e incluso marchitas, y el crecimiento de sus raíces se restringió, sin embargo, siguieron produciendo hojas nuevas y abundantes brotes nuevos para resistir la toxicidad del metal, lo que indica que *P. australis* y *L. salicaria* Linn podrían adaptarse a las aguas residuales con metales pesados.

La capacidad de las plantas para mantenerse saludables y, por lo tanto, continuar creciendo es un factor importante en la elección de las plantas para la fitorremediación. Una planta solo absorberá el metal en gran medida si está creciendo, y solo crecerá si puede tolerar la concentración de metal en los medios en los que está creciendo (Mant et al., 2006). En las plantas con escoria como sustrato también se observó decoloración en las hojas, sin embargo, estas alcanzaron la marchitez, estos efectos se presentaron desde la base de la planta hacia las hojas superiores, además los tallos en este sustrato se observaron más delgados respecto a los de PCW-Z, los cambios a lo largo del proceso se pueden observar en las siguientes figuras.

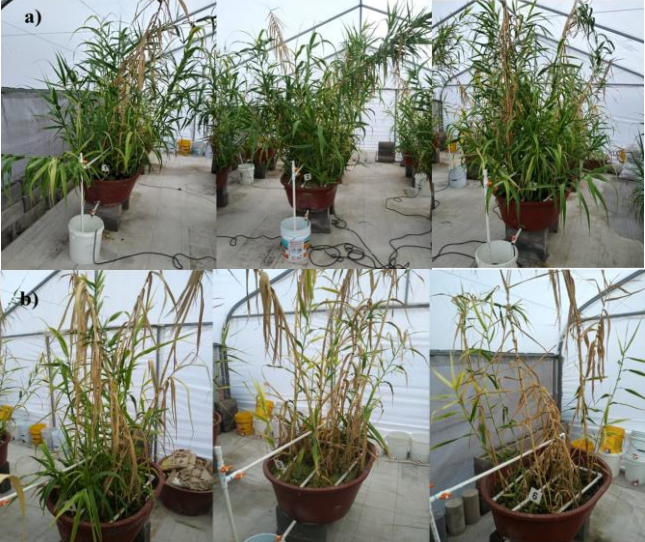


Relacionado con los efectos de las altas conductividades sobre *P. australis*, un incremento en la salinidad disminuye su crecimiento hasta ser nulo, asimismo, las tasas de mortalidad incrementan respecto al incremento de la salinidad. Además, la exposición a una alta salinidad en el medio de enraizamiento genera en las hojas de las plantas juveniles flacidez sumado a la disminución en la producción de hojas nuevas. Se observó también que los brotes nuevos no crecieron sobre el tallo principal, sino que se desarrollaron brotes laterales, Lissner & Schierup, (1997) propone este hecho como un mecanismo de supervivencia. Otro




mecanismo puede ser el desprendimiento de las hojas que contienen sales al final de la temporada de crecimiento.

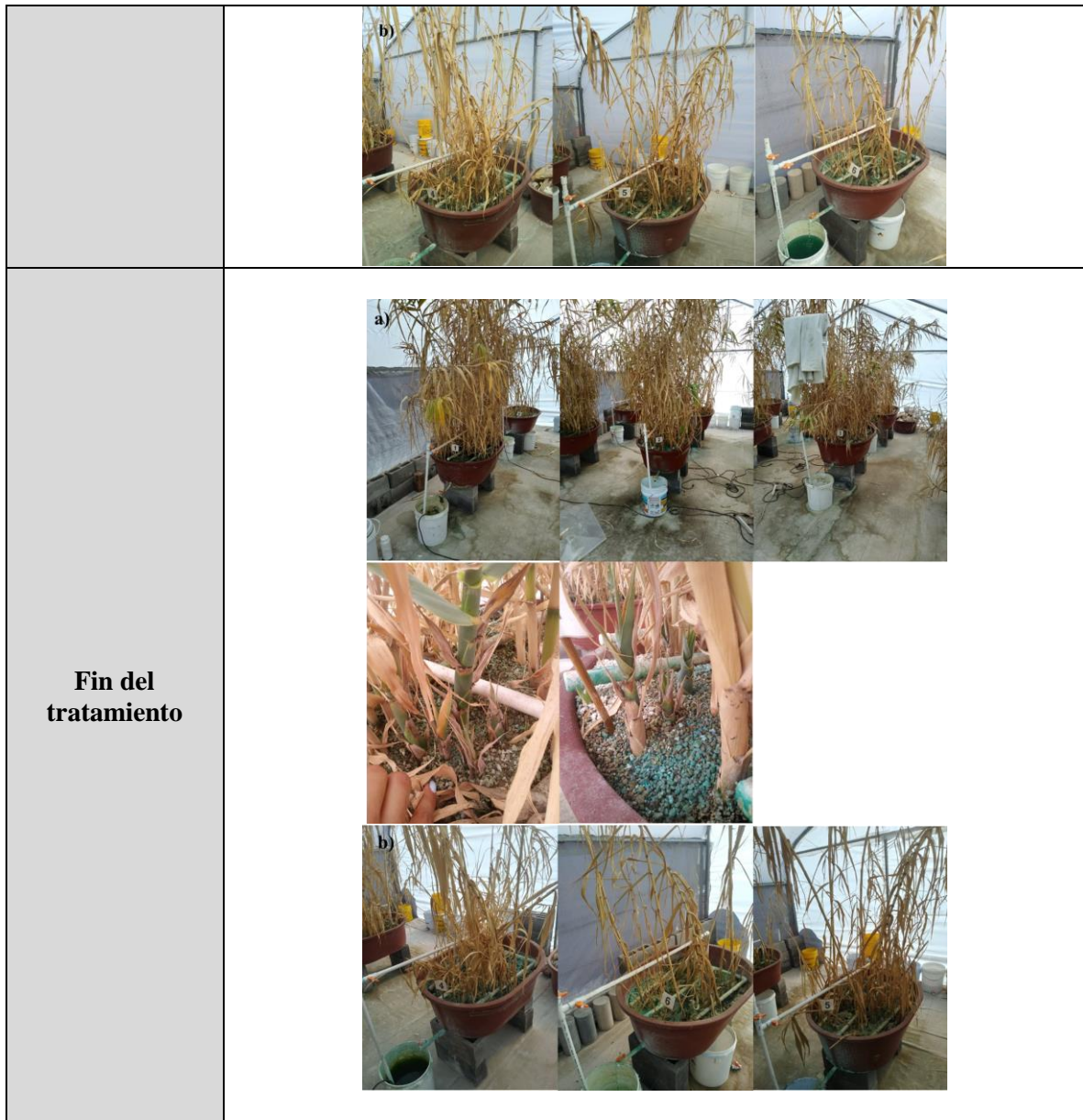
Así pues, *P. australis* se adapta a las condiciones de salinidad ajustando los solutos osmóticamente activos en las hojas, por lo que la decoloración en las hojas puede deberse a una mayor proporción de fotosintatos gastados en osmoregulación y exclusión de sal. La sobrevivencia de las plantas depende entonces de la posibilidad de mantener un potencial osmótico más negativo que el del medio (Lissner & Schierup, 1997), por lo tanto, el estrés salino se produce ya sea por una deficiencia de agua o por la toxicidad iónica o ambas, es decir, si la presión hidrostática de las células de la raíz fuera 0 o positiva como en las células vivas normales, el movimiento neto del agua procedería de las células de la raíz al medio externo, causando marchitez y posiblemente daño celular.

Hellings et al., (1992) observó efectos significativos de la salinidad después de 5 semanas de contacto con altas salinidades y la altura de las plantas se vio afectada después de la semana 9, en este caso fue hasta el mes 2 cuando se observaron daños significativos y con respecto al crecimiento este se vio ralentizado en los brotes nuevos. La reducción en los parámetros de crecimiento de *P. australis* en condiciones salinas puede deberse a una desviación energética del crecimiento meristemático activo (grupos de células indiferenciadas responsables del crecimiento permanente de las plantas debido a que tienen una alta capacidad de división celular) al mantenimiento del equilibrio osmótico.

Referente a los metales, los mecanismos de remoción llevados a cabo por las plantas comienzan con la extracción de los metales de la solución del sustrato, seguido de la movilización del metal hacia la superficie de las raíces, además, la raíz absorbe los metales a través de un reconocimiento selectivamente permeable generando la unión de iones metálicos a las células de la raíz y el transporte a la parte aérea. Mant et al., (2006) menciona que la mayor concentración de los metales en *P. australis* se almacena en las raíces, seguido de los tallos y finalmente en las hojas, lo cual en los humedales construidos solo representa el 2% de la concentración total del metal removido por la planta. Keller et al. (1998) sugiere que solo pequeñas cantidades de los metales se mueven desde las raíces a los tejidos superficiales por *P. australis*.

<p>Inicio del tratamiento</p>	
<p>1er mes de tratamiento</p>	
<p>2do mes de tratamiento</p>	

	
<p>3er mes de tratamiento</p>	
<p>4to mes de tratamiento</p>	



a) PCW-Z, b) PCW-E

Referente a las medidas de la evaporación del agua (consumo de agua) en el periodo donde se aplicó agua residual sin diluir y la variación respecto a las condiciones ambientales se muestra en la Figura 23, se puede observar que el consumo de agua es superior para los PCW-Z con un promedio de 3.31 L/d, máximos de 7.71 y mínimos de 0.7 L/d, por el contrario, los PCW-E presentaron evaporaciones promedio de 1.59 L/d, máximos de 4.20 L/d y mínimos de 0.0 L/d, esta diferencia puede deberse principalmente al número de plantas presentes en cada tipo de sustrato y en menor medida por la capacidad de almacenamiento de agua en cada

tipo de sustrato. Este mismo comportamiento es observado en el trabajo de (Galván, 2016), quien menciona que la presencia de plantas, favorece la pérdida de agua en el sistema por la vía de la evapotranspiración más que los sistemas que solo realizan evaporación, es decir, los sistemas donde no tienen plantas.

Comparando el grado de evaporación antes y después de la aplicación del agua residual se puede observar una disminución en su consumo del 52.9% para la zeolita y un 59.5% para la escoria, esto puede deberse, primero a que durante la adaptación el consumo era mayor por el periodo de crecimiento en el que se encontraban las plantas y segundo por un mecanismo de defensa de la planta, al estar en contacto con agua residual de conductividades eléctricas altas, la planta reduce la entrada de este tipo de agua para mantener la presión osmótica en sus tejidos. Otros trabajos como el de Ramírez et al., (2019) reportan evaporaciones de entre 1152 mm/d y 9.7 mm/d utilizando *Phragmites sp.*, como especie vegetal, este mismo autor menciona que otras fuentes que han reportado de 2.0 a 30.9 mm/d, en este caso se tuvieron promedios de 55.0 mm/d utilizando zeolita y 26.9 mm/d con escoria. Estas diferencias deben atribuirse a las diferentes condiciones climáticas, así como a la diferente configuración y tamaño del CW probado.

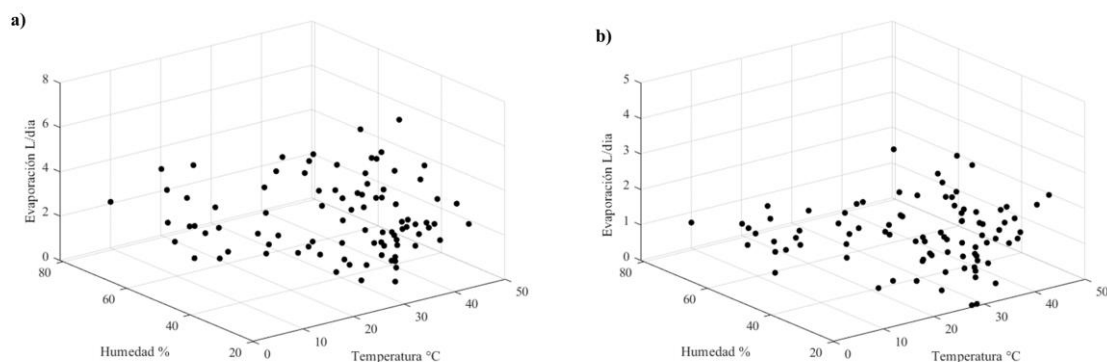


Figura 23. Variación del consumo de agua diario para cada sustrato con agua residual, a) zeolita, b) escoria

Para evaluar la correlación de la evaporación con las condiciones climáticas del invernadero se realizó un análisis de correlación de las variables implicadas, es decir, humedad y temperatura, para cada sustrato, para ello se utilizó una correlación lineal de Pearson. En el caso de la correlación entre la temperatura y la humedad se obtuvo un valor de $r = -0.7747$, por lo que existe una dependencia imperfecta y decreciente, es decir, en la medida en la que

están relacionadas la humedad será menor con un incremento en la temperatura o se tendrá una mayor humedad en el invernadero en los días más fríos.

Para la variable de evaporación respecto a la temperatura, en el caso de los PCW-Z, se tiene un $r = 0.2680$ este valor indica una baja correlación entre las variables, de la misma forma ocurre con la humedad donde se tiene un $r = -0.2578$, salvo por lo signos se puede decir que en cierta medida la evaporación incrementa con la temperatura y decrece con el aumento de la humedad. Este mismo comportamiento se observa en los PCW-E teniendo un $r = 0.3706$ y $r = -0.3207$ para la evaporación respecto a la temperatura y la evaporación respecto a la humedad. No obstante, existe mayor correlación para los PCW-E, posiblemente por el bajo número de plantas dándole mayor incidencia a las condiciones climáticas sobre la evaporación, por lo que se puede decir que la evaporación tiene mayor relación con el número de plantas en los prototipos que por las condiciones climáticas en el invernadero. Ramírez et al., (2019) reportan que los valores de evaporación están estrechamente relacionados con la altura de la planta, esto debido al oasis o al efecto de advección debido a la gran altura de las macrófitas y al tamaño relativamente pequeño de las unidades piloto.

En referencia con el tratamiento del agua residual, se evaluaron nuevamente la eficiencia de remoción de parámetros como el cobre, DQO, SST, SAAM y conductividad eléctrica. Durante el periodo de arranque, es decir, cuando se alimentó el agua residual con diluciones se registraron medidas de eficiencia solo para el cobre. Estos porcentajes de remoción coinciden con lo reportado por otros autores que han utilizado humedales construidos para la remoción de metales pesados (Sochacki, Surmacz-Górska, Faure, & Guy, 2014; Sudarsan et al., 2015), en el trabajo realizado por Sochacki (2014) donde se prueban los humedales para tratar agua de electroplating se obtuvieron porcentajes de 97.4% en este caso de 96.7%. En la siguiente tabla se muestran los porcentajes de remoción para cada dilución, cabe mencionar que para el agua sin dilución (0%) el resultado presentado corresponde a una semana de tratamiento.

Tabla 32. Porcentajes de remoción de cobre a diferentes concentraciones

Dilución	[Cu ²⁺⁰] (mg/L)	% Remoción		Dilución	[Cu ²⁺⁰] (mg/L)	% Remoción	
		Zeolita	Escoria metalúrgica			Zeolita	Escoria metalúrgica
25%	28.6	51.02	77.3	75%	88.0	94.9	97.5
50%	74.6	90.84	96.2	0%	87.0	95.8	96.7

De acuerdo a la Tabla 32, al iniciar el proceso de tratamiento los valores de las remociones fueron menores a pesar de tener concentraciones de cobre más bajas además de tener un sustrato sin saturar, posteriormente la eficiencia incrementó significativamente. Entre el agua diluida al 75% y el agua sin diluir las concentraciones de cobre inicial no cambian significativamente por lo tanto la eficiencia de remoción también presenta valores similares. Este incremento en la eficiencia de remoción puede deberse a que la primera semana los PCW se encontraban en periodo de adaptación para promover el desarrollo de consorcios microbianos, los proceso de fitorremediación y las reacciones del contaminante con el sustrato. Respecto a este último punto se observa que en los PCW-E las remociones fueron superiores a los PCW-Z en las primeras semanas de tratamiento, lo que deja ver una interacción del contaminante con el sustrato más rápida, este hecho se comprobará con los experimentos cinéticos que se presentan más adelante.

Una vez que se trató el agua residual sin dilución, se tomaron muestras quincenalmente para evaluar la remoción tanto de cobre como de otros contaminantes de interés. En la Figura 24 se muestran los valores de la remoción de cobre para cada sustrato, nuevamente la escoria presentó mayores porcentajes de remoción en cada quincena, fue hasta el final del proceso donde las eficiencias de cada sustrato fueron prácticamente iguales y para la quinta quincena la remoción cayó significativamente para ambos sustratos, especialmente en los PCW-E donde la remoción fue casi nula, al final del proceso los PCW-Z presentaron eficiencias muy bajas, es decir, los sistemas fueron saturados. Lamentablemente para ninguna muestra se alcanzan los límites máximos permisibles para la descarga de agua en alcantarillado.

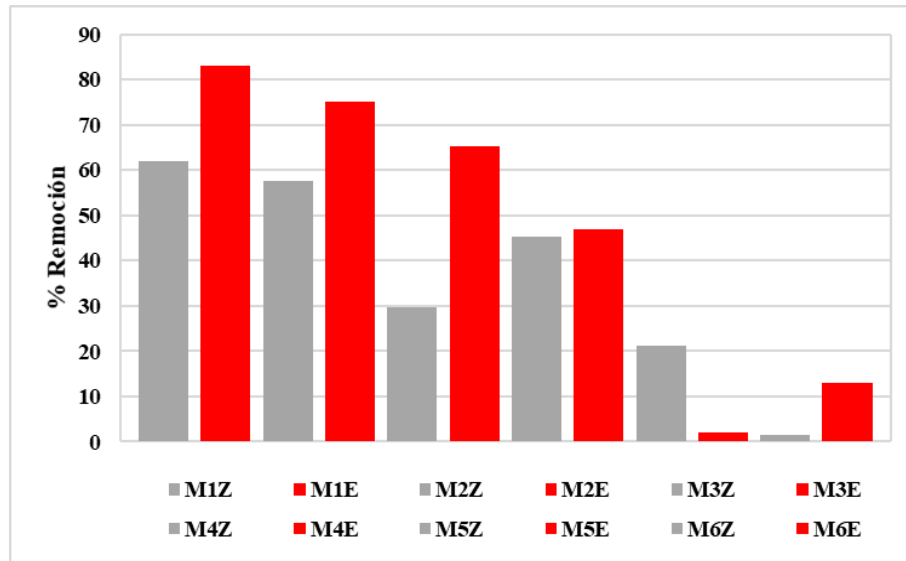


Figura 24. Remoción de cobre por PCW con sustrato de zeolita y escoria. MI(muestra 1 zeolita), MIE (muestra 1 escoria)

Los mecanismos involucrados en la remoción de los metales pesados en los CW incluyen una combinación de sedimentación, filtración, unión con el sustrato, precipitación como sales insolubles tales como sulfuros u oxihidróxidos y por acumulación en las plantas y/o bacterias. Ramírez et al.,(2019) realizan experimento similares a los realizados en este trabajo para la remoción de cromo usando como sustrato grava y *P. australis* como especie vegetal, obteniendo una remoción de 56.7% con 6 horas de proceso, en este caso para el cobre se obtuvieron concentraciones similares hasta el periodo de 6 a 8 semanas.

En el caso del resto de los constituyentes del agua residual del electroplating las eficiencias de remoción se muestran en la Figura 25, las eficiencias para parámetros como SST, SAAM y alcalinidad se pueden considerar altas, para los SST se alcanzaron los límites máximos permisibles establecidos con promedios de 64.0 mg/L para los PCW-Z y 87.0 mg/L para los PCW-E. Respecto a las SAAM los porcentajes de remoción también se mantuvieron constantes durante todo el proceso, las concentraciones finales no alcanzan los límites de la normatividad durante todo el tratamiento, sin embargo, las remociones son bastante considerables pues al final del proceso se obtuvieron concentraciones promedio de 0.40 mg/L para los PCW-Z y 0.95 mg/L para los PCW-E con eficiencias de 95.1% y 94.8%, respectivamente.

En el caso de la DQO solo se obtuvieron eficiencias cercanas al 50% en la primera quincena de tratamiento, no obstante, durante los siguientes muestreos la eficiencia de remoción disminuyó significativamente hasta ser nula, esto puede deberse a la acumulación de sales en el agua reflejada en las medidas de conductividad eléctrica mostradas anteriormente. En la Tabla 33 se muestran los valores promedios de las entradas y salidas del agua tratada para cada sustrato.

Sochacki et al. (2014) muestra un incremento en la concentración de DQO especialmente donde se utilizó composta como sustrato, atribuyendo el incremento a la presencia de estiércol, en el caso de la remoción de cobre se obtuvieron eficiencias significativas de más del 90% en 56 semana de tratamiento, sin embargo las concentraciones iniciales son bajas, de 0.005 a 2.31 mg/L, asimismo se menciona que el cobre se encuentra mayormente en formas estables con los sustratos probados (composta y arena), en este caso puede suponerse que el cobre se encuentra en formas intercambiables, lo que en el largo plazo resultó en la disminución de la eficiencia. La fracción intercambiable contiene metales débilmente adsorbidos unidos a la superficie sólida por fuerzas electrostáticas relativamente débiles, metales que pueden ser liberados por procesos de intercambio iónico y metales que pueden co-precipitarse con carbonatos. La remobilización de los metales puede ocurrir al cambiar la composición iónica, en este caso al incrementar la CE (afectando el equilibrio de adsorción-desorción) o bajando el pH.

Sudarsan et al., (2015) reportan remociones de DQO del 80% para un agua residual de la industria del electroplating en dilución del 50% en dos días de operación, se utiliza grava como sustrato y *P. australis* como especie vegetal. En el caso de la reducción de cobre se alcanzaron porcentajes cercanos al 100%. Para una concentración del 50% en este caso se obtuvo una remoción del 90.8 para PCW-Z % y 96.2 % para PCW-E.

Tabla 33. Valores promedio de entrada y salida de los contaminantes monitoreados para el tratamiento de agua sin dilución

Fase de tratamiento	Sustrato	Punto de muestreo	DQO (mg/L)	SAAM (mg/L)	Alcalinidad (mg/L CaCO ₃)	SST (mg/L)
M1	Zeolita	E	1337.4	4.44	308.0	1831
		S	649.0	0.66	92.4	45.0
		%R	51.5	85.1	--	97.5
	Escoria	E	1337.4	4.44	308.0	1831
		S	655.0	0.84	193.6	85.0
		%R	51.0	81.1	--	95.4
M2	Zeolita	E	835.0	3.96	316.8	2658
		S	871.5	0.81	105.6	87.0
		%R	0.0	79.5	--	96.7
	Escoria	E	835.0	3.96	316.8	2658
		S	907.0	0.87	237.6	79.0
		%R	0.0	78.0	--	97.0
M3	Zeolita	E	1148.8	4.02	1629	2077
		S	920.75	0.57	184.5	36.0
		%R	19.8	85.8	--	98.2
	Escoria	E	1148.8	4.02	1629	2077
		S	1250.5	0.54	400.5	68.0
		%R	0.0	86.6	--	96.7
M4	Zeolita	E	555.0	3.33	711.0	2283
		S	1252	0.51	148.5	106
		%R	0.0	84.6	--	95.4
	Escoria	E	555.0	3.33	711.0	2283
		S	1341.5	0.81	243.0	119
		%R	0.0	75.7	--	94.8
M5	Zeolita	E	630.0	6.87	625.5	645.0
		S	888.0	0.38	135.0	42.0
		%R	0.0	94.4	--	93.5
	Escoria	E	630.0	6.87	625.5	645.0
		S	1166	0.67	279.0	51.0
		%R	0.0	90.2	--	92.1
M6	Zeolita	E	1583	8.07	769.5	909.0
		S	919.0	0.40	166.5	64.0
		%R	41.9	95.1	--	93.0
	Escoria	E	1583	8.07	769.5	909.0
		S	1268	0.95	283.5	87.0
		%R	19.9	94.8	--	90.4

La fase de muestreo corresponde a las muestras tomadas quincenalmente. E (entrada), S (salida), %R (porcentaje de remoción)

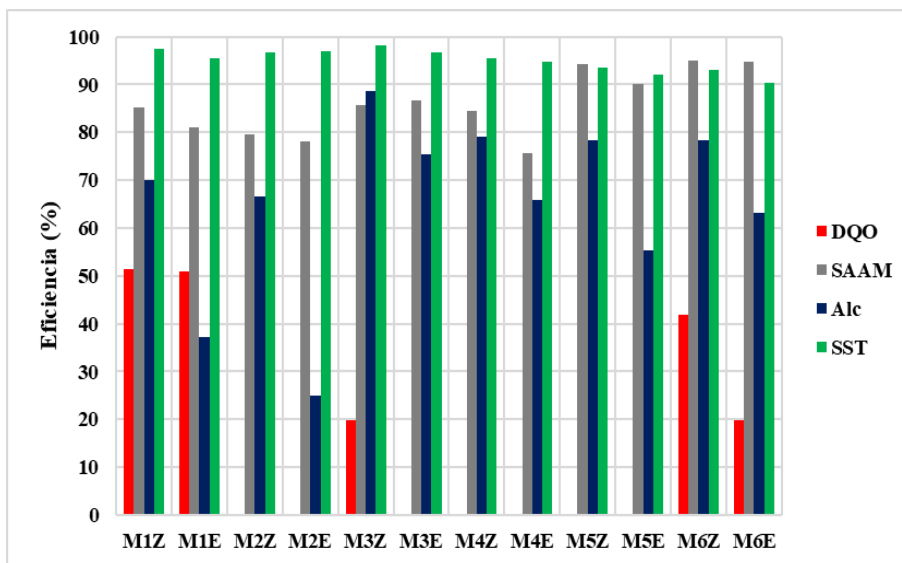


Figura 25. Eficiencias obtenidas en los PCWs para diferentes parámetros (M1Z muestra 1 zeolita, M1E muestra 1 escoria)

Ramírez et al., (2019), menciona que las variaciones de la alcalinidad (Tabla 33) en los humedales es indicativo de que ocurre una reducción de ciertos contaminantes y de que un humedal tenga una buena capacidad de amortiguación, lo que se refleja en los valores de pH estables a la salida. La generación de alcalinidad puede atribuirse a que ocurren procesos de sulfato reducción ya que de acuerdo con la Ecuación 1 ocurre una liberación de HCO_3^- los cuales incrementan la alcalinidad, esta misma alcalinidad disminuye la concentración de iones H^+ que se generan en la Ecuación 2 y por lo tanto incrementa el pH. De acuerdo con los resultados los PCW-E presentaron mejores remociones de cobre durante las 4 primeras quincenas observándose también que los valores de alcalinidad son mayores durante todo el proceso, así como el pH del efluente, lo que puede atribuírsele a las reacciones antes mencionadas.

Con relación a lo anterior, de acuerdo con Sochacki et al., (2014a), uno de los mecanismos más importantes de remoción de los metales es la formación de sulfuros metálicos, los cuales tiene una menor solubilidad que los carbonatos y los hidróxidos, su formación depende de la generación de condiciones anaerobias, la existencia de donadores de electrones (compuestos orgánicos simples), grupos microbianos capaces de utilizar compuestos de azufre inorgánicos como aceptores de electrones y compuestos inorgánicos de azufre (como aceptores de electrones). En este caso uno de los factores que pueden limitar el proceso es la falta de

compuestos orgánicos que proporcione una fuente de carbono, característica de las aguas residuales de la industria del electroplating.

La limitación de los procesos biológicos puede verse reflejada en la eficiencia alcanzada por los PCWs, los cuales tuvieron eficiencias máximas (con agua residual sin diluir) de 62.0% en los PCW-Z y 83.0% en los PCW-E en comparación con el trabajo de Sochacki et al., (2014) quien trata agua sintética del electroplating con PCWs con grava como sustrato y otro sistema con turba, alcanzando eficiencias del 97.6% y 97.4% respectivamente. S. H. You et al., (2014) también muestra la factibilidad de eliminación de cobre en agua sintética de la industria del electroplating, obteniendo concentraciones al final del tratamiento de 0.31 mg/L (C_0 15 mg/L), cabe destacar que la configuración del humedal fue de flujo horizontal subsuperficial. Aplicando un sustrato adsorbente y *P. australis* en el trabajo de Sudarsan et al., (2014) se obtiene remociones de cobre del 99.9% y 98.8% para DQO probando un agua residual de la industria del electroplating, sin embargo estos resultados corresponden al tercer día de tratamiento sin mostrar el comportamiento de los humedales después de un periodo más largo, por lo que en este tiempo los resultados coincidirían con los del autor.

Además, S. H. You et al., (2014) concluyen que la eficiencia de remoción disminuye respecto al incremento de la concentración inicial, por lo que en este caso debido a las altas concentraciones de cobre (C_0 18.3-51.8 mg/L) con las cuales se trabajaron la eficiencia se vio reducida, esto se debe a que incrementan los iones metálicos pero no los sitios activos para la adsorción y unión en el sustrato y/o en la superficie de la planta. Por lo tanto, el porcentaje de eliminación de iones metálicos depende de la concentración inicial del metal. Asimismo, los cambios en el pH y en el potencial redox (Eh) en el sustrato pueden generar cambios en la especiación del metal y su solubilidad lo que puede favorecer la toma de los metales por parte de la planta y los microorganismos o incorporarse nuevamente a la solución.

Las eficiencias alcanzadas al inicio del tratamiento y las reportadas por otros autores indican la capacidad de depuración de los CW ante los metales pesados como el cobre, S. H. You et al., (2014) concluye que los CWs son altamente eficientes en la eliminación de Cu y que dicho sistema podría desarrollarse para la descontaminación de aguas residuales del electroplating y otras aguas residuales industriales contaminadas por Cu. Sin embargo, la

saturación de los sustratos con otras sustancias presentes en el agua residual real y la acumulación de otros iones provenientes de la solución nutritiva disminuyen la eficiencia. Sochacki et al., (2014) menciona que la adición de sustancias para promover el funcionamiento de los humedales (en su caso lactatos como fuente de carbono) tiene la desventaja de incrementar la DQO inicial del efluente, sin embargo, este problema no debe considerarse sin comparar el efecto de no adicionar nutrientes extremos a los humedales.

Asimismo, los resultados en las fluctuaciones de las eficiencias de tratamiento coinciden con los de Sochacki et al., (2014a), quien menciona que estos cambios pueden deberse a factores internos y externos, en el caso de los internos pueden ser la capacidad de sorción de los metales, estimulación o inhibición de microorganismos, obstrucción del sustrato, etc. Los factores externos que pueden monitorearse y controlarse: caudal y composición de alimentación; monitorearse, pero no controlarse por ejemplo la temperatura y no monitorearse ni controlarse. El comportamiento interno del sistema puede ser en cierta medida causado por los factores externos controlados durante el experimento. De la misma forma, se observó una disminución en la eficiencia de remoción al final del tratamiento.

Entre los factores externos que tienen mayor importancia se encuentra la influencia de la carga hidráulica, los PCW-E trabajaron con mayor carga hidráulica obteniendo mayores eficiencias de remoción y en los PCW-Z que trabajaron con menor carga hidráulica se obtuvieron menores eficiencias, esto coincide con los resultados de Sochacki et al., (2014), quien menciona que la eficiencia del tratamiento fue menor para los valores más bajos de carga hidráulica superficial (CHS), se menciona que la disminución en la eficiencia a CHS bajas se puede deber a una saturación progresiva de los sitios de adsorción del lecho. Sin embargo, habría que probar diferentes CHS en cada sustrato para observar el comportamiento de la eficiencia.

Otros autores encontraron que la velocidad de carga hidráulica no tenía ningún efecto sobre la eficiencia de eliminación de metales en las CW de flujo subsuperficial o que el aumento de CHS mejorara la eliminación de metales en reactores a escala de laboratorio, en CWs a escala piloto de flujo horizontal y en microcosmos de flujo vertical CWs, S. H. You et al., (2014), reportan solo un incremento del 1.7% al incrementar la CHS de 0.1 a 0.3 m³/m²d. Sin embargo para materiales adsorbentes se ha visto en experimentos realizados con columnas

que el flujo tiene influencia en la capacidad de remoción de los metales, Inglezakis et al., (2002) muestra que a caudales más bajos se ve favorecida la eliminación de los metales por zeolita natural.

Respecto a la comparación entre la población de plantas, a pesar de que estas son una característica inherente a los humedales, solo una fracción menor de los contaminantes es removida por ellas, ya que como se mencionó anteriormente los PCW-E al final del proceso no presentaban población de plantas, sin embargo, las eficiencias fueron mayores respecto a los PCW-Z los cuales tenían una población promedio de 75 plantas. En los experimentos realizados por Sochacki et al., (2014) muestran que las diferencias entre la eliminación de Cu en las columnas plantadas y no plantadas llenas de grava o turba son menores o iguales al 1%, este mismo hecho coincide con lo reportado por Mant et al., (2006). Por lo tanto, ni los procesos bióticos ni abióticos que ocurren en las columnas plantadas no fueron afectados significativamente por las plantas, lo que deja ver la importancia de las interacciones del contaminante con el sustrato.

Finalmente, además de la saturación del sustrato, otro de los factores que pudo haber afectado la disminución en la eficiencia de remoción son las altas concentraciones de Ca^{2+} presentes en la solución, ya que este fue añadido tanto en la solución nutritiva como al momento de ajustar el pH con $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Ouki & Kavannagh, (1997) reportan que a concentraciones de calcio inferiores a 400 mg/L el efecto sobre la eficiencia de eliminación fue insignificante para los metales como el cobre. Sin embargo, se observó una disminución drástica en la eficiencia de eliminación, de más del 98% a casi cero, cuando las concentraciones de calcio excedieron los 1000 mg/L. Estos hallazgos sugieren que a altas concentraciones (> 1000 mg/L) el calcio puede ser un catión competidor importante para el intercambio iónico y, en consecuencia, podría afectar significativamente el rendimiento de eliminación de zeolitas para metales pesados. Es por ello que, al inicio del proceso de tratamiento, especialmente con zeolitas, se obtuvieron buenas eficiencias hasta la saturación del sustrato con iones como el calcio.

Remoción de las sustancias contaminantes por el sustrato

La evaluación del sustrato como uno de las principales componentes de los humedales que participan en la remoción de las sustancias presentes en agua residual de este tipo de industria es un hecho importante, se tienen reportados en varias investigaciones (Álvarez et al., 2003) (Dimitrova & Mehanjiev, 2000) la capacidad tanto de la escoria como de la zeolita de remover metales pesados del agua, específicamente del cobre, siendo el proceso de adsorción uno de los principales mecanismos, por lo cual se realizó una evaluación para determinar la capacidad máxima de adsorción mediante isotermas de adsorción y las cinéticas que rigen este proceso.

Escoria

Características de la escoria

La escoria utilizada proviene del proceso de fundición de cobre, por lo que se lo conoce como escoria de fundición y es clasificada como un residuo minero (Grupo México, 2009). Después del proceso de fundido se genera una capa inmisible de baja densidad con alto contenido en hierro y otras impurezas esta capa flota por encima de la capa que contiene cobre y es periódicamente removida y desechada generándose así la escoria.

Durante la etapa de formación de escoria, el sulfuro de hierro (FeS) se oxida a óxido de hierro (FeO) y SO₂. Los óxidos de hierro junto con el material silíceo añadido forman una escoria que se remueve periódicamente y se recicla al fundidor debido a su alto contenido de cobre. Esta etapa de formación de escoria y remoción se repite hasta que se acumula una cantidad adecuada de Cu₂S relativamente puro con un contenido de cobre de más del 72% en el fondo del convertidor, la escoria tiene un contenido de cobre final deseable del 0.35%. Por lo tanto la escoria producida está compuesta principalmente por silicatos de hierro (INECC, 1993). De hecho, Grupo México las define como: Materiales vítreos resultantes de los procesos de reducción en las plantas de cobre, principalmente son materiales conformados por silicatos ferro cálcicos, que no son peligrosos al ambiente precisamente por su estructura vítrea bajo condiciones atmosféricas.

Estudios de adsorción en lote.

La alta actividad de las escorias con respecto a los iones de metales pesados está relacionada con la heterogeneidad electroquímica de su superficie y el contenido de silicatos de calcio que se hidrolizan fácilmente. Se ha encontrado que las ecuaciones de Langmuir y Freundlich describen el equilibrio en sistemas con sorbentes heterogéneos (óxidos y oxihidratos) (López et al., 1996). Según los resultados experimentales de equilibrio, estos se ajustan mejor a un modelo de Freundlich (R^2 0.9800), respecto a los de Langmuir y Redlich–Peterson. Se obtuvo un porcentaje de remoción del 91.5% con la concertación de material mínima probada (5.0 g/L), valor ligeramente menor comparado con la zeolita, a partir de la concentración de 10 g/L, las eficiencias solo incrementan en una unidad, teniendo un 98.3% máximo con 25 g/L de material.

Se puede observar en la Figura 26 que la curva tiende a ser cóncava lo que puede interpretarse como una adsorción no favorable (Tran et al., 2017) (Inglezakis et al., 2002). Este tipo de curva implica que el equilibrio impide que el intercambiador de iones tome tantos cationes como su capacidad lo permita. En este caso, el equilibrio es el factor que controla el proceso en las columnas de intercambio iónico. Por el contrario, cuando el intercambiador iónico prefiere fuertemente los cationes, el equilibrio es favorable y el proceso de intercambio iónico está controlado tanto por factores de equilibrio como cinéticos.

De acuerdo con el ajuste al modelo de Freundlich se tiene valores de $K_F = 0.0123$ (mg/g)/(mg/L)ⁿ (1.94×10^{-7} mol/g) y $n = 0.129$. Los valores de K_F resultan significativamente más bajos que los reportados por otros autores, Dimitrova, (1996) reporta $K_F = 8.20 \times 10^{-3}$ mol/g y $n = 0.203$ y X. Chen et al., (2011) reporta valores de 9.60×10^{-5} y 1.69×10^{-4} mol/g para dos tipos de escoria y n de 0.292 y 0.384, siendo este último parámetro la intensidad de Freundlich, que indica la magnitud de la fuerza impulsora de adsorción o la heterogeneidad de la superficie.

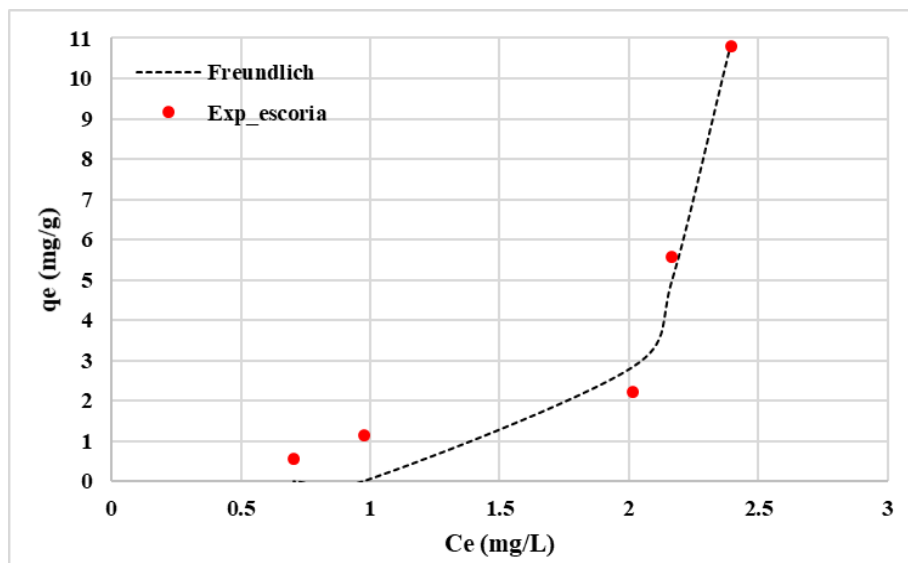
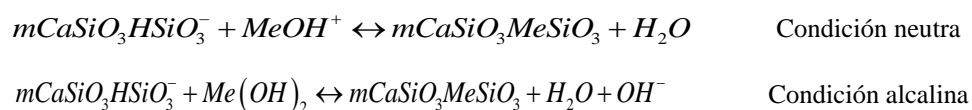


Figura 26. Isoterma de adsorción del cobre en un agua residual de la industria del electroplating con escoria metalúrgica pH 7.5, T° 25°C

Autores como Dimitrova, (1996) y Schouwenaars & Montoya-Bautista, (2017) que han trabajado en la eliminación de iones metálicos con escoria prefieren utilizar el término “sorción” para describir todos los procesos de transporte de sorbato desde la solución a la fase sólida, incluyendo las posibles interacciones de los componentes sorbentes disueltos con los iones metálicos en la solución, seguido de la deposición de los productos obtenidos en la superficie de sorción. Asimismo, la capacidad de equilibrio aumenta en todo el rango de concentración estudiado, como en este caso, y este fenómeno probablemente se deba a las interacciones coloides de los iones sorbibles tanto en la superficie de la escoria como en el volumen de la solución, por lo que para sorbentes de composición compleja y estructura heterogénea, como lo son las escorias, no es aconsejable hacer un uso formal de los modelos mencionados anteriormente. La naturaleza compleja de las interacciones en el sistema de solución de escoria con iones metálicos hace que sea difícil interpretar los datos de sorción y determinar correctamente los parámetros termodinámicos (Dimitrova, 1996) (X. Chen et al., 2011).

López et al., (1996) concluyen que más allá de los procesos de adsorción, la remoción del cobre ocurre por la complejación con los iones silicato y la precipitación en presencia de calcio, además Oguz (2004) señala la importancia de la precipitación inducida por CaO. En este caso se realizó una prueba con agua destilada y escoria en agitación durante 48 h

cuidando un contacto mínimo con la atmósfera, durante este tiempo se observó un ligero incremento de pH pasando de 6.04 a 7.34 y una conductividad eléctrica de 20.04 μ S/cm a 51.9 μ S/cm, se ha establecido que la escoria se desintegra parcialmente en iones H_2SiO_3 , $HSiO_3^-$, OH^- y Ca^{2+} . Los iones metálicos pueden formar hidroxocomplejos con los iones OH^- ($MeOH^+$), estos complejos con carga positiva pueden reaccionar por fuerzas intermolecular con el ácido silícico dando como resultado la formación de silicatos metálicos poco solubles en la superficie de la escoria (Dimitrova, 1996). Bajo estas condiciones se pueden presentar las siguientes reacciones:



Cinéticas

Dimitrova, (1996) reporta una remoción del 100% a bajas concentraciones de cobre (5×10^{-4} M) en 150 min, mientras que a concentraciones más altas (3.5×10^{-3} M) se removió solo el 60% utilizando 1 g/L de escoria, en este caso para 120 min se tuvo una remoción del 70% con 25 g/L de escoria. En la Figura 27 se puede observar que en los primeros 120 min ocurre la mayor remoción de cobre posteriormente la velocidad de remoción es más lenta, este mismo comportamiento se reporta por otros autores (Dimitrova, 1996) (Schouwenaars & Montoya-Bautista, 2017) (Q. Chen et al., 2018). Esto mismos autores menciona que la tasa inicial más rápida puede explicarse por el área de superficie grande y disponible del adsorbente, la etapa lenta probablemente se deba a la baja tasa de difusión en la estructura porosa interna sorbente.

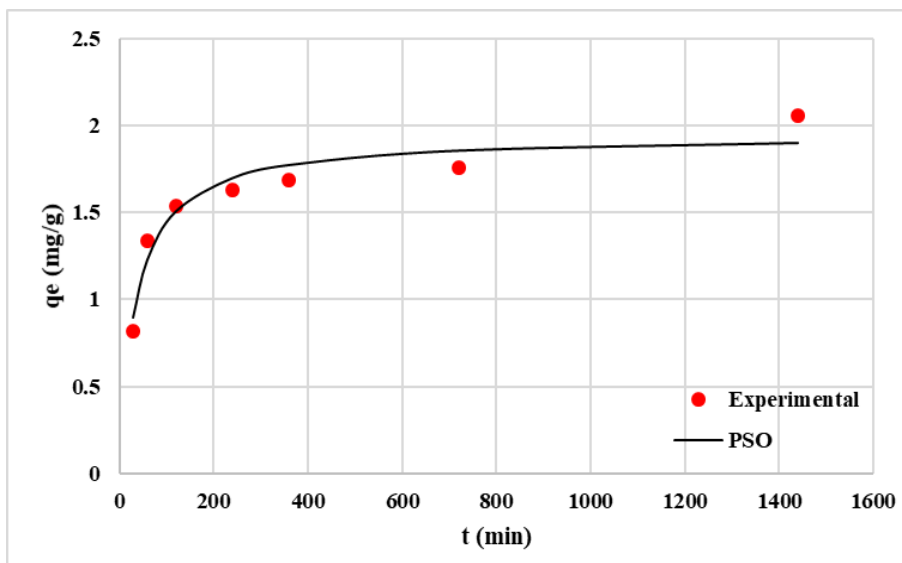


Figura 27. Evolución de la adsorción total del cobre usando escoria metalúrgica para el agua residual del electroplating Co 58.0 mg/L a 25 °C

Los datos experimentales muestran un mejor ajuste a un modelo de pseudo-segundo orden, $R^2 = 0.9279$, por lo que se tiene como parámetros una $q_e = 1.94 \text{ mg/g}$ y una constante de velocidad $k_2 = 0.014 \text{ g/mg} \cdot \text{min}$, se observa que los valores de la capacidad máxima de adsorción y la velocidad de adsorción resultan ligeramente más bajas respecto a la zeolita, no obstante de forma global la escoria presentó mejores porcentajes de remoción (Figura 24), se puede suponer entonces la existencia de otros procesos para la remoción de cobre además de la adsorción, esto coincide con lo reportado por Kim, Shin, & Choi, (2008), quienes utilizan dos tipos de escorias a pH de 5 (valor máximo probado) el mejor ajuste cinético se obtuvo con un modelo de pseudo-segundo orden resultando velocidades de adsorción de 1.90 min^{-1} y 0.0012 min^{-1} , se observa que la velocidad incrementa con el pH esto debido al incremento de los iones hidróxido y calcio en la solución, la contribución relativa de la adsorción en la eliminación de cobre usando escoria disminuyó drásticamente y la de precipitación aumentó bruscamente a medida que aumentó el pH inicial. Como resultado, el mecanismo principal de eliminación de cobre usando escoria no es la adsorción en la superficie de la escoria sino la precipitación con hidróxido disuelto de la escoria.

Dimitrova (1996) es uno de los autores que no parte de la hipótesis de que el mecanismo de remoción de la escoria sea la adsorción y concluye que la eliminación de iones de metales

pesados se debe a su complejación con iones de silicato y precipitación, en presencia de Ca^{2+} . De manera similar, Oguz (2004) señala la importancia de la precipitación inducida por CaO, por lo tanto, es probable que ocurra precipitación superficial y co-precipitación a altas concentraciones de metales en solución como en este caso. La presencia de cantidades sustanciales de CaO hace que la escoria sea alcalina y posean una capacidad amortiguadora sustancial para mantener un pH superior a 7.0 (Zhou & Haynes, 2010), es por ello que los valores de alcalinidad del efluente fueron mayores respecto a la zeolita (Tabla 33) así como los valores de pH durante todo el tratamiento (Tabla 31). Asimismo, a diferencia de la zeolita, la cual tiende a inhibirse por la presencia de iones calcio, en este caso el mismo ion puede haber favorecido la remoción del cobre.

Schouwenaars & Montoya-Bautista (2017), mencionan que las reacciones de pseudo-segundo orden se postulan bajo el supuesto de que se requieren más dos sitios activos en la superficie adsorbente para la formación de complejos monodentados o bidentados, sin embargo, debe tenerse en cuenta que, para reacciones complejas como ocurre en las escorias, el orden de la reacción a menudo no se puede obtener simplemente de la ecuación de reacción e incluso puede ser fraccional, por lo que la velocidad de reacción puede variar.

Otros autores como López et al., (1996) obtuvieron una q_e de 7.88 mg/g en la remoción de cobre con escoria y una k_2 de 3.54×10^{-4} g/mg*min, estos datos también se ajustan a una cinética de pseudo-segundo orden. X. Chen et al., (2011) reporta valores de una cinética de pseudo-segundo orden para dos tipos de escoria de horno de arco eléctrico, teniendo valores de q_e 6.99 y 12.4 mg/g, estos valores resultan superiores a los obtenidos en este estudio, sin embargo nuevamente se tiene valores de k_2 de 0.0012 y 0.00024 g/mg*min, siendo menores a los de nuestros resultados.

La constitución de ambos materiales, escoria y zeolita, favorece el intercambio de cationes de metales pesados con ligandos superficiales, ya que las superficies adsorbentes más importantes son aquellas en óxidos y aluminosilicatos amorfos y cristalinos de Fe, Al y Mn. Las afinidades de las superficies de óxido de Fe y Al por diferentes metales pesados generalmente aumentan con la disminución de los valores de pK_a de los cationes, lo que sugiere que, como regla general, los sitios de adsorción se unen preferentemente a iones metálicos hidrolizados (es decir, CuOH^+ en lugar de Cu^{2+}) (Zhou & Haynes, 2010). Al pH

en el que se realizó el tratamiento el cobre se encuentra mayormente como CuSO_4 (67.9%), luego como Cu^{2+} (16.5%) y CuOH^+ (10.7%), es hasta un pH de 8.7 donde se tiene la mayor proporción de la especie CuOH^+ (38.2%) (Tabla 24).

Zeolita

Características de la zeolita

Las características del material fueron proporcionadas por el proveedor (Materiales Industriales, S.L.P) mediante su hoja de seguridad, reportando las siguientes características: Formula: $(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)_4 (\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72})_{24}\text{H}_2\text{O}$, pH 8.2, tamaño de poro: 2.45-5.25 Å, retención de agua: hasta 50% de su peso cuando es deshidratado, densidad: 2.2 g/cm³. El análisis químico correspondiente se muestra en la siguiente tabla.

Compuesto	Porcentaje
SiO ₂	65.4%
Al ₂ O ₃	11.2%
CaO	0.33%
MgO	0.36%
K ₂ O	1.55%
Na ₂	0.69%
Fe ₂ O ₃	1.33%

Estudios de adsorción en lote.

Se calcularon los porcentajes de remoción de acuerdo con la variación de la masa de zeolita, así como el coeficiente de distribución (K_d) reportado por (Erdem & Donat, 2004) a través de las siguientes ecuaciones:

$$\% \text{remoción} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100$$

C_0 concentración inicial en solución (mg/L), C_f concentración final en la solución (mg/L).

$$K_d = \frac{C_a}{C_s} \times \frac{V}{m}$$

C_a Concentración de metal en el adsorbente, C_s Concentración de metal en solución, V volumen de solución (mL) y m masa de adsorbente (g)

Se observa (Tabla 34) el incremento en la eficiencia de remoción con respecto al incremento de la masa, sin embargo desde la masa mínima probada (5.0 g/L) se obtuvieron eficiencias significativas de más del 90%, a partir de la concentración de 25 g/L las eficiencias no

incrementan significativamente, este comportamiento era esperado pues se tiene mayor cantidad de sitios activos donde el cobre puede ser retenido, no obstante a partir de los 25 g/L el adsorbato parece haber alcanzado la máxima cantidad que puede ser retenida por la zeolita. En el caso de los valores de K_d estos incrementan respecto al decremento de la masa y la concentración del cobre, estos resultados indican que sitios energéticamente menos favorables se involucran con el decremento de la masa, asimismo, en las zeolitas naturales, los metales pueden alcanzar la saturación, lo que significa que el metal llena los posibles sitios disponibles y la adsorción adicional solo podría tener lugar en nuevas superficies (Erdem & Donat, 2004). Ouki & Kavannah (1997), reportan una remoción del 30% utilizando 5.0 g/L de clinoptilolita y una concentración de 30 mg/L de cobre, en este caso con la misma cantidad de zeolita se obtuvieron remociones del 93.1% para concentraciones de 58.0 mg/L de cobre en 24h de tiempo de equilibrio.

Tabla 34. Porcentajes de remoción y coeficientes de distribución de los experimentos en lote con cobre y zeolita

Masa de zeolita (g)	% eficiencia	K_d (mL/g)
0.3548	92.3	2178.8
0.7053	97.1	2332.9
1.75	98.2	1129.0
3.50	98.9	530.4
7.01	99.5	590.9

Se probaron los modelos de Langmuir, Freundlich y Redlich–Peterson para el ajuste de los valores en el equilibrio, el ajuste se realizó por mínimos cuadrados, los mejores ajustes se obtuvieron para los modelos de Langmuir y Freundlich (Figura 28), R^2 0.9766 y 0.9712 respectivamente, aunque generalmente las zeolitas naturales se ajustan mejor al isoterma de Langmuir (Wang & Peng, 2010) (Álvarez et al., 2003) (Erdem & Donat, 2004). Los valores de las constantes se muestran en la Tabla 35. En este caso el valor de Q_m resulta ser mayor a los reportados por otros trabajos, Erdem & Donat, (2004), reporta valores de Q_m de 8.97 mg/g y K_L de 0.0011 L/mg y Abdel et al., (2011) reportan valores de $Q_m = 1.118$ mg/g y K_L 8.66 L/mg, siendo este último parámetro una constante relacionada con la afinidad entre un adsorbente y un adsorbato. Para un buen adsorbente, generalmente es deseable una alta capacidad de adsorción teórica Q_{max} y una pendiente de isoterma de sorción inicial pronunciada (es decir, un alto K_L). (Tran et al., 2017). En este caso se obtuvieron valores de Q_m altos, no así en el caso de los valores de K_L .

La isoterma de sorción de Freundlich generalmente se ajusta a los datos experimentales en un amplio rango de concentraciones. Esta isoterma da una expresión que abarca la heterogeneidad de la superficie y la distribución exponencial de los sitios activos y sus energías. En este caso se obtienen valores de K_F y n mayores a los reportados por otros autores como (Erdem & Donat, 2004) quien también obtiene buenos ajustes para ambos modelos, teniendo un K_F de 1.35 mg/g y n de 0.30. Valores de n entre 0 a 10 muestran una buena adsorción, en este caso se obtuvieron valores de 0.925. El valor numérico de $n < 1$ indica que la capacidad de adsorción se suprime solo ligeramente a concentraciones de equilibrio más bajas. Asimismo, la teoría de Freundlich indica que los isotermas de adsorción comienzan a ser lineales cuando $n = 1$, favorable cuando $n < 1$ y desfavorable cuando $n > 1$ (Tran et al., 2017) por lo que en este caso la isoterma resulta favorable.

Los valores de los modelos y los datos de la isoterma dejan ver que el proceso de adsorción es favorable para la remoción de cobre utilizando zeolita natural, estos resultados coinciden con los obtenidos al inicio del tratamiento en los PCW-Z, antes de que el sustrato se saturara con la presencia de otros iones (tanto de la solución nutritiva como los presentes en el agua residual, especialmente calcio como se mencionó anteriormente) pues cabe señalar que las pruebas de adsorción en lote no contenían solución nutritiva.

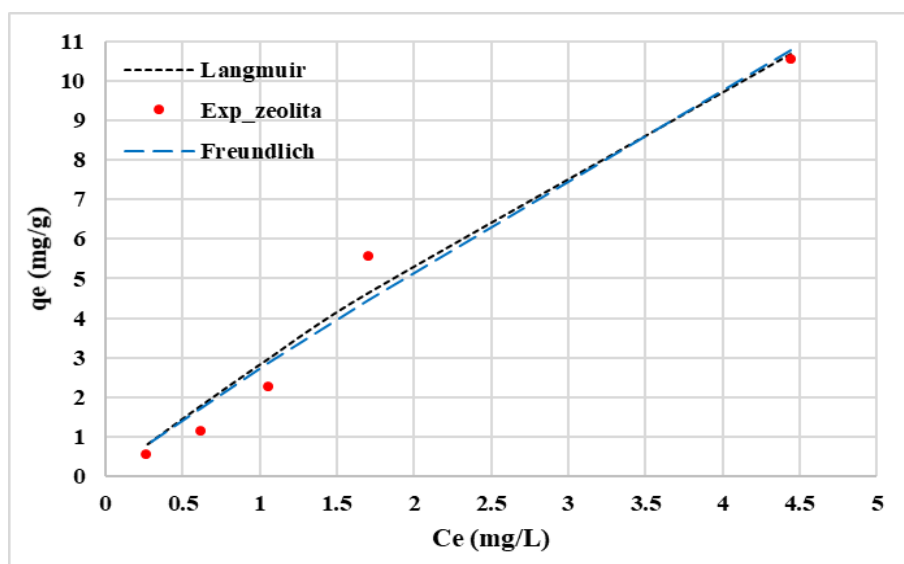


Figura 28. Isoterma de adsorción del cobre en un agua residual de la industria del electroplating con zeolita natural (clinoptilolita) pH 7.5, $T^\circ 25^\circ\text{C}$ y $t = 48\text{h}$

Tabla 35. Valores de las constantes de los modelos isotérmicos

Langmuir		Freundlich	
Q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	K _F (mg/g)/(mg/L) ⁿ	n
48.5	0.054	2.71	0.925

Cinéticas

Los datos cinéticos muestran que se ajustan a un modelo de pseudo-segundo orden (PSO), aunque se ha mencionado que para la remoción de metales el proceso se describe mejor por modelos de pseudo-primero orden (Wang & Peng, 2010), en este caso el ajuste para el PSO fue de R² 0.9955 (Figura 29).

De acuerdo a los resultados cinéticos, la adsorción del cobre incrementa con el tiempo. Después de 24 h se alcanzó una remoción del 96.6%, con capacidades de adsorción de q_e 2.28 mg/g y una constante de velocidad k = 0.016 g/mg*min. Álvarez et al., (2003), reportan no alcanzar más del 90% de eficiencias en 6 horas con capacidades de adsorción de 5.3 mg/g, cabe señalar que las soluciones trabajadas fueron sintéticas con solo la presencia del metal en el agua, caso contrario al agua residual tratada en este caso, que, como se mencionó anteriormente, la presencia de otras sustancias puede tener efectos desfavorables en la adsorción. Asimismo, este autor menciona que el tiempo de equilibrio para la sorción de metales en las zeolitas parece depender de las concentraciones de metales iniciales como ocurre con otros sorbentes.

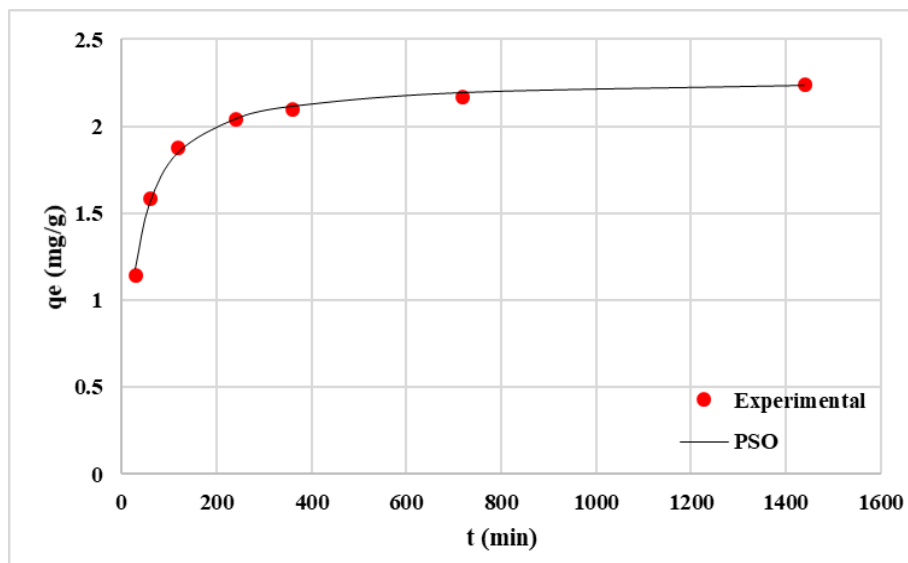


Figura 29. Evolución de la adsorción total del cobre para el agua residual del electroplating Co 58.0 mg/L a 25 °C

Las capacidades de adsorción se encuentran por debajo de la mayoría de los valores reportados por otros trabajos donde se tiene una capacidad máxima de adsorción de entre 0.405 a 0.13 meq/g de zeolitas naturales, en este caso se tiene una capacidad de 0.085 meq/g, no obstante, se han llegado reportar valores de 0.022 meq/g (Wang & Peng, 2010), asimismo Ouki & Kavannagh, (1997) reporta valores para la clinoptilolita con cobre de $q_{\text{máx}}$ 3.8 mg/g (en este caso se registró un valor de 2.28 mg/g). Referente a la velocidad de adsorción, el valor obtenido se encuentra en el rango reportado por otros autores para cobre con clinoptilolita, teniendo valores desde 0.021 hasta 1.88×10^{-5} (g/mg*min) (Blanchard et al., 1984)(Wang & Peng, 2010). A pesar de obtener buenas eficiencias de remoción en todo el rango de masa probado (%R > 90%), los resultados en los PCW resultan ser significativamente más bajas, con remociones máximas de 62.0% (Figura 24).

Comparación de las eficiencias de depuración del tratamiento convencional y el no convencional

Comparando ambos sistemas de tratamiento se observaron aciertos y limitaciones, en la siguiente tabla se muestran los aspectos evaluados de manera general para ambos sistemas

Aspecto	Precipitación química	PCW
Gasto energético	+++	+
Mantenimiento	+++	+
Eficiencia de tratamiento	++	+
Generación de residuos	+++	-
Servicios ambientales	-	+++

+++ alto, ++ medio, + bajo, - nulo (la clasificación se realizó basándose en los reportado por (Red ALFA TECSPAR, n.d.)

Referente al gasto energético, en el caso de la precipitación química se tiene como antecedente el consumo de energía por bombas, motores de los sistemas de mezcla y filtros prensa para el tratamiento de lodos. Caso contrario en los humedales artificiales el consumo energético puede ser nulo o reducirse al uso de bombas para recirculación del agua, el resto funciona por gravedad. Siguiendo con los aspectos antes mencionados, el mantenimiento en las plantas de tratamiento de precipitación químicas es más alto, las horas hombre aplicadas requieren de un operador que adicione reactivos y monitoree parámetros, así como el vaciado de tanques y tratamiento de los lodos para su disposición, al utilizar equipos electromecánicos incrementa la posibilidad de fallas de los mismos y por ende un mantenimiento constante. En el caso de los humedales, la responsabilidad del operador puede reducirse al monitoreo en intervalos de tiempo más altos.

Una de las limitaciones de los tratamientos no convencionales como los humedales es la velocidad de tratamiento, la cual va de la mano con el uso de energía por parte de los procesos, es decir, las tecnologías convencionales, en las que los procesos transcurren de forma secuencial en tanques y reactores, y a velocidades aceleradas (gracias al aporte de energía), en las tecnologías no convencionales se opera a velocidad “natural” (sin aporte de energía), desarrollándose los proceso en un único “reactor-sistema”, sin embargo el ahorro de energía se compensa con una mayor necesidad de superficie (Red ALFA TECSPAR, n.d.).

Respecto a la eficiencia de tratamiento, se obtuvieron porcentajes de eliminación de cobre mayores en el caso de la precipitación química, 94.4%, como se puede observar en la Figura 30, en el caso del resto de los parámetros se tienen porcentajes de remoción de DQO y SST similares, sin embargo, se destaca una mayor remoción de los detergentes reportado como SAAM por parte de los PCW.

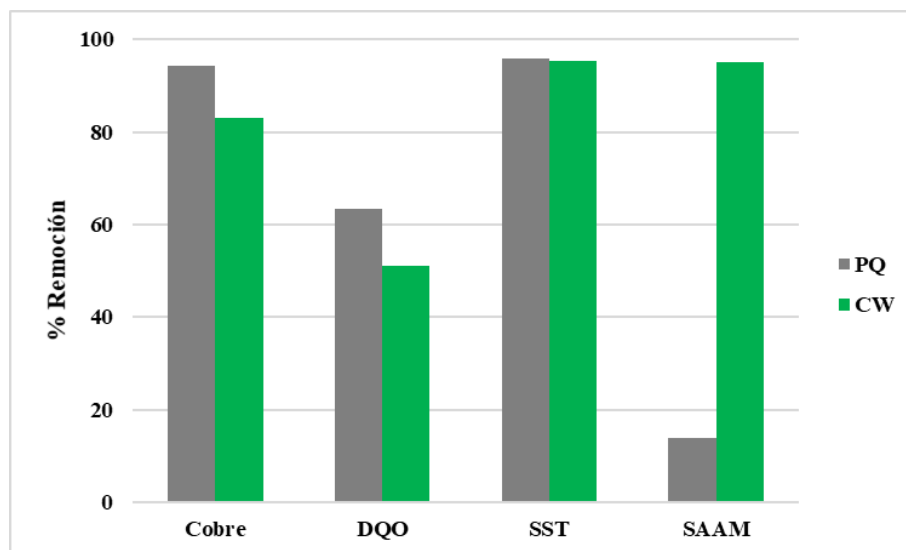


Figura 30. Comparación de las eficiencias de remoción de los compuestos del agua residual de la industria del electroplating por tratamiento convencional (PQ) y no convencional (CW).

Respecto a otros parámetros a considerar, uno de las características con mayor dificultad para su tratamiento, por ambos procesos, es la conductividad eléctrica, en el caso de la precipitación química se redujo cerca del 50%, con un valor de salida de 13.1 mS/cm, sin embargo, este valor se encuentra alejado del LMP requerido. El tratamiento con PCWs, no logró mejorar este valor, caso contrario, la conductividad eléctrica permaneció igual al de entrada e incluso incrementó, esto debido a la adición de la solución nutritiva para el mantenimiento de las plantas, es recomendable entonces disminuir al máximo la adición de otras sustancias y evaluar los efectos sobre las especies vegetales. Para parámetros como pH, los PCWs se destacan por su capacidad buffer, ya que los valores de salida rondaron en la neutralidad, teniendo un pH promedio de 6.98. En contraparte la precipitación química tiene valores de pH en efluente de 10.5 (valor necesario para una remoción máxima del cobre), por lo que sería necesaria la adición de reactivos químicos para tener el pH requerido para la

descarga del agua al alcantarillado, lo que representa desventajas tanto económicas como ambientales.

Finalmente, en cuanto a la generación de lodos, la prueba más eficiente obtenida utilizando precipitación química como tratamiento, genera 96 mL/L de lodo, mientras que las pruebas en los PCWs no se tiene generación de lodo, salvo los sólidos que puedan precipitar provenientes del agua residual, que en este caso se registraron 6 mL/L de sólidos sedimentables. Este hecho sumado a los anteriores puede reducir significativamente el costo de tratamiento, ya que actualmente se tiene un gasto aproximado de \$300.0 MXN por cada 200 L de lodo dispuesto. Además de generar menor impacto ambiental por medio de la reducción de residuos sólidos.

Recomendaciones para la aplicación de los humedales construidos como tratamiento de aguas residuales de la industria del electroplating

Es posible observar bajo los resultados obtenidos de los prototipos de humedales construidos, que estos sistemas reducen las desventajas de los sistemas convencionales, especialmente en los rubros de generación de lodos, consumo de reactivos y energía, y la reducción en las horas hombre para la operación y mantenimiento, lo que les otorga un carácter ecológico e incluso más “sostenible”. Además, estos sistemas fueron eficientes en la remoción de contaminantes como metales pesados específicamente el cobre, sólidos suspendidos y detergentes. Sin embargo, es necesario intensificar los sistemas con el uso de materiales adsorbentes tales como la zeolita y residuos con capacidad de retención de metales como la escoria. A pesar de las eficiencias alcanzadas, la variada composición del agua residual puede generar afectaciones significativas, llevando a la saturación de los sustratos y disminuyendo la capacidad de depuración.

Se pudo observar que las principales afectaciones en los PCW fueron los altos valores de conductividad eléctrica lo cual, no solo generó afectaciones en la plantas, si no que disminuyó significativamente los eficiencias en la remoción de cobre, y como reflejo de esto la disminución en la remoción de DQO; en el caso de la zeolita los valores de conductividad eléctrica fueron menores durante todo el tratamiento, 50% menos respecto a los de escoria, esto se debe a que el tipo de material funge como intercambiador de cationes, por lo que los

presentes en el agua residual quedaron retenidos por la zeolita, no obstante, este hecho repercutió en las eficiencias de remoción de cobre debido a la competencia por los sitios de adsorción, siendo menores a lo de escoria en la mayor parte del periodo de tratamiento.

En relación con lo anterior, si bien el agua residual por si sola tiene valores altos de conductividad eléctrica, estos se vieron incrementados por la adición de la solución nutritiva, sumado a esto, al estar aplicando un sistema de recirculación, los iones de dicha solución se acumularon en el sistema repercutiendo en las eficiencias antes mencionadas. Por lo anterior se recomienda que para trabajos futuros la aplicación de aditivos sea en las menores cantidades posibles, además es necesario realizar experimentos para establecer un tiempo de retención óptimo para la remoción de cobre como principal contaminante y con ello cambiar el sistema, en principio con funcionamiento en batch y posteriormente probarlo en continuo.

Otras pruebas que se podrían realizar es la aplicación de efluentes combinados, es decir, el agua residual doméstica (proveniente de sanitarios, cocina u otras áreas de la industria) con el agua de la etapa de lavado, esto con el fin de incrementar la carga orgánica y los nutrientes y así evitar la adición de la solución nutritiva, lo que además promovería la generación de nuevos microorganismos que pueden favorecer la remoción de metales, ya que como se mencionó anteriormente las bacterias sulfato reductoras dan pie a uno de los principales mecanismos de remoción de los metales en humedales construidos.

Basándonos en los resultados que se obtuvieron los PCWs pueden ser alternativas viables para el tratamiento del agua residual de la industria del electroplating, sin embargo estos deberán aplicarse como sistemas intensificados, primero con el uso de materiales que mejoren la remoción de los contaminantes de interés, segundo con un pretratamiento adecuado del agua residual y finalmente como sistemas híbridos, es decir, acoplarlos a operaciones que reduzcan los contaminantes que persisten después del tratamiento con PCWs, por ejemplo, la conductividad eléctrica.

Respecto al último punto, los resultados obtenidos dejan ver que ambos sistemas (convencional y no convencional) son eficientes en el tratamiento del agua residual, por lo cual un área de oportunidad sería la aplicación de los dos procesos como un tren de tratamiento, es decir, la precipitación química como tratamiento primario y los humedales construidos como sistemas de refinamiento, ya que como se observó, estos presentan buenas

eficiencias a concentraciones bajas de los constituyentes, asimismo, aplicando ambos sistemas se podría reducir la cantidad de reactivos utilizada en la precipitación química al disminuir el valor del pH requerido en el tratamiento y como consecuencia de la reducción de reactivos se reduciría además la cantidad de lodos generados por el tratamiento convencional así como gasto energético al ser menor el tiempo de reacción.

Las nuevas tecnologías requieren de mejoras y adaptaciones y los humedales construidos aplicados al tratamiento de efluentes industriales no son la excepción, sin embargo, los resultados de esta investigación muestran que esta tecnología es muy prometedora como alternativa de sistemas menos “sostenibles”. Es posible decir entonces que existen alternativas que disminuyen las desventajas de los tratamientos convencionales, y que, además, permiten transitar a realizar procesos más sostenibles con vías a la adopción de esquemas de reúso del agua residual. Las investigaciones en tratamiento de agua deben ahora explorar la aplicación de nuevas tecnologías y/o tecnologías híbridas, así como la búsqueda de un cierre de ciclos en los insumos utilizados en la industria (incluidos el agua), estos son temas con amplias oportunidades de estudio y que apremian ser abordados si queremos asegurar agua de calidad para las generaciones futuras.

CONCLUSIONES

La evaluación de dos tipos de tratamientos, convencional y no convencional, permitió generar alternativas para la depuración del agua residual de la etapa de lavado de piezas de una industria dedicada al electroplating, la cual de acuerdo con la caracterización sobrepasa los límites máximos permisibles establecidos por la normatividad mexicana tanto nacional como local. Se observó que complejidad de la composición del agua residual generó fluctuaciones en las eficiencias de tratamiento especialmente en el tratamiento no convencional. A continuación, se describen las conclusiones para cada tratamiento.

Tratamiento convencional

La presencia de otras sustancias en el agua residual afectó la remoción de los iones metálicos de cobre en el agua, incrementando el valor de pH teórico en el que ocurre la formación de especies sólidas, las mejores eficiencias se obtuvieron a 9 y 11 para todos los álcalis probados. Tanto teórica como experimentalmente se observó el carácter anfotérico de los metales pues a pH superior a 11 la concentración de cobre en solución se vio incrementada.

Las concentraciones más bajas de cobre se obtuvieron utilizando $\text{Ca}(\text{OH})_2$, en comparación con los reactivos NaOH y Na_2CO_3 , siendo este último el menos eficiente. Tanto con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como con la mezcla $\text{CO}_3\text{-OH}$ en proporción 30-70 se obtuvo el mayor porcentaje de remoción (94.9%), no obstante, el pH en el cual se obtuvo este porcentaje fue mayor para la mezcla $\text{CO}_3\text{-OH}$. En el caso de la mezcla $\text{CO}_3\text{-OH}$ en proporción 50-50 se obtuvo un porcentaje significativo de remoción de cobre (93.6%) en un pH más bajo respecto a los precipitantes antes mencionados. Se concluye entonces que los experimentos donde se utilizó hidróxido de calcio los porcentajes de remoción son similares, además de que conforme disminuye la proporción de hidróxido, disminuyen la eficiencia, sin embargo, la presencia de carbonatos permitió remociones superiores al 90% a pH más bajos, no obstante, se utilizó mayor cantidad de reactivo en comparación con el uso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ simple.

Con base en lo anterior la precipitación química es tecnología factible para la remoción de cobre utilizado como reactivos precipitantes el $\text{Ca}(\text{OH})_2$, la mezcla $\text{CO}_3\text{-OH}$ en proporción 50-50 y 30-70. Con estos mismos reactivos se alcanzaron los LMP para sólidos suspendidos totales, sin embargo, para DQO y detergentes la eficiencia no es suficiente para alcanzar el

valor requerido. La CE resultó ser una limitante importante en el tratamiento, solo con el reactivo $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se obtuvo una disminución del valor inicial, para los reactivos que en su composición contienen sodio este valor se incrementó.

Se obtuvo la menor cantidad de lodo (tanto húmedo como seco) utilizando Na_2CO_3 , sin embargo, con este álcali, como se mencionó anteriormente, se obtuvieron las menores eficiencias de remoción. Se observó una mejor composición del lodo en las pruebas con hidróxidos de calcio, no obstante, se obtuvo un mayor volumen. Para las pruebas donde se utilizaron proporciones de $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Ca}(\text{OH})_2$, el volumen de lodo es similar en todos los experimentos, sin embargo, en la prueba $\text{CO}_3\text{-OH}$ en proporción 30-70 se obtuvo la mayor cantidad de lodo en peso representando un costo extra en la disposición.

Tratamiento no convencional

El desarrollo de la planta resultó más eficiente utilizando zeolita como sustrato, como consecuencia se presentó una mayor tasa en el consumo de agua respecto a los prototipos con escoria. Basados en la correlación de los datos climáticos y el número de plantas se concluye que este último es el factor más importante en los procesos de evaporación de agua en los humedales construidos. Dentro de esta misma línea el valor del consumo de agua disminuyó a lo largo del tratamiento presentándose como mecanismo de defensa por parte de la planta a los constituyentes del agua residual. El uso de la zeolita como sustrato permitió obtener una menor pérdida en el número de plantas al final del proceso de tratamiento. En el caso de la escoria como sustrato la planta se vio severamente afectada hasta ser nulo el número de las mismas llegando a la marchitez total

Al igual que en el tratamiento convencional la conductividad eléctrica fue una de las principales limitaciones que se detectaron en la eficiencia del tratamiento. La zeolita presentó valores más bajos en este parámetro debido a su capacidad como intercambiador iónico y una mayor presencia de plantas, sin embargo, esto generó una disminución en las eficiencias de eliminación del cobre. Es necesario evaluar el proceso de tratamiento sin la adición de solución nutritiva para tener datos de este parámetro sin interferencias por otros iones.

De forma general se concluye que los PCW fueron efectivos en la eliminación de cobre a bajas concentraciones, presentándose eficiencias mayores al 90% en las primeras cuatro

semanas de tratamiento. La aplicación prolongada de altas concentraciones de contaminantes generó una saturación de los prototipos disminuyendo la eficiencia de depuración. Después de la semana 16 de tratamiento las remociones fueron de un 10% en promedio para ambos sustratos. Para el caso del resto de los parámetros, las eficiencias para SST y detergentes se pueden considerar altas, para los SST se alcanzaron los límites máximos permisibles establecidos. Respecto a los detergentes los porcentajes de remoción también se mantuvieron constantes durante todo el proceso. En el caso de la DQO se obtuvieron eficiencias cercanas al 50% en las primeras 6 semanas de tratamiento, no obstante, durante los siguientes muestreos la eficiencia de remoción disminuyó significativamente hasta ser nula.

Se obtuvieron mejores remociones de cobre utilizando escoria metalúrgica como sustrato, bajo estos resultados se observó que las plantas no representan el principal componente de los humedales para la remoción de metales, sin embargo, estas fueron de utilidad en la remoción de los sólidos y los detergentes, además se presentó mayor consumo de agua en los sistemas plantados, lo que representa una ventaja al momento de desarrollar humedales de descarga cero.

Con referencia a las pruebas de adsorción en lote, la zeolita alcanzó su capacidad máxima de adsorción utilizando 25 g/L de material, asimismo, los datos obtenidos para este sustrato se ajustaron tanto al modelo de Langmuir como al de Freundlich, no obstante, presenta un R^2 ligeramente mayor el modelo de Langmuir, los valores de las constantes fueron mayores respecto a los reportados por otros trabajos. Los resultados dejan ver una isoterma favorable para la adsorción de cobre en zeolita lo que coincide con los resultados obtenidos al inicio del tratamiento en los PCW-Z antes de la saturación. Los datos cinéticos se ajustaron a un modelo de pseudo-segundo orden, después de 24 h se alcanzó una remoción del 96.6%, con capacidades de adsorción de q_e 2.28 mg/g y una constante de velocidad $k = 0.016$ g/mg*min, resultando ligeramente mayor a la de la escoria.

Para el caso de la escoria metalúrgica, los datos de adsorción se ajustaron mejor al modelo de Freundlich, sin embargo, de acuerdo a los datos estos presentaron una curva cóncava, siendo indicativo de una adsorción no favorable, sin embargo dados los resultados de remoción de cobre en los PCW se concluye que la adsorción no es el principal mecanismo de remoción de metales utilizando escoria, por lo que se les atribuye a otros mecanismos

como la precipitación, co-precipitación y/o la complejación. Con referencia a los datos cinéticos, la escoria presentó la mayor remoción en 120 min, los datos presentaron un mejor ajuste a un modelo de pseudo-segundo orden con q_e 1.94 mg/g y una constante de velocidad $k_2 = 0.014$ g/mg*min, siendo ligeramente más bajos que los presentados por la zeolita.

Adicionalmente se concluye que la constitución de ambos materiales, escoria y zeolita, favorece el intercambio de cationes de metales pesados con ligandos superficiales, por lo que son sustratos adecuados para intensificación de los humedales construidos para la depuración de aguas residuales de la industria del electroplating.

Finalmente comparando ambos tratamientos, se observan eficiencias similares en la remoción de los contaminantes, sin embargo, los PCWs en un periodo más amplio de tratamiento sufrieron una saturación en el sistema. A pesar de esto, siguen destacando las ventajas frente a los sistemas convencionales como son un menor gasto energético, la baja o nula generación de lodos y el uso de reactivos químicos, por lo que las pruebas piloto dejan ver la factibilidad de investigar y desarrollar sistemas alterativos a los convencionales superando sus limitaciones para ofrecer agua de calidad que pueda incluirse en esquemas de sostenibilidad por parte de las industrias.

Referencias

- Abdel, O. E., Reiad, N. A., & Elshafei, M. M. (2011). A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents. *Journal of Advanced Research*, 2(4), 297–303. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2011.01.008>
- Ahmaruzzaman, M. (2011). Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Advances in Colloid and Interface Science*, 166(1–2), 36–59. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.04.005>
- Al-saydeh, S. A., El-naas, M. H., & Zaidi, S. J. (2017). Copper Removal from Industrial Wastewater : A Comprehensive Review Graphical abstract Copper cementation on Iron Abstract. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.07.026>
- Alderete, M., Valles, M., Canales, S., Peralta, M. del R., & Orrantía, E. (2019). BIOCONCENTRACIÓN DE Pb, Cd Y As EN BIOMASA DE *Eleocharis macrostachya* (CYPERACEAE). *Rev. Int. Contam. Ambie*, 35, 93–101. <https://doi.org/10.20937/RICA.2019.35.esp03.11>
- Alkurdi, S. S. A., Al-juboori, R. A., Bundschuh, J., & Hamawand, I. (2019). Bone char as a green sorbent for removing health threatening fluoride from drinking water. *Environment International*, 127(March), 704–719. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.03.065>
- Alvarado, I., Antuna, D., Reyes, M., García, A., Vázquez, A., González, L., ... Quintos, M. (n.d.). Procesos fisicoquímicos para remoción de contaminantes en el agua (breve revisión). Retrieved from [https://www.repositoriodigital.ipn.mx/bitstream/123456789/8213/1/PROCESOS ...pdf](https://www.repositoriodigital.ipn.mx/bitstream/123456789/8213/1/PROCESOS...pdf)
- Álvarez, E., García, A., & Querol, X. (2003). Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. *Water Research*, 37, 4855–4862. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.08.009>
- Amer, S. I. (2011). Treating Metal Finishing Wastewater. *Environmental Technology*, (April 1998), 1–7.
- Apaza, D. W. (2015). Remoción de metales plomo (Pb) y zinc (Zn) de las aguas del Río T'Orío Q'Ocha por precipitación alcalina en la Ciudad de Juliaca. Puno, Perú.
- Arias, S., Betancur, F., Gómez, G., Salazar, J., & Hernández, M. (2012). Fitorremediación con humedales artificiales para el tratamiento de aguas residuales porcinas. *Informador Técnico (Colombia)*, 74, 12–22.
- Association American Public. (1999). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. (A. D. Eaton, L. S. Clescer, M. A. H. Franson, E. W. Rice, & A. E. Greenberg, Eds.) (20th ed.). American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.
- Barakat, M. A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4(4), 361–377. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.07.019>

- Barbooti, M. M., Altameemi, A., Najah, M., & Al-shuwaiki, N. (2011). Removal of Heavy Metals Using Chemicals Precipitation. *Eng. & Tech. Journal*, 29(3).
- Blais, J. F., Djedidi, Z., Cheikh, R. Ben, Tyagi, R. D., & Mercier, G. (2008a). Metals Precipitation from Effluents : Review. *Pract. Period. Hazard. Toxic Radioact. Waste Manage*, 12(July), 135–149.
- Blais, J. F., Djedidi, Z., Cheikh, R. Ben, Tyagi, R. D., & Mercier, G. (2008b). Metals Precipitation from Effluents : Review. *Practice Periodical of Hazardous Toxic and Radioactive Waste Management*, 3(July). [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)1090-025X\(2008\)12](https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-025X(2008)12)
- Blanchard, G., Maunaye, M., & Martin, G. (1984). Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Re.*, 18(12), 1501–1507.
- Bosch, P., Bosch Giral, P., & Schifter, I. (2003). *Zeolita: una piedra que hierve*. (Fondo De Cultura Economica USA, Ed.) (Volumen 55).
- Chen, Q., Yao, Y., Li, X., Lu, J., Zhou, J., & Huang, Z. (2018). Journal of Water Process Engineering Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates. *Journal of Water Process Engineering*, 26(October), 289–300. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.11.003>
- Chen, X., Hou, W. H., Song, G. L., Wang, Q. H., & Beijing, T. (2011). Adsorption of Cu , Cd , Zn and Pb Ions from Aqueous Solutions by Electric Arc Furnace Slag and the Effects of pH and Grain Size, 25(1), 105–114.
- Chu, W. E. I. (1999). Lead metal removal by recycled alum sludge. *Wat. Res*, 33(13), 3019–3025.
- Chutia, P., Kato, S., Kojima, T., & Satokawa, S. (2009). Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites, 162, 440–447. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.061>
- CONAGUA. (2018). Eestadística del Agua en México 2018. México. Retrieved from http://sina.conagua.gob.mx/publicaciones/EAM_2018.pdf
- Cortéz, E. (2017). *Determinación de la capacidad de remoción de cobre en aguas residuales d ela industria galvánica a través de la acción del micelio Pleurotus sajorcaju*. Universidad Central de Ecuador.
- Cuppett, J. D., Duncan, S. E., & Dietrich, A. M. (2006). Evaluation of Copper Speciation and Water Quality Factors That Affect Aqueous Copper Tasting Response, 689–697. <https://doi.org/10.1093/chemse/bjl010>
- De Boodt, M. F. (1986). Application of the Sorption Theory to Eliminate Heavy Metals from Waste Waters and Contaminated Soils. In *Interactions at the Soil Colloid — Soil Solution Interface* (pp. 293–320).
- Dimitrova, S. (1996). Metal sorption on blast-furnace slag. *Water Research*, 30(95), 228–232.
- Dimitrova, S. V., & Mehanjiev, D. R. (2000). Research note interation of blast-frunce salg

with heavy metal ions in water solutions, *34*(6), 3–7.

- Dunlop, J., Mcgregor, G., & Horrigan, N. (2005). Potential impacts of salinity and turbidity in riverine ecosystems regional target setting for riverine ecosystems in Queensland. Queensland: The National Action Plan for Salinity and Water Quality Water Quality State-level Investment project.
- Erdem, E., & Donat, R. (2004). The Removal of Heavy Metal Cations by Natural Zeolites The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal Of Colloid and Interface Science*, *280*(309–314). <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.028>
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, *92*(3), 407–418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
- Galizia, J. (2008). Water Resources in the future: problems and solutions. *Estudios Avanzados*, *22*(63), 7–16.
- Galván, J. . (2016). Evaluación de sistemas de huemdales construidos para la disminución de la concentración de metales pesados generados por los drenajes ácidos de minería. Universidad Tecnológica de Pereira.
- García, R. (2014). Caracterización y propuesta de tratamiento de las aguas residuales de la industria de galvanizado de lámina por inmersión en caliente. Universidad de San Carlos de Guatemala.
- Ghorpade, A., & Ahammed, M. M. (2018). Water treatment sludge for removal of heavy metals from electroplating wastewater, *23*(1), 92–98.
- Golterman, H. L., Clymo, K. E., & Clymo, R. S. (1975). Physiological Limnology. In: An Approach to the Physiology of Lake Ecosystem. *Elsevier Scientific Publications Co, Amsterdam*, 489.
- Grupo México. (2009). *Desarrollo sustentable un reto continuo '09*. Retrieved from <http://www.southerncoppercorporation.com/ESP/dessos/IDS/IDS2009ESP.pdf>
- Hellings, S. E., Gallagher, J. L., & Gallagher, L. (1992). The effects of salinity and flooding on *Phragmites australis*, *29*(1), 41–49.
- Ibrahimi, M. M., & Sayyadi, A. S. (2015). Application of natural and modified Zeolites in removing heavy metal Cations from aqueous media: an overview of including parameters affecting the process, (April), 1–7.
- INECC. (1993). Norma Oficial Mexicana para Emisiones de Bióxido de Azufre (S02) y Material Particulado de la Industria del Cobre y del Zinc. Retrieved from https://www.inecc.gob.mx/repositorio/ae/ae_004721.pdf
- Inglezakis, V. J., Loizidou, M. D., & Grigoropoulou, H. P. (2002). Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} and Cu^{2+} on natural clinoptilolite, *36*, 2784–2792.
- Jurse, A., Vrhovsek, D., Zupancic, M., Bozic, G., & Gaberscik, A. (2015). Effect of wastewater salinity on treatment performance of vertical constructed wetland and

- growth of poplars in sand. *Sylwan*, 158(December).
- Karimi, H. (2017). Effect of pH and initial Pb(II) concentration on the lead removal efficiency from industrial wastewater using Ca(OH)₂. *International Journal of Water and Wastewater Treatment*, 3.2.
- Kim, D., Shin, M., & Choi, H. (2008). Removal mechanisms of copper using steel-making slag : adsorption and precipitation, 223, 283–289. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.226>
- Kumar, A., Abbassi, R., Kumar, N., Satya, S., Sreekrishnan, T. R., & Mishra, B. K. (2012). The removal of heavy metals in wetland microcosms : Effects of bed depth , plant species , and metal mobility. *Chemical Engineering Journal*, 211–212, 501–507. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.039>
- Lara, J. A. (1999). Depuración de aguas residuales municipales con humedales artificiales. Universidad Politécnica de Cataluña.
- Leinonen, H., & Lehto, J. (2001). Purification of metal finishing waste waters with zeolites and activated carbons. *Waste Management & Research*, 19, 45–57.
- Li, X., Zhiwu, L., & Qu, J. (2017). Separation of Cu(II) from Cd(II) in sulfate solution using CaCO₃ and FeSO₄ based on mechanochemical activation. *RSC Adv*, 7(January). <https://doi.org/10.1039/C6RA25412H>
- Lissner, J., & Schierup, H. (1997). Effects of salinity on the growth of *Phragmites australis*. *Aquatic Botany*, 55, 247–260.
- López, F., López, A., & Pérez, C. (1996). The adsorption of copper (II) ions from aqueous solution on blast furnace sludge. *Journal of Materials Science Letters* , (August), 2–5. <https://doi.org/10.1007/BF00240790>
- Mant, C., Costa, S., Williams, J., & Tambourgi, E. (2006). Phytoremediation of chromium by model constructed wetland, 97, 1767–1772. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.09.010>
- Masschelein, W. J., Devleminck, R., & Genot, J. (1985). The feasibility of coagulant recycling by alkaline reaction of aluminium hydroxide sludges. *Water Research*, 19(1).
- Mayerly, A., Oyuela, L., Wilmar, D., & Gutiérrez, M. (2017). Chemosphere Native herbaceous plant species with potential use in phytoremediation of heavy metals , spotlight on wetlands- A review, 168, 1230–1247. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.075>
- Mayes, W. M., Batty, L. C., Younger, P. L., Jarvis, A. P., Kõiv, M., Vohla, C., & Mander, U. (2008). Wetland treatment at extremes of pH : A review. *Science of the Total Environment*, The, 407(13), 3944–3957. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.06.045>
- Mercado-Borraro, B. M., González-Chávez, J. L., Ramírez-Zamora, R. , & Schouwenaars, R. (2018). Valorization of Metallurgical Slag for the Treatment of Water Pollution : An Emerging Technology for Resource Conservation and Re-utilization. *Journal of*

Sustainable Metallurgy, 4, 50–67. <https://doi.org/10.1007/s40831-018-0158-4>

- Mercado, B., Schouwenaars, R., Litter, M., Montoya, C., & Ramírez, R. (2014). Metallurgical Slag as an Efficient and Economical Adsorbent of Arsenic. *Water Reclamation and Sustainability*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-411645-0.00005-5>
- Mirbagher, S. A., & Hossein, S. . (2004). Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatment for the removal of copper and chromium with the objective of reuse. *Desalination*, (171), 85–93.
- Mirbagherp, S. A. (2004). Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatment for the removal of copper and chromium with the objective of reuse. *Desalination*, 171, 85–93. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.03.022>
- Mladosich, A. (2011). Evaluación de la eficiencia de remoción de manganeso en agua potable para consumo humano, d ela ciudad de Navojoa, Sonora, utilizando zeolita natural. Universidad de Sonora. Retrieved from <http://repositorioinstitucional.uson.mx/bitstream/handle/unison/727/mladosichestradaa%20antonio.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Naja, G., & Volesky, B. (2009). Treatment of Metal-Bearing Effluent: Removal and Recovery. *Heavy metal in the Environment 73168_C009.indd*.
- Naturalista. (n.d.). Carrizo (*Phragmites australis*).
- Nwaichi, E. O., & Dhankher, O. P. (2016). Heavy Metals Contaminated Environments and the Road Map with Phytoremediation, (January). <https://doi.org/10.4236/jep.2016.71004>
- Ortiz, N., Pires, M. A. F., & Bressiani, J. C. (2001). Use of steel converter slag as nickel adsorber to wastewater treatment, 21, 631–635.
- Ortiz, R., Alejandro, M., & Mario, R. (2017). Efecto de la especiación química del carbonato sobre la corrosión en rendijas de una superaleación de níquel Effect of carbonate chemical speciation on crevice corrosion of nickel superalloy Efeito da especiação química de carbonato sobre na corrosão de f. *Revista ION*, 30(1).
- Ouki, S. K., & Kavannah, M. (1997). Performancen of natural zeolites for the treatment of mixed metal-contaminated effluents. *Waste Management & Research*, 15(38), 383–394.
- Pang, F. M., Teng, S. P., Teng, T. T., & Omar, A. K. M. (2009). Heavy Metals Removal by Hydroxide Precipitation and Coagulation- Flocculation Methods from Aqueous Solutions. *Water Qual. Res. J. Can*, 44(2).
- Paredes, R., María, A., Osuna, E., Alamilla, P., & Mandujano, A. (2013). Zeolita Natural. Alternativa ecológica y económica para la agricultura de temporal en México. Centro de Investigación Regional Centro Campo Experimental Bajío Celaya, Guanajuato.
- Patterson, J., Boice, R., & Marani, D. (1991). Alkaline Precipitation and Aging of Copper from Dilute Cupric Nitrate Solution. *Environ. Sci. Technol*, 25, 1780–1787.
- Patterson, J. W., Allen, H. E., Scala, J. J., Patterson, J. W., Allen, E., & Scala, J. (1987).

- Carbonate for heavy precipitation metals pollutants, *49*(12), 2397–2410.
- Patterson, W. J., & Passino, R. (1986). *Metal speciation, separation and recovery*. Chicago: Lewis Publisher Inc.
- Pavón, T., Campos, E., & Olguín, M. T. (2000). Remoción de níquel, cadmio y zinc del agua, utilizando clinoptilolita heulandita. *Ciencia Ergo Sum*, *7*(3).
- Pearson, E. (n.d.). Salinity, Sodicity, and Flooding Tolerance of Selected Plant Species of the Northern Cheyenne Reservation.
- Peters, R. W., & Shem, L. (1993). Separation of heavy metals: removal from industrial wastewater and contaminated soil.
- Porras, Á. C. (2009). Una alternativa limpia para el tratamiento de las aguas residuales galvánicas : revisión bibliográfica a clean alternative for galvanic wastewater treatment : literature review, (14), 39–50.
- Programa Mundial de la UNESCO de Evaluación de los Recursos Hídricos, UNESCO. Director-General, 2009-2017 (Bokova, I. G. . (2017). *Informe mundial de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos, 2017: Aguas residuales: el recurso no explotado*. Retrieved from <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000247647>
- Qin, X., Chai, M., Ju, D., & Hamamoto, O. (2018). Investigation of plating wastewater treatment technology for chromium, nickel and copper Investigation of plating wastewater treatment technology for chromium, nickel and copper. *The 4th International Conference on Water Resource and Environment*, *191*. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/191/1/012006>
- Ramírez, S., Torrealba, G., Lameda-cuicas, E., Molina-quintero, L., Stefanakis, A., & Piresierra, M. (2019). Investigation of pilot-scale constructed wetlands treating simulated pre-treated tannery wastewater under tropical climate. *Chemosphere*, *234*, 496–504. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.081>
- Red ALFA TECSPAR. (n.d.). *Manual de Tecnologías Sostenibles en Tratamiento de Aguas*. (J. Morató & G. Peñuela, Eds.).
- Rivera, D. (2003). Caracterización de materiales de origen zeolítico con potencial aplicación farmacéutica. Universidad de la Habana.
- Saeed, T., & Sun, G. (2013). A lab-scale study of constructed wetlands with sugarcane bagasse and sand media for the treatment of textile wastewater. *Bioresource Technology*, *128*, 438–447.
- Samer, M. (2014). Biological and Chemical Wastewater Treatment Processes. In *Wastewater Treatment Engineering* (p. 38).
- Schock, M. R., & Lytle, D. A. (2014). Effect of pH, DIC, Orthophosphate and Sulfate on Drinking Water Cuprosolvency.
- Schouwenaars, R., & Montoya-Bautista, C. V. (2017). Removal of arsenic III and V from laboratory solutions and contaminated groundwater by metallurgical slag through anion-induced precipitation. *Environ Sci Pollut Res*, *24*(September), 25034–25046.

<https://doi.org/10.1007/s11356-017-0120-1>

- Sciban, M., Radetic, B., Kevrešan, Z., & Klasnja, M. (2007). Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust. *Bioresource Technology*, *98*, 402–409. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.12.014>
- Seneviratne, M. (2007). *A Practical Approach to Water Conservation for Commercial and Industrial Facilities* (1era ed.). UK: , Elsevier.
- Sharpe, V., & Denny, P. (1976). Electron microscope studies on the absorption and localization of lead in the leaf tissue of potamogeton pectinatus L. *Journal of Experimental Botany*, *27*, 1135–1162.
- Shen, H., & Forssberg, E. (2003). An overview of recovery of metals from slags. *Waste Management*, *23*(10), 933–949.
- Sheoran, A. S., & Sheoran, V. (2006). Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: A critical review, *19*, 105–116. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.08.006>
- Sochacki, A., Surmacz-Górska, J., Faure, O., & Guy, B. (2014a). Polishing of synthetic electroplating wastewater in microcosm upflow constructed wetlands: Effect of operating conditions. *Chemical Engineering Journal*, *237*, 250–258. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.015>
- Sochacki, A., Surmacz-Górska, J., Faure, O., & Guy, B. (2014b). Polishing of synthetic electroplating wastewater in microcosm upflow constructed wetlands: Metals removal mechanisms. *Chemical Engineering Journal*, *242*, 43–52. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.075>
- Sudarsan, J. S., Deeptha, V. T., Maurya, D., Goel, M., Ravi Kumar, K., & Das, A. (2015). Study on treatment of electroplating wastewater using constructed wetland. *Nature Environment and Pollution Technology*, *14*(1). <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1060541>
- Sudarsan, J. S., Deeptha, V. T., Reenu, L. R., Prathap, M. G., & Siddharth, K. (2014). Constructed wetlands for water quality improvement , recycling improvement , recycling and reuse. *Journal of Aquatic Biology and Fisheries*, *2*, 759–763.
- Sun, H., Wang, Z., Gao, P., & Liu, P. (2013). Selection of aquatic plants for phytoremediation of heavy metal in electroplate wastewater. *Acta Physiologiae Plantarum*, *35*(2), 355–364. <https://doi.org/10.1007/s11738-012-1078-8>
- Tran, H., You, S., & Hosseini-Bandegharai, A. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions : A critical review. *Water Research*, *120*, 88–116. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>
- Valdés, M., Potrillé, F., Chabalina, L., & Palacios, F. (2002). Gestión de residuales peligrosos galvánicos. *XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, 1–4.
- Valles, C. (2013). Modelación de Procesos de Remoción de Arsénico en Agua con

Humedales Construidos.

- Villota, T. (2014). Biorremediación de aguas residuales con alta salinidad mediante bacterias halófitas aisladas de perfiles costeros de Ecuador. Universidad de las Américas. Retrieved from <http://dspace.udla.edu.ec/bitstream/33000/2274/1/UDLA-EC-TIAM-2014-05.pdf>
- Wang, S., & Peng, Y. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, *156*, 11–24. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.029>
- Weis, J. S., & Weis, P. (2004). Metal uptake , transport and release by wetland plants : implications for phytoremediation and restoration, *30*, 685–700. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2003.11.002>
- Wu, H., Zhang, J., Hao, H., Guo, W., Hu, Z., Liang, S., & Fan, J. (2014). Bioresource Technology A review on the sustainability of constructed wetlands for wastewater treatment: Design and operation. *BIORESOURCETECHNOLOGY*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.068>
- Wu, S., Wallace, S., Brix, H., Kusch, P., Kirui, W. K., Masi, F., & Dong, R. (2015). Treatment of industrial effluents in constructed wetlands: Challenges, operational strategies and overall performance. *Environmental Pollution*, *201*, 107–120. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.03.006>
- Xue, Y., Hou, H., & Zhu, S. (2009). Competitive adsorption of copper (II), cadmium (II), lead (II) and zinc (II) onto basic oxygen furnace slag. *Journal of Hazardous Materials*, *162*, 391–401. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.072>
- Yadav, A., Abbassi, R., Kumar, N., Satya, S., Sreekrishnan, T. R., & Mishra, B. K. (2012). The removal of heavy metals in wetland microcosms: Effects of bed depth, plant species, and metal mobility. *Hemical Engineering Journal*, *211–212*, 501–507.
- You, S. H., Zhang, X. H., Liu, J., Zhu, Y., & Gu, C. (2014). Feasibility of constructed wetland planted with *Leersia hexandra* Swartz for removing Cr, Cu and Ni from electroplating wastewater. *Environmental Technology (United Kingdom)*, *35*(2), 187–194. <https://doi.org/10.1080/09593330.2013.822006>
- You, S., Zhang, X., Liu, J., Zhu, Y., & Gu, C. (2014). Feasibility of constructed wetland planted with *Leersia hexandra* Swartz for removing Cr , Cu and Ni from electroplating wastewater. *Environmental Technology*, *35*(2), 37–41. <https://doi.org/10.1080/09593330.2013.822006>
- Zhao, M., Xu, Y., Zhang, C., Rong, H., & Zeng, G. (2016). New trends in removing heavy metals from wastewater. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 6509–6518. <https://doi.org/10.1007/s00253-016-7646-x>
- Zhou, Y., & Haynes, R. J. (2010). Sorption of Heavy Metals by Inorganic and Organic Components of Solid Wastes: Significance to Use of Wastes as Low-Cost Adsorbents and Immobilizing Agents. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, *40*, 909–977. <https://doi.org/10.1080/10643380802586857>