



**Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo**  
**Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería**  
**Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales**

**EXTRACCIÓN SECUENCIAL DE PLOMO Y  
MANGANESO EN SUELOS UTILIZADOS EN  
ZANJAS DE INFILTRACIÓN Y CELDAS DE  
BIORRETENCIÓN**

**TESIS**

Que para obtener el título de

**Ingeniero en Geología Ambiental**

**P R E S E N T A**

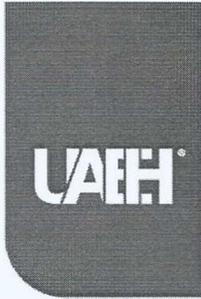
Andrés Pérez Aguilar

**DIRECTOR DE TESIS**

Dr. Marcelino Antonio Zúñiga Estrada

**CODIRECTORA**

Dra. Gabriela Alejandra Vázquez Rodríguez



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo  
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería  
*School of Engineering and Basic Sciences*

Mineral de la Reforma, Hgo., a 25 de septiembre de 2024

Número de control: ICBI-D/1038/2024  
Asunto: Autorización de impresión.

**MTRA. OJUKY DEL ROCÍO ISLAS MALDONADO**  
**DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH**

Con fundamento en lo dispuesto en el Título Tercero, Capítulo I, Artículo 18 Fracción IV; Título Quinto, Capítulo II, Capítulo V, Artículo 51 Fracción IX del Estatuto General de nuestra Institución, por este medio le comunico que el Jurado asignado al Egresado de la Licenciatura en Ingeniería en Geología Ambiental **Andrés Pérez Aguilar.**, quien presenta el trabajo de titulación **“EXTRACCIÓN SECUENCIAL DE PLOMO Y MANGANESO EN SUELOS UTILIZADOS EN ZANJAS DE INFILTRACIÓN Y CELDAS DE BIORRETENCIÓN”**, después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, firman de conformidad los integrantes del Jurado:

**Presidente:** Dra. Gabriela Alejandra Vázquez Rodríguez

**Secretario:** Dr. Márius Ramírez Cardona

**Vocal:** Dr. Marcelino Antonio Zúñiga Estrada

**Suplente:** Dr. José Cruz Escamilla Casas

Sin otro particular por el momento, reciba un cordial saludo.

Atentamente  
“Amor, Orden y Progreso”

Mtro. Gabriel Vergara Rodríguez  
Director del ICBI



GVR/YCC

Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184  
Teléfono: 771 71 720 00 Ext. 40001  
direccion\_icbi@uaeh.edu.mx,  
vergara@uaeh.edu.mx



## **Agradecimientos**

Quiero agradecer a Dios por permitirme vivir esta experiencia.

Papá y Mamá, gracias por su amor incondicional, por ser mi guía y ejemplo. Sus enseñanzas y sacrificios me han convertido en la persona que soy hoy. Sin su apoyo y comprensión, no habría llegado tan lejos. Son mi inspiración y mi fortaleza.

Hermana, gracias por estar siempre a mi lado. Tu amistad y cariño son invaluable para mí.

Los amo profundamente y les agradezco por ser el pilar de mi vida.

Al Dr. Marcelino Zúñiga Estrada y la Dra. Gabriela Alejandra Vázquez Rodríguez por su inestimable paciencia, comentarios y ayuda durante este proceso. A mi comité evaluador, que generosamente aportó sus conocimientos y experiencia para la mejora de este trabajo.

# Índice

Índice de Tablas	III
Índice de imágenes	IV
1 Resumen	1
2 Introducción	3
3 Marco teórico	4
3.1 El suelo	4
3.2 Minerales en el suelo	5
3.2.1 Arcillas y aluminosilicatos	6
3.2.2 Óxidos e hidróxidos	6
3.2.3 Carbonatos	7
3.2.4 Fosfatos	8
3.2.5 Sulfuros y sulfatos	8
3.3 Oligoelementos y metales pesados	9
3.3.1 Manganeso	9
3.3.2 Plomo	12
3.4 Capacidad de intercambio catiónico	15
3.5 Métodos de extracción secuencial	15
3.5.1 Método de Tessier	16
3.5.2 BCR	17
3.6 Agua de escorrentía urbana	20
3.7 Celdas de biorretención como dispositivos de control del agua de escorrentía urbana	21
3.8 Zanjas de infiltración como dispositivos de control del agua de escorrentía urbana	22
3.9 Modelado geoquímico	22
3.10 Balance de masa	22
3.11 Fitorremediación	23
3.11.1 Factores de bioconcentración y traslocación	24
4 Planteamiento del problema	26
5 Justificación	26
6 Objetivos	27
6.1 Objetivo general	27

6.2	Objetivos específicos	27
7	Materiales y métodos	28
7.1	Descripción de las muestras	28
7.1.1	Selección de las muestras	29
7.2	Modelado geoquímico y caracterización mineralógica del suelo	29
7.3	Extracción secuencial	30
7.4	Análisis por absorción atómica de Pb y Mn	33
8	Resultados y Discusión	34
8.1	Modelado geoquímico en PHREEQC	34
8.1.1	Zanjas de infiltración	34
8.2	Caracterización mineralógica del suelo	37
8.2.1	Zanjas de infiltración	37
8.2.2	Celdas de biorretención	38
8.3	Extracción secuencial de Mn y Pb de los suelos	39
8.3.1	Zanjas de infiltración	39
8.3.2	Celdas de biorretención	42
8.4	Balance de masa	44
8.4.1	Zanjas de infiltración	45
8.4.2	Celdas de biorretención	46
8.5	Factores de bioconcentración y traslocación	48
8.5.1	Manganeso	48
8.5.2	Plomo	49
9	Conclusiones	50
10	Referencias	52
11	Anexos	63
11.1	Anexo 1	63
11.2	Anexo 2	64
11.3	Anexo 3	67

## Índice de Tablas

Tabla 1. Metodología de extracción secuencial BCR original). Fuente: Ure <i>et al.</i> (1993).	18
Tabla 2. Concentraciones de contaminantes en el agua de escorrentía urbana (AEU) sintética.	29
Tabla 3. Índices de saturación máximos y mínimos al término del ciclo 8 (IS) a la salida de las zanjas de infiltración (Zúñiga-Estrada, 2021).	35
Tabla 4. Índices de saturación (IS) promedios máximos, mínimos y al término del ciclo 8 a la salida de las columnas con cubierta vegetal.	37

## Índice de imágenes

Imagen 1. Componentes sólidos (partículas del suelo), líquidos (agua absorbida) y gases (espacios de aire).	5
Imagen 2. Extracción secuencial de Tessier.	17
Imagen 3. Método de cuarteo. a) homogenización de la muestra, b) división en cuatro partes y c) selección de uno de los cuartos.	29
Imagen 4. Procedimiento de extracción secuencial BCR.	31
Imagen 5. Muestras obtenidas en cada una de las etapas en el proceso de extracción secuencial BCR.	32
Imagen 6. Diagrama de Piper de la composición sintética de la escorrentía urbana de entrada (puntos verdes) y salidas (puntos rojos). Modificado a partir de Zúñiga-Estrada (2021).	34
Imagen 7. Diagrama de Piper de la composición sintética de la escorrentía urbana de entrada (puntos verdes), salida columna sin agave (puntos rojos) y salida columna con agave (puntos azules). Modificado a partir de Zuñiga-Estrada (2021).	36
Imagen 8. Difractogramas de rayos X en polvo para muestras después de 12 ciclos de infiltración de AEU sintética: Suelo virgen (negro) y suelo infiltrado por escorrentía urbana sintética (rojo), donde □: Cuarzo; ○: Albita; △: Hausmanita; ☆: Manganita; ●: Calcita; ◇: Illita; ☆: Kaolinita; ■: Kaolinita-montmorillonita; ▲: Rodocrosita.	38
Imagen 9. Difractogramas de rayos X en polvo para muestras después de 12 ciclos de infiltración de AEU sintética: Suelo virgen (negro) y suelo infiltrado por escorrentía urbana sintética (rojo), donde □: Cuarzo; ○: Albita; △: Hausmanita; ☆: Manganita; ●: Calcita; ◇: Illita; ☆: Kaolinita; ■: Kaolinita-montmorillonita.	39
Imagen 10. Extracción secuencial BCR de manganeso en suelo utilizado en zanjas de infiltración.	40
Imagen 11. Extracción secuencial BCR de plomo en suelo utilizado en zanjas de infiltración.	42
Imagen 12. Extracción secuencial BCR de manganeso en suelo utilizado en celdas de biorretención.	43
	IV

Imagen 13. Extracción secuencial BCR de plomo en suelo utilizado en celdas de biorretención.	44
Imagen 14. Balance de masa de manganeso en zanjas de infiltración tras doce ciclos de infiltración de agua de escorrentía urbana sintética.	45
Imagen 15. Balance de masa de plomo en zanjas de infiltración tras doce ciclos de infiltración de agua de escorrentía urbana sintética.	46
Imagen 16. Balance de masa de manganeso en celdas de biorretención tras doce ciclos de infiltración de agua de escorrentía urbana sintética.	47
Imagen 17. Balance de plomo en celdas de biorretención tras doce ciclos de infiltración de agua de escorrentía urbana sintética.	48

# 1 Resumen

Las zanjas de infiltración y celdas de biorretención se valen de distintos materiales filtrantes y de una cobertura vegetal para maximizar la infiltración del agua de escorrentía urbana (AEU) y mejorar su calidad. El suelo que se introduce en estos dispositivos es crucial para remover contaminantes del AEU tales como los metales pesados, que suelen adsorberse a los distintos minerales edáficos, o bien formar minerales secundarios. Así, el objetivo principal de esta tesis consistió en realizar una extracción secuencial en suelos utilizados en zanjas de infiltración y celdas de biorretención para determinar las fracciones asociadas con la remoción de Pb y Mn y hacer un balance de materia.

Los suelos de trabajo originalmente se obtuvieron del Instituto de Ciencias Básicas e Ingenierías (ICBI) de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH), Mineral de la Reforma, México. Posteriormente, los suelos se incorporaron a zanjas de infiltración y celdas de biorretención a escala laboratorio, y las celdas de biorretención se cubrieron con un espécimen de *Agave salmiana*. Cada uno de estos dispositivos se alimentaron con AEU sintética con los contaminantes problema (Pb y Mn) con concentraciones de 1 mg/L en doce ciclos de 8 horas de alimentación con un flujo de 99 ml AEU/h por cada ciclo. Posteriormente se realizó un modelado geoquímico utilizando el software PHREEQC, la caracterización mineralógica por difracción de rayos X y la extracción secuencial BCR para el análisis de Pb y Mn mediante absorción atómica.

Los resultados indicaron una modificación de la composición química del agua antes y después de la infiltración en las celdas de biorretención y las zanjas de infiltración, en concreto, un cambio del agua de SO<sub>4</sub>-Mg a SO<sub>4</sub>-Mg-Ca. Lo anterior se acompañó de la formación de rodocrosita en las zanjas de infiltración como mineral secundario, lo cual se confirmó con los análisis de difracción de rayos X y la extracción secuencial. Para el caso de las celdas de biorretención no se obtuvieron minerales secundarios en la mineralogía del suelo y se sugiere que el agave absorbe el Ca disuelto, lo que impide la formación de la rodocrosita.

Así mismo, la extracción secuencial permitió observar la distribución de los contaminantes problemas en las distintas fracciones del suelo, en donde para las zanjas de infiltración se obtuvieron concentraciones de Mn ordenadas de mayor a menor en la fracción intercambiable, reducible y oxidable, mientras que para el Pb solo se obtuvieron resultados en la fracción oxidable. Por otro lado, en las celdas de biorretención solo se obtuvieron concentraciones de Mn en la fracción reducible y oxidable, debido a la absorción de Ca por parte de la planta. Para el caso del Pb, al igual que en las zanjas de infiltración, solo se tiene presencia en la fracción oxidable.

Con los resultados obtenidos de la extracción secuencial se realizó un balance de materia. El menor error se obtuvo con el Pb de los suelos de las celdas de biorretención, en donde solo se tiene una discrepancia de 2.235 mg asociados con la fracción residual, la cual no fue analizada.

Finalmente se pudo establecer que la especie de *Agave salmiana* tiene un factor de biorretención 5.10 y traslocación de 0.963, por lo que se considera como una especie con potencial moderado para ser utilizada en la fitoextracción de plomo en el suelo. Por otro lado, en el Mn los estos factores sugieren que la planta desarrolla un mecanismo de defensa para evitar la absorción excesiva de Mn.

## 2 Introducción

El Agua de Escorrentía Urbana (AEU) ha sido tratada hasta la actualidad como un recurso no reutilizable. El cambio de percepción en los últimos años para tratar las AEU como fuente de abastecimiento deriva en que nos centremos en la calidad de las mismas. Luego, la contaminación de las AEU aparece como un tema a desarrollar dentro del ámbito de la infraestructura para la recuperación, reutilización y uso de aguas de escorrentía. En principio, podemos decir que la calidad del AEU se ve comprometida por distintos factores tales como: uso de suelo, características de la región, precipitación, días de sequía, mantenimiento de las superficies, entre otras (Ortiz-Hernández et al., 2013).

Es por ello por lo que en los últimos años el uso de infraestructura verde y azul (IVyA), en la gestión de aguas pluviales se ha considerado una estrategia eficaz y flexible para la mitigación y adaptación a las perturbaciones ocasionadas por el cambio climático (Zúñiga-Estrada, 2021). Sin embargo, es necesario estudiar e identificar los mecanismos que tienen lugar en cada uno de los materiales presentes en los sistemas. Con lo anterior es posible establecer la interacción con los minerales que conforman los sistemas, y así mejorar su desempeño.

En la presente tesis se realizó una extracción secuencial utilizando la metodología BCR modificada (Quevauviller, 1994), con el objetivo de identificar las fracciones asociadas a la remoción de dos metales pesados (plomo y manganeso) así como, analizar los procesos que se desarrollan en la fase sólida del suelo y que intervienen en la concentración y movilidad de los metales pesados en los sistemas de IVyA mediante análisis mineralógicos y balance de materia. Es importante señalar que las muestras, las cuales fueron obtenidas del Instituto de Ciencias Básicas e Ingenierías (ICBI) de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH), se asocian con depósitos volcánicos denominados tefra (Escamilla-Casas et al., 2022; Roy et al., 2012); sin embargo, a lo largo de esta investigación se referirá a estas muestras con el término suelo.

### **3 Marco teórico**

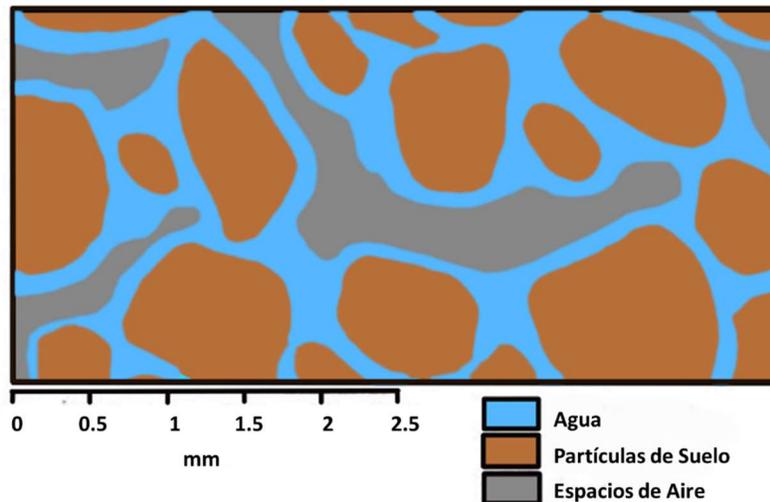
#### **3.1 El suelo**

El suelo es un recurso natural no renovable y fundamental en el equilibrio de los ecosistemas, funciona como filtro y amortiguador de sustancias, protege aguas subterráneas y superficiales contra la infiltración de agentes nocivos y transforma compuestos orgánicos por medio de la descomposición o modificación de su estructura. Son una parte fundamental en el equilibrio de los ecosistemas: funciona como filtro y amortiguador al retener sustancias, protege las aguas subterráneas y superficiales contra la penetración de agentes nocivos y transforma compuestos orgánicos descomponiéndolos o modificando su estructura consiguiendo la mineralización (SEMARNAT, 2015).

Los suelos se originan a partir de un material original, conocido como roca madre, que experimenta procesos continuos de meteorización y edafización, lo que conduce a partículas cada vez más pequeñas. Estos procesos se deben a factores biológicos, químicos y físicos. Además, otros elementos como el clima, los organismos vivos, el relieve y el tiempo también influyen en la formación del suelo, y determinan la dirección, velocidad y duración de estos procesos. La descomposición de la roca sólida en partículas minerales más finas, así como la acumulación de materia orgánica en el suelo, requieren períodos muy extensos, a menudo miles de años. Así, el suelo se desarrolla de manera continua a medida que la roca madre se desintegra. El espesor del suelo puede variar desde una delgada película de unos pocos centímetros hasta dos metros en suelos altamente desarrollados (IUSS Working Group WRB, 2006).

La IUSS Working Group WRB (2006) define el suelo como un cuerpo natural continuo, caracterizado por tres dimensiones espaciales y una temporal, el cual está compuesto por constituyentes líquidos, gaseosos y sólidos (Imagen 1), que a su vez pueden ser inorgánicos (minerales) y orgánicos no consolidados (Schaetzl y Anderson, 2005). Está organizado en estructuras específicas que conforman la

cubierta edáfica y se encuentran en constante evolución, lo que nos lleva a su cuarta dimensión: el tiempo (Krasilnikov, P, 2011).



*Imagen 1. Componentes sólidos (partículas del suelo), líquidos (agua absorbida) y gases (espacios de aire)*

### **3.2 Minerales en el suelo**

Los minerales son constituyentes inorgánicos naturales del suelo que presentan una composición química definida y estructura cristalina (matriz tridimensional regular repetitiva de átomos); se clasifican según su composición y estructura cristalina o, según su origen, en primarios (heredados del material original y sin alteración química) o secundarios (formados por la meteorización química de otros minerales preexistentes) (Schaeztl y Anderson, 2005)

Por una parte, los minerales primarios tienden a presentarse en fracciones de tamaño más grueso, y se ordenan en dos series paralelas: félsicos (plagioclasa > feldespatos K/Na > moscovita > cuarzo) y máficos (olivino > piroxenos > anfíboles > biotita). Por otra parte, los minerales secundarios son más abundantes en las fracciones de arcilla y limo fino (goethita, hematita, gibbsita, dolomita, calcita, yeso y minerales arcillosos) (Schaeztl y Anderson, 2005; Kabata-Pendias, 2010).

A continuación, se mencionan los constituyentes minerales del suelo, los cuales se agrupan a grandes rasgos como arcillas, óxidos e hidróxidos, carbonatos, fosfatos, sulfuros y fosfatos.

### **3.2.1 Arcillas y aluminosilicatos**

Los minerales arcillosos comunes en los suelos pueden subdividirse en cuatro grupos:

- Caolín (caolinita, halloysita, dickita, nacrita)
- Esmeclita (montmorillonita, nontronita)
- Illita (incluida la mica-vermiculita meteorizada)
- Clorita (incluidos minerales similares de composición química variable)

Estos minerales desempeñan el papel más importante en procesos de sorción de oligoelementos. Hardy y Cornu (2006) afirman que el contenido de oligoelementos aumenta a medida que disminuye el tamaño de las partículas.

### **3.2.2 Óxidos e hidróxidos**

Los óxidos e hidróxidos son minerales muy abundantes en los suelos, que presentan formulas químicas y estructuras cristalinas sencillas. Son minerales comúnmente de origen secundario, formados por la meteorización de minerales primarios que contienen hierro, aluminio y manganeso (Schaeztl y Anderson, 2005). Se distribuyen ampliamente en los suelos como partículas discretas, recubrimientos sobre superficies de otros minerales como rellenos de grietas y vetas, y como concreciones o nódulos (Hem, 1978; Kabata-Pendias, 2010).

Los óxidos de hierro son los óxidos más comunes en el suelo; se forman cuando el  $Fe^{2+}$  de los minerales primarios se oxida, liberándose de la estructura, y se hidroliza para formar polímeros de hidroxihierro que cristalizarán en óxidos de hierro insolubles a los valores de pH que se encuentran en los suelos y se removilizan principalmente por reducción. Se presentan como recubrimientos sobre granos minerales en ambientes con grafos de memorización leve y moderada, así como

partículas discretas en ambientes con una meteorización más fuerte (Schaetzl y Anderson, 2005). La goetita es el óxido de hierro más común en el suelo, a los que imparte una coloración café y amarillenta. Se encuentra en suelos de climas templados a tropicales y semiáridos a húmedos, y su formación se ve favorecida por niveles de pH bajo (Kämpf y Schwertmann, 1982).

En cuanto a los óxidos de aluminio, el más abundante en suelos es la gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), que normalmente se encuentra como placas hexagonales (Hsu, 1989). Ocurre cuando en el suelo existe un proceso de lixiviación (Kämpf y Schwertmann, 1982).

Por otro lado, los óxidos de manganeso son minerales complejos cuya presencia en los suelos es más limitada. Son más abundantes en suelos originados a partir de rocas máficas y suelen encontrarse en partículas diminutas. Esto resulta en picos débiles en la difracción de rayos X, lo que dificulta diferenciar entre distintos óxidos de manganeso. Los óxidos de manganeso pueden contener  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$  coordinados octaédricamente con  $\text{O}^{2-}$ . El  $\text{Mn}^{2+}$  es un catión divalente y móvil en los suelos, por lo que los óxidos de Mn aparecen como recubrimientos sobre rocas, nódulos y concreciones de color negro y raya café (McKenzie, 1989).

Los óxidos de Mn se forman cuando las condiciones favorecen su oxidación; por lo tanto, suelen encontrarse en capas del suelo con un pH más alto que las capas superiores y en suelos calcáreos, donde se presenta como rodocrosita ( $\text{MnCO}_3$ ). Entre los polimorfos de  $\text{MnO}_2$  se encuentra la birnessita, litioforita y todorokita (Kämpf *et al.*, 2012).

Acerca de estos minerales, los óxidos e hidróxidos de Fe y Mn muestran el comportamiento más importante en relación con los oligoelementos debido a su alta capacidad de sorción.

### **3.2.3 Carbonatos**

La presencia de los carbonatos en el suelo es variable debido a sus variedades metaestables y polimórficas. Los carbonatos son componentes comunes en suelos donde el potencial de evapotranspiración excede la precipitación; por el contrario,

los suelos donde la tasa de percolación es alta, los carbonatos se disuelven y lixivian fácilmente. Los oligoelementos pueden coprecipitar como carbonatos, incorporándose a su estructura, o pueden ser adsorbidos por óxidos (principalmente de Fe y Mn) que precipitaron sobre los carbonatos u otras partículas del suelo (Kabata-Pendias, 2010). La calcita es el mineral más común y relativamente móvil de carbonatos de Ca; suele estar muy disperso y tiene una gran influencia en el pH de los suelos, y, por tanto, en el comportamiento de los oligoelementos (Kabata-Pendias, 2010; Durand *et al.*, 2018).

#### **3.2.4 Fosfatos**

Los fosfatos rara vez se encuentran en los suelos; se derivan principalmente por herencia o alteración a través de la erosión de apatitos, fluoroapatito e hidroxiapatita, o de reacciones entre fertilizantes de fósforo y minerales del suelo (Schaetzl y Anderson, 2005). La principal fuente de fosfato en el suelo son las rocas fosfatadas, las cuales contienen cantidades variables y a menudo elevadas de oligoelementos dependiendo de la fuente de los minerales de fosfato (Kabata-Pendias, 2010).

#### **3.2.5 Sulfuros y sulfatos**

Los sulfuros se encuentran en los materiales originales no oxidados de los suelos y se oxidan al exponerse al aire y secarse (Doner y Lynn, 2018). Son minerales poco usuales en el suelo, y entre ellos, la pirita es el sulfuro de Fe más común. La precipitación de iones metálicos como sulfuros es un proceso importante, ya que permite regular la concentración de  $S^{2-}$  y cationes metálicos (Kabata-Pendias, 2010).

Los sulfatos no son comunes en los suelos con buen drenaje; su origen se atribuye a la oxidación de Fe (jarosita), Al (alunitas) y Ca (yeso, anhídrido) en condiciones oxidantes del suelo. Son muy solubles, tienen un papel fundamental en los procesos de equilibrio del suelo y están fácilmente disponibles para las plantas (Kabata-Pendias, 2010; Tabatabai, 1987).

### 3.3 Oligoelementos y metales pesados

Los oligoelementos son componentes químicos mínimos en los suelos; no obstante, desempeñan un papel esencial como micronutrientes para el desarrollo de las plantas. Su comportamiento difiere ampliamente tanto para el elemento como para el suelo en cuestión (Kabata-Pendias, 2010).

Los oligoelementos se heredan principalmente de las rocas madre; su distribución dentro de los perfiles del suelo y su partición entre los componentes de este son el resultado de diversos procesos edáficos, así como de factores externos tales como prácticas agrícolas o la contaminación industrial, entre otros factores antropogénicos (Kabata-Pendias, 2010).

En el suelo también hay elementos no esenciales para el crecimiento de las plantas o de los seres vivos, a los cuales comúnmente se les denomina metales no esenciales que además suelen ser tóxicos y tienden a almacenarse, ya que no pueden ser procesados por organismos vivos (Kemp, 1998).

#### 3.3.1 Manganeso

- **Generalidades**

El manganeso pertenece al grupo VII, período 4, de la tabla periódica. Se encuentra con estados de oxidación desde +1 hasta +7, de entre los cuales los más comunes son +2, +4 y +7. En la tabla periódica está al lado del Fe, por lo que el comportamiento químico y aparición natural de ambos metales es similar (es decir, los minerales de Mn y Fe a menudo coexisten).

El manganeso es uno de los oligoelementos más abundantes en la litosfera asociado en rocas máficas. El mineral más común de Mn es la pirolusita ( $MnO_2$ ); otros son la manganita ( $MnOOH$ ), hausmannita ( $Mn_3O_4$ ), rodocrosita ( $MnCO_3$ ) y birnessita ( $Na_xCa_yMn_7O_{14}(2.8H_2O)$ ), de composición no confirmada (Kabata-Pendias, 2010).

Su complejo comportamiento mineralógico y químico dan como resultado una gran cantidad de procesos de reducción-oxidación, que forman grandes cantidades de

óxidos e hidróxidos con propiedades y estabilidades distintas. En estos procesos, los microorganismos desempeñan un papel clave en la biomineralización y en general en el ciclo del Mn (Tebo *et al.*, 2003).

- **Manganeso en el suelo**

El contenido de manganeso en el suelo varía debido a diversos factores, tales como el material del que provienen (las rocas máficas aumentan el contenido de Mn en el suelo), la abundancia de Fe o materia orgánica, si se trata de suelos de regiones áridas o semiáridas o afectados por fuentes antropogénicas (como aguas residuales municipales, lodos de depuradora y procesos de fundición de metales).

Las concentraciones de Mn varían entre 411 y 4000 mg/kg en diversas regiones del mundo; las más altas se producen en suelos arcillosos y calcáreos (Kabata-Pendias, 2010). Su comportamiento en depósitos superficiales es muy complejo y está gobernado por factores ambientales, de los cuales el Eh y pH son los más importantes. Por ello, se considera que es relativamente móvil en el suelo. La pirolusita, la manganita y la hausmannita son los óxidos más estables en condiciones oxidantes (Kabata-Pendias, 2010; Sparrow y Uren, 2014).

La presencia de Mn en el suelo es la clave para el estado redox del suelo. Kabata-Pendias (2010) propone la siguiente secuencia para el ciclo Mn-redox:

- Reducción:  $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$ , abiótica y biótica por  $Fe^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ , S, fenoles, compuestos orgánicos y bacterias reductoras.
- Oxidación:  $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ , puede ocurrir en condiciones aeróbicas y anaeróbicas, mediada biológicamente o autoatalítica.
- $Mn^{3+}$  es una especie extremadamente reactiva y desaparecerá rápidamente aceptando o donando un electrón.
- $Mn^{2+}$  es oxidado a  $Mn^{3+}$  o  $Mn^{4+}$  o absorbido por  $MnO_2$
- Los ligados a compuestos orgánicos y fosfatos también participan en el ciclo redox.

El Mn no se distribuye uniformemente en el suelo; está presente en las distintas fracciones y el mayor contenido (50% del contenido total del Mn) corresponde a la

fracción de minerales de óxidos resistentes de Mn (Goldberg y Smith, 1984). Todos los compuestos de Mn son importantes y esenciales en la nutrición de las plantas, pues este elemento controla el comportamiento de varios micronutrientes, y el equilibrio entre el Eh y pH (los pH mayores aumentan su movilidad). Las condiciones oxidantes pueden reducir la disponibilidad de Mn y de micronutrientes asociados, mientras que un ambiente reductor aumenta la disponibilidad incluso a niveles tóxicos (Kabata-Pendias, 2010; Loneragan, 1988).

- **Manganeso en las plantas**

El Mn es un elemento esencial para la nutrición de las plantas. Diversos estudios señalan que la absorción de Mn está controlada metabólicamente, es decir, su transporte es a través de la interfaz suelo-raíz en estado reducido ( $Mn^{2+}$ , tal como el  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$ ) (Skinner *et al.*, 2005). En general, el Mn se absorbe y traslada rápidamente dentro de las plantas, por lo que no se une a ligandos orgánicos insolubles, ni en el tejido de la raíz ni en el líquido del xilema (Kabata-Pendias, 2010; Loneragan, 1988).

La fitodisponibilidad se centra entre las interacciones de raíces y microorganismos. El Mn se transporta hacia los tejidos merismáticos, por lo que su concentración se centra en tejidos jóvenes en expansión. Las hojas más viejas presentan concentraciones más altas; sin embargo, cuando existen carencias en el suministro de Mn, las pequeñas fracciones de Mn presentes en las hojas viejas son traslocadas a las más jóvenes (Kabata-Pendias, 2010).

Las concentraciones de este metal varían mucho dentro los diversos compuestos de la planta, y sus periodos vegetativos. Cuando la planta se encuentra en intenso crecimiento las concentraciones disminuyen ligeramente y aumentan en hojas y vainas viejas. Así mismo, se debe resaltar que el contenido no solo depende de las características de la planta, sino también de las reservas de Mn disponible en el suelo, que está controlada por diversos mecanismos (Kabata-Pendias, 2010; Li *et al.*, 2019).

La capacidad reductora de los exudados de las raíces y bacterias en la rizosfera tiene una importancia directa en la nutrición de las plantas, ya que el Mn parece ser

mejor absorbido por las plantas cuando se encuentra en formas móviles. El contenido de Mn en plantas está en función directa de la reserva de Mn soluble en los suelos; es decir, existe una tendencia positiva cuando aumenta la materia orgánica en el suelo y una tendencia negativa con el aumento del pH (Kabata-Pendias, 2010; Loneragan, 1988).

Un exceso en la fitodisponibilidad de Mn se asocia con distintas propiedades del suelo, tales como:

- Suelos fuertemente ácidos (niveles de pH de 5.5 o menos).
- Condición anaeróbica y mala aireación (suelos inundados, encharcados o compactos).
- Suelos muy encalados (niveles de pH elevados hasta aproximadamente 8).

- **Funciones bioquímicas del Mn**

El Mn es un elemento esencial para las plantas: está relacionado con la generación de O<sub>2</sub> y el transporte de electrones fotosintéticos; así mismo, es un componente de las enzimas arginasa y fosfotransferasa. Las plantas suelen mostrar riesgos cuando existe una deficiencia de Mn, las cuales pueden observarse en las hojas jóvenes, con una clorosis intervenal; posteriormente las raíces presentan oscurecimiento y manchas necróticas, rojizas y parduzcas en las hojas, así como un aumento el riesgo de enfermedades y menor resistencia a heladas. Las dosis óptimas para plantas de cultivo van de 15 a 25 mg/kg (Kabata-Pendias, 2010; Alejandro *et al.*, 2020; Li *et al.*, 2019).

### 3.3.2 Plomo

- **Generalidades**

El plomo se encuentra en el medio ambiente principalmente como Pb<sup>2+</sup> y Pb<sup>4+</sup>, aunque este último no es muy común. Se trata de un elemento poco usual en la corteza terrestre, con origen primario o secundario. El Pb primario es geogénico (proviene de las rocas que dieron origen al suelo y los cuales fueron liberados por la meteorización de estas rocas), mientras que el Pb secundario es radiogénico, es

decir, se generó a partir de la desintegración del U y Th. Es un elemento con propiedades calcófilas; su forma primaria en estado natural es la galena (PbS). Sus minerales más comunes son la anglesita (PbSO<sub>4</sub>) cerusita (PbCO<sub>3</sub>), piromorfita (Pb<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl y mimetita Pb<sub>5</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl (Kabata-Pendias, 2010; Ghazi y Millette 1964).

Su uso está ligado a la producción de baterías ácidas de plomo, soldaduras, aleaciones, cables, productos químicos, entre otros. Anteriormente se empleaba como aditivo antidetonante en la gasolina; sin embargo, ha sido eliminado progresivamente para reducir la contaminación atmosférica por Pb (Kabata-Pendias, 2010; Davidson *et al.*, 2016).

- **Plomo en el suelo**

El contenido de Pb en el suelo se hereda de las rocas madre; no obstante, es muy probable que la mayoría de los suelos se enriquezcan debido a la contaminación. Las concentraciones de este metal muestran una tendencia a aumentar en rocas ácidas y sedimentos arcillosos, con concentraciones de 10 y 25 y entre 14 y 40 mg/kg, mientras que en rocas ultramáficas y sedimentos calcáreos los rangos son de 0.1 a 8 y 3 a 10 g/kg (Kabata-Pendias, 2010). Se suele mencionar un valor medio de 27 mg/kg, y una mayor distribución en las fracciones finas del suelo (Kabata-Pendias, 2010).

Basta *et al.* (2005) establecen que las propiedades electrónicas del Pb dan como resultado una fuerte afinidad por la materia orgánica en el suelo y la formación de complejos de superficie metálica en la esfera interna. La sorción de Pb con la materia orgánica aumenta al aumentar el pH. Así mismo, por sus características geoquímicas, tiene la capacidad de reemplazar K, Ba, Sr e incluso Ca.

Li y Shuman (1996) señalan que la fijación de Pb por materia orgánica es más importante que la fijación por óxidos hidratados. Durante la erosión, los sulfuros de Pb se oxidan lentamente y tienen la capacidad de formar carbonatos, así como de ser fijados por minerales arcillosos, hidróxidos y materia orgánica (MOS). Algunos autores han señalado que la fijación de Pb por MOS es más importante que la fijación por óxidos hidratados.

Su distribución dentro de los perfiles del suelo no es uniforme, y generalmente se acumula cerca de la superficie del suelo (debido a su sorción por la materia orgánica). Muestra una afinidad con hidróxidos especialmente de Fe y Mn, aunque también puede concentrarse en partículas de carbonato de calcio o fosfato. La movilización de Pb es lenta, pero el aumento de la acidez y la formación de complejos de Pb y materia orgánica pueden aumentar su solubilidad (Kabata-Pendias, 2010).

- **El plomo en las plantas**

El plomo es un elemento no esencial para los vegetales, puesto que no se ha demostrado alguna función vital en su metabolismo; no obstante, al estar presente en los suelos, también está disponible para las plantas (Alloway, 1994). No se sabe qué cantidad de Pb del suelo está disponible para las plantas; sin embargo, estudios realizados por Davies (1995) informan que solo el 0.005% y 0.13% del Pb en solución del suelo está disponible para las plantas, y la absorción cambiará significativamente según los niveles de concentración y las diversas formas de Pb presentes en el suelo (Kabata-Pendias, 2010).

Las plantas pueden absorber el Pb a través de su sistema radicular o del follaje de sus hojas; la absorción dependerá del contenido de materia orgánica, composición granulométrica, capacidad de intercambio catiónico, pH, factores genéticos de la planta, área de superficie de las raíces y exudados de las raíces (Davies, 1995; Kabata-Pendias, 2010). Cuando el Pb se absorbe por el sistema radicular, luego se transporta a las partes aéreas (Cannon, 1976). El proceso de traslocación del Pb de las raíces a las puntas es limitado, ya que solo el 3% del Pb se transloca a los brotes (Zimdah y Koeppe, 1977).

Para el segundo caso, el Pb en el aire es un factor importante en la absorción, ya que las plantas lo pueden absorber a través del follaje. Varios estudios han demostrado que las células absorben el Pb depositado en la superficie de la hoja, aunque se sugirió que la mayor parte de la contaminación puede ser eliminada de la superficie de las hojas lavándolas con detergente (Kabata-Pendias, 2010; Fan *et al.*, 2020).

- **Funciones bioquímicas del Pb**

El plomo (Pb) no representa un elemento necesario para la realización de funciones bioquímicas, sin embargo, si puede causar efectos negativos en varios procesos fisiológicos importantes, como la transferencia de electrones (Zimdah y Koeppe, 1977), daños en la estructura, destrucción de la membrana plasmática (Wozny, 1998), o inhibición de la división celular (Kabata-Pendias, 2010).

Pese a estos efectos negativos, algunas especies de plantas han desarrollado mecanismos de tolerancia al plomo, lo cual les permite sobrevivir en ambientes contaminados (Zimdah y Koeppe, 1977). Estos mecanismos de tolerancia permiten a ciertas plantas crecer en suelos contaminados con este metal, aunque el proceso de fitorremediación (uso de plantas para limpiar suelos contaminados) sigue siendo un área de investigación importante para mejorar la eficiencia y la aplicación práctica de estas estrategias (Kabata-Pendias, 2010).

### **3.4 Capacidad de intercambio catiónico**

Es el potencial de los suelos para adsorber cationes; se expresa en centimoles de carga por kg de suelo (cmol/kg). Se relaciona científicamente con el área y la carga superficiales de las arcillas, la cantidad de materia orgánica, la proporción de arcilla respecto a la arena y la mineralogía de la fracción arcillosa (Tan, 2010; Kabata-Pendias, 2010).

### **3.5 Métodos de extracción secuencial**

La extracción secuencial es un procedimiento químico que evalúa las diferentes formas físicoquímicas, movilidad y disponibilidad que tienen los metales en un material como el suelo, utilizando para ello diferentes reactivos con diversas capacidades extractivas. Los métodos de extracción secuencial son herramientas que se utilizan comúnmente para evaluar el riesgo potencial de liberación de contaminantes metálicos al medio ambiente (Espinosa *et al.*, 2011).

Se ha observado que la determinación de las concentraciones de elementos mediante métodos de extracción secuencial presenta mayores incertidumbres que los procedimientos en los que se determina su contenido total de forma directa. Esto se debe a los siguientes factores: las dificultades para aislar los compuestos a estudiar de sus sustratos; la posibilidad de alterar el equilibrio entre las diferentes especies químicas presentes en el sistema; la sensibilidad analítica inadecuada de algunas de las técnicas, especialmente cuando los elementos se encuentran en concentraciones muy bajas; y la frecuente falta de materiales de referencia certificados (Pickering, 1995).

Existe una amplia gama de protocolos de extracción secuencial propuestos por diversos autores (Fernández *et al.*, 2004). Todos ellos fueron creados en función de las necesidades específicas que implica la disolución de minerales concretos o la liberación de metales específicos. Así, los diversos protocolos existentes difieren en:

- a) Es el tipo de reactivo que se utiliza para extraer selectivamente los minerales contenidos en la muestra;
- b) La cantidad de pasos empleados en el protocolo;
- c) Las condiciones ambientales en las cuales se realiza la extracción.

### **3.5.1 Método de Tessier**

La extracción secuencial diseñada por Tessier *et al.* (1979) consiste en un protocolo de extracción con aplicaciones ambientales en suelos. Este fue uno de los primeros trabajos realizados en este campo y sirvió como base para el desarrollo e investigación de distintos protocolos de extracciones secuenciales, todos formulados en función de los objetivos que se establecían en cada estudio.

Tessier definió cinco fracciones representativas de otros tantos procesos de liberación de contaminantes en función de cambios en las condiciones del medio ambiente. La primera fracción corresponde a los iones intercambiables. En una segunda etapa se ataca la fracción carbonatada, seguida de la fracción ligada a los óxidos y oxihidróxidos de hierro (Fe) y manganeso (Mn), para lo cual se utiliza una

combinación de reactivos que reducen el Fe y el Mn a sus formas ferrosa y manganesa, respectivamente (Tessier *et al.*, 1979).

Tessier definió en una cuarta etapa la liberación de los elementos asociados a la materia orgánica. Finalmente, en la última etapa (residual), se encuentran los metales que están fuertemente ligados a las estructuras cristalinas de minerales muy resistentes a la alteración química (Tessier *et al.*, 1979). La Imagen 2 resume las etapas y fracciones mencionadas.

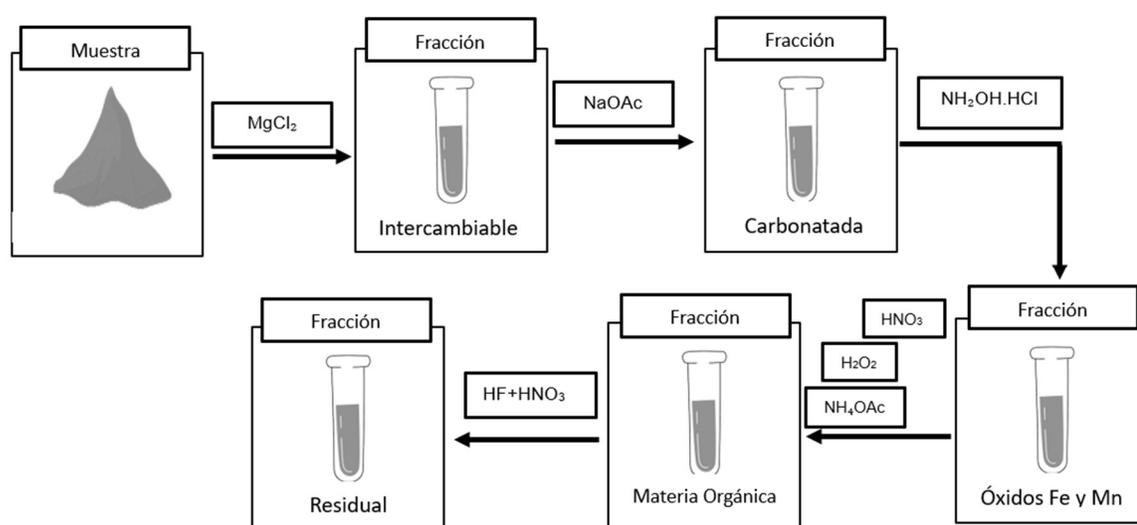


Imagen 2. Extracción secuencial de Tessier.

### 3.5.2 BCR

El proceso de extracción secuencial BCR surge de la necesidad de estandarizar todos los procesos de extracción secuenciales propuestos, minimizar errores en el tratamiento y análisis de muestras y proporcionar materiales de referencia para comparar los resultados en diferentes laboratorios (Serna-Rueda, 2017).

El método de extracción secuencial BCR permite obtener tres fracciones definidas operacionalmente, basadas en las características químicas de las soluciones extractantes (Tabla 1). Aunque no está incluida en el protocolo original (Ure *et al.*, 1993), el procedimiento de extracción secuencial BCR también sugiere una cuarta

fracción conocida como residual (González-Flores *et al.*, 2011). Esta fracción residual representa los metales que permanecen fuertemente unidos a los componentes sólidos del suelo y tienen baja disponibilidad para las plantas. Es importante considerar todas estas fracciones para comprender la biodisponibilidad y distribución de los metales pesados en suelos enmendados con biosólidos.

Tabla 1. Metodología de extracción secuencial BCR original). Fuente: Ure *et al.* (1993).

Extracción	Reactivo	Formas asociadas
<b>Intercambiable</b>	Ácido Acético CH <sub>3</sub> COOH	Intercambiable, soluble en agua y ácido (Carbonatos)
<b>Oxidable</b>	Clorhidrato de Hidroxilamina NH <sub>2</sub> OH·HCL	Minerales reducibles (óxidos de Mn y Fe)
<b>Reducible</b>	Peróxido de Hidrogeno (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) y Acetato de Amonio (CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> )	Sólidos oxidables (materia orgánica y sulfatos)

- **Etapa 1. Fracción intercambiable**

Esta fracción principalmente incluye metales que están adsorbidos o retenidos en la superficie sólida del suelo por interacciones electrostáticas débiles. Estos metales tienen la capacidad de liberarse mediante procesos de intercambio iónico o coprecipitarse con carbonatos presentes en muchos tipos de suelo (Filgueiras *et al.*, 2002). Los iones metálicos presentes en esta fracción suelen representar una pequeña porción del contenido total del metal en el suelo. Por lo tanto, esta fracción representa menos del 2% de total de metales presentes en el suelo, con excepción del Ca, Mn y K (Emmerson *et al.*, 2000). Minerales como la calcita, dolomita (carbonatos), yeso (sulfatos) o halita (haluros) son los que se disuelven en esta etapa (Serna-Rueda, 2017).

Así mismo, los iones que se extraen en esta etapa son los iones que se liberan con mayor facilidad al ambiente. Sin embargo, los cambios en la composición iónica influyen en las reacciones de adsorción y desorción, mientras que la disminución de pH puede causar removilización de los metales en esta fracción (Filgueiras *et al.*, 2002).

- **Etapa 2. Fracción reducible**

Los óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso secundarios, presentes como recubrimientos o nódulos sobre superficies minerales o partículas finas y discretas, son extraídos en esta etapa. Estos minerales pueden ocurrir por coprecipitación, adsorción, formación de complejos superficiales, intercambio iónico, entre otros (Filgueiras *et al.*, 2002; McKenzie, 1989). Estos óxidos se encuentran en grandes proporciones en suelos y sedimentos (Kabata-Pendias, 2010), y son termodinámicamente estables en condiciones anóxicas (Filgueiras *et al.*, 2002).

Esta fracción, en un inicio, se podría dividir en tres fracciones: fácilmente reducible (óxidos de Mn); moderadamente reducible (óxidos de Fe amorfos) y poco reducible (óxidos de Fe cristalinos); sin embargo, esta clasificación se aborda en muy pocos esquemas (Filgueiras *et al.*, 2002). Con el objetivo de simplificar la extracción de metales en esta etapa, la mayoría de los sistemas de extracción secuencial incluyen solo una fracción reducible (Ure *et al.*, 1993). El reactivo más utilizado para lixiviar esta fracción es el clorhidrato de hidroxilamina en un medio de ácido nítrico.

Los minerales asociados a los óxidos de hierro y de manganeso se disuelven en esta etapa (hausmannita, manganita, entre otros) (Serna-Rueda, 2017). Esta fracción ocupa el segundo lugar respecto a la biodisponibilidad de metales pesados hacia la solución del suelo (Filgueiras *et al.*, 2002).

- **Etapa 3. Fracción oxidable**

La fracción oxidable corresponde a los metales traza asociados con material orgánico mediante procesos de complejación. Estas sustancias exhiben un alto grado de selectividad para iones divalentes en comparación con iones monovalentes (Filgueiras *et al.*, 2002).

Los metales asociados con fases oxidables permanecen en el suelo por periodos más largos, pero pueden movilizarse por procesos de descomposición o degradación de materia orgánica en condiciones oxidantes (Singh *et al.*, 1998).

Esta fracción no se considera muy móvil ni disponible, por su asociación con sustancias húmicas estables con alto peso molecular. Es la fracción más pequeña en los horizontes superficiales de todos los suelos. Sin embargo, es de vital importancia en suelos contaminados, donde puede predominar la distribución de metales pesados (Filgueiras *et al.*, 2002).

### **3.6 Agua de escorrentía urbana**

El agua de escorrentía urbana (AEU) es el agua que fluye sobre una superficie impermeable urbanizada como resultado de la precipitación o eventos de nieve (Ortiz-Hernández *et al.*, 2013).

Derivado de la escasez de agua en distintas partes del mundo, el AEU se ha visto como una posible fuente alterna de abastecimiento en zonas afectadas por la escasez hídrica; sin embargo, su calidad no siempre es la adecuada debido a los contaminantes que incorpora en su recorrido y por el lavado de las superficies que encuentra a su paso (Ortiz-Hernández *et al.*, 2013).

La calidad del agua de escorrentía urbana es muy variable y está en función de diversos factores, tales como: uso de suelo, características de la región, características de la precipitación (volumen e intensidad), días secos que le antecedieron, prácticas de mantenimiento de las superficies y la configuración del drenaje. Esto resulta en una amplia gama de contaminantes, semejante a la que se encuentra en las aguas residuales, la cual incluye sólidos suspendidos, materia orgánica, nutrientes, metales asociados a la erosión de las rocas, contaminantes microbiológicos, metales pesados, grasas, aceites y contaminantes persistentes y emergentes, los cuales pueden aparecer en forma soluble, particulada o ambos (Freeborn *et al.*, 2012).

### **3.7 Celdas de biorretención como dispositivos de control del agua de escorrentía urbana**

Los sistemas de biorretención son tal vez los dispositivos de la infraestructura verde y azul (IVyA) más usados para el manejo de las aguas de escorrentía (Liu *et al.*, 2014). Surgen a finales de la década de 1980, y desde entonces se han implementado en numerosos proyectos industriales y residenciales. Estos sistemas también son conocidos como biofiltros o jardines de lluvia, y su popularidad ha crecido en los últimos años debido a su tamaño y estética, y a que permiten disminuir el volumen de las escorrentías y su contaminación, así como mantener la recarga de acuíferos (Davis *et al.*, 2005).

Las celdas de biorretención están conformadas por una depresión rellena de materiales filtrantes, que suelen configurarse de la siguiente manera: en la base se coloca una capa de materiales de granulometría gruesa (generalmente grava) que permite el drenado del agua; encima se colocan capas de arena o algún material adsorbente, luego un material pétreo decorativo y finalmente una cobertura vegetal (Laurenson *et al.*, 2013). En la última capa, pueden emplearse monocotiledóneas, matorrales y hierbas, e incluso arbustos leñosos y árboles (Laurenson *et al.*, 2013). La elección de esta cubierta debe considerar la capacidad de remoción de contaminantes, así como su potencial para crecer y desarrollarse bajo condiciones potencialmente estresantes (Houdeshel *et al.*, 2012).

En un sistema de biorretención, los contaminantes del AEU pueden removerse mediante diversos mecanismos físicos, químicos y biológicos. De esta manera, nutrientes, sólidos suspendidos y metales pesados pueden removerse por adsorción en el medio filtrante, acción microbiana o de las plantas. La remoción de sólidos suspendidos totales y metales pesados suelen ser altas, mientras que la eliminación de nutrientes y otros contaminantes de interés dependerá de la configuración de los sistemas (Houdeshel *et al.*, 2015). Además de evitar la eutrofización de cuerpos receptores y mejorar la calidad del agua, los sistemas de biorretención ayudan a conservar la capacidad de infiltración del suelo, lo que reduce las inundaciones provocadas por tormentas.

### **3.8 Zanjas de infiltración como dispositivos de control del agua de escorrentía urbana**

Las zanjas de infiltración son sistemas de la IVyA que consisten en excavaciones superficiales con profundidades de 1 a 3.5 metros, poseen una forma alargada o de canal, que en principio carecen de vegetación. Las excavaciones se revisten con tela filtrante y se empaican con material grueso para crear depósitos subterráneos para la escorrentía urbana (Widomski *et al.*, 2010). En general, requieren un pretratamiento de agua de escorrentía para eliminar la mayor cantidad posible de sólidos en suspensión antes de entrar en la zanja (Widomski *et al.*, 2010).

### **3.9 Modelado geoquímico**

PHREEQC es un modelo que permite simular una variedad de procesos geoquímicos que incluyen el equilibrio entre los minerales y el agua, intercambiadores de iones, complejos de superficies, soluciones sólidas y gases. Así mismo, tiene capacidades para el modelado del transporte reactivo, incluidos procesos como la difusión de múltiples componentes y el transporte de especies que forman complejos en la superficie, y permite agregar capacidades de reacción geoquímica al modelado de transporte de aguas superficiales, subterráneas y cuencas hidrográficas. Actualmente, PHREEQC permite desarrollar un modelado inverso para la evaluación de las reacciones geoquímicas que explican cambios en la química del agua (Parkhurst y Appelo, 1999), y se ha aplicado al modelado de las zonas insaturada y saturada, al aislamiento de radionúclidos y al drenaje ácido de minas (Malmström *et al.*, 2004).

### **3.10 Balance de masa**

Los balances de masa son métodos matemáticos que se basan en la ley de conservación de la materia, la cual establece que la materia no se destruye, únicamente se transforma. Así, se establece que en un proceso que se desarrolla en un régimen estacionario la masa total de todas las corrientes de entrada en un

determinado recinto debe ser igual a la masa total de la suma de las corrientes de salida (Ecuación 1).

$$\text{Entradas} = \text{Salidas} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Aplicado a una celda de biorretención, se tiene que:

**Entradas:** Concentración del metal en el AEU sintética + contenido inicial del metal en el suelo + concentración del metal en la cobertura vegetal (plantas).

**Salidas:** Concentración del metal en el AEU tratada + contenido final del metal en el suelo + concentración del metal en la cobertura vegetal (plantas).

### 3.11 Fitorremediación

La fitorremediación es un término acuñado en 1991, que se define como una serie de tecnologías sustentables basadas en el uso de plantas para reducir in situ la concentración o peligrosidad de contaminantes orgánicos e inorgánicos en suelos, sedimentos, agua, aire, entre otros, por medio de procesos bioquímicos (López *et al.*, 2004).

En función de los contaminantes, las condiciones del sitio, y el tipo de plantas, la fitorremediación se puede dividir en diferentes categorías, tales como fitoextracción, fitofiltración, fitoestabilización, fitovolatilización y fitodegradación, cada una con un mecanismo diferente (Chandra *et al.*, 2017; Priya *et al.*, 2023).

1. Fitoextracción: también conocida como fitoacumulación o fitoabsorción, hace referencia al uso de plantas para absorber, trasladar y almacenar contaminantes tóxicos del suelo en raíces y brotes. Es la técnica con mayor reconocimiento y aplicaciones para extraer metales tóxicos de ambientes contaminados (Chandra *et al.*, 2017; López *et al.*, 2004).

2. Fitofiltración: es una tecnología que emplea las raíces de las plantas, plántulas y brotes extirpados para absorber los contaminantes almacenados en el agua. La rizofiltración, blastofiltración o caulofiltración son técnicas que pueden emplearse para lograr la fitofiltración (Chandra *et al.*, 2017; Priya *et al.*, 2023).

3. Fitoestabilización: es una estrategia en la que las especies de plantas tienen la capacidad de reducir la movilidad y biodisponibilidad de los contaminantes en el medio ambiente, mediante la inmovilización o la prevención de la migración. Es útil para inmovilizar metales pesados, por ejemplo, Pb, As, Cd, Cr, Cu y Zn (Chandra *et al.*, 2017; López *et al.*, 2004).

4. Fitovolatilización: es una forma especial de fitotransformación en la que los contaminantes son absorbidos por las plantas y volatizados a la atmósfera en formas no tóxicas (Chandra *et al.*, 2017; López *et al.*, 2004).

5. Fitodegradación: también conocida como fitotransformación, consiste en la descomposición de los contaminantes que son absorbidos por las plantas mediante procesos metabólicos (dentro de la planta) o efectos de las enzimas producidas por las plantas (Chandra *et al.*, 2017; Newman y Reynolds, 2004).

6. Rizodegradación: es un proceso en el que los sustratos estimulan el crecimiento de microorganismos los cuales mejoran la degradación de contaminantes orgánicos en la planta (Chandra *et al.*, 2017; Yang y Pokethitiyook, 2023).

### **3.11.1 Factores de bioconcentración y traslocación**

Los factores de bioconcentración y traslocación son parámetros importantes que permiten establecer si una planta es eficiente para la bioconcentración de contaminantes (Chandra *et al.*, 2017). La eficiencia de bioconcentración de una planta se centra en la capacidad para acumular metales de suelos contaminados y se puede estimar utilizando el factor de bioconcentración (BCF). La capacidad de una planta para translocar metales de la raíz a los brotes se mide utilizando el factor de translocación (TF), que se define como la concentración de metales en los brotes versus la concentración de metales en las raíces (Deng *et al.*, 2004; Yoon *et al.*, 2006).

El BCF y el TF se calculan mediante las siguientes ecuaciones.

$$BCF = \frac{\text{Concentración del metal en la planta}}{\text{Concentración del metal en el suelo}} \quad (\text{Ecuación 2})$$

$$TF = \frac{\text{Concentración del metal en brotes de la planta}}{\text{Concentración del metal en la raíz de la planta}} \quad (\text{Ecuación 3})$$

## **4 Planteamiento del problema**

La proliferación de las zonas urbanas, y en consecuencia la disminución de zonas de infiltración ocasiona un aumento en el agua de escorrentía urbana. Esta agua actúa como un medio de transporte para diversos contaminantes, los cuales afectan cuerpos de agua y el suelo donde se infiltra (Ortiz-Hernández *et al.*, 2013).

Los dispositivos de infiltración y biorretención permiten dar un tratamiento previo a la infiltración del agua mediante la infiltración, adsorción y remoción biológica de los contaminantes presentes en el agua. Sin embargo, pocas veces se analizan los mecanismos que desempeña el suelo y las plantas en la remoción de contaminantes, así como los procesos que intervienen en la concentración y movilidad de metales pesados.

## **5 Justificación**

El uso de zanjas de infiltración y celdas de biorretención como dispositivos para la mejora en la calidad del agua ha sido una de las alternativas para abastecer la demanda de agua y disminuir la situación crítica del agua en México, por lo que es necesario estudiar e identificar los mecanismos que tienen lugar en cada uno de los materiales presentes en los sistemas. Con lo anterior es posible establecer la interacción con los minerales que conforman los sistemas, y así mejorar su desempeño.

## **6 Objetivos**

### **6.1 Objetivo general**

En suelos utilizados en celdas de biorretención e infiltración, identificar las fracciones asociadas a la remoción de dos metales pesados (plomo y manganeso) a partir de su extracción secuencial y un balance de materia.

### **6.2 Objetivos específicos**

- Establecer los mecanismos de remoción de plomo y manganeso en suelos utilizados en celdas de biorretención mediante el método de extracción secuencial BCR, que distingue las fracciones intercambiable, reducible y oxidable.
  
- Mediante análisis mineralógicos y balances de materia, analizar los procesos que se desarrollan en la fase sólida del suelo y que intervienen en la concentración y movilidad de plomo y manganeso en celdas de biorretención.

## 7 Materiales y métodos

### 7.1 Descripción de las muestras

Los suelos de trabajo originalmente se obtuvieron del Instituto de Ciencias Básicas en Ingenierías (ICBI) de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH), Mineral de la Reforma, México, con coordenadas UTM: 529933 O, 2222179 N, zona 14 Q, Datum WGS84. Según Zúñiga-Estrada (2021), estos suelos están compuestos principalmente por partículas de arena (63.3%), arcillas (24.9%) y limo (11.8%), por lo que su textura es franco arcillo arenosa.

Posteriormente, los suelos se incorporaron a celdas de biorretención y zanjas de infiltración a escala laboratorio, en las que ya estaban colocados desde la base hacia arriba una capa de tezontle, grava, arena gruesa y suelo. Las tres celdas de biorretención se cubrieron con un espécimen de *Agave salmiana*, con una edad aproximada de 8 meses, los cuales fueron extraídos de una zona de cultivo temporal en la localidad de Santa María Batha, perteneciente al municipio de Tezontepec de Aldama, Hgo. Las zanjas de infiltración son prácticamente idénticas a las celdas; la única diferencia es que están desprovistas de vegetación. Cada uno de estos dispositivos (idénticos entre sí) se alimentaron con AEU sintética en doce ciclos de ocho horas de alimentación con un flujo de 99 mL AEU/h por cada ciclo. La descripción detallada de ambos dispositivos, así como de su operación, puede consultarse en Zúñiga-Estrada (2021). Así mismo un espécimen de *A. salmiana* se plantó en una maceta por separado, se regó con agua libre de los contaminantes problema y funcionó como blanco de este experimento.

El AEU se preparó con agua embotellada comercial con concentraciones conocidas de los contaminantes problema (Pb, Mn, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, N<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) (Tabla 2) con el objetivo de simular agua de escorrentía urbana. sin embargo, para los fines de esta investigación solo se contemplaron las concentraciones de los metales Pb y Mn.

Tabla 2. Concentraciones de contaminantes en el agua de escorrentía urbana (AEU) sintética

Contaminante	Fuente	Concentración en AEU sintética (mg/L)
Mn	MnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	1
Pb	PbSO <sub>4</sub>	1

### 7.1.1 Selección de las muestras

Las muestras de suelo se seleccionaron mediante el método de cuarteo (Anexo 1, que se representa en la Imagen 3) con la finalidad de obtener una muestra representativa del suelo extraído de cada una de las columnas.

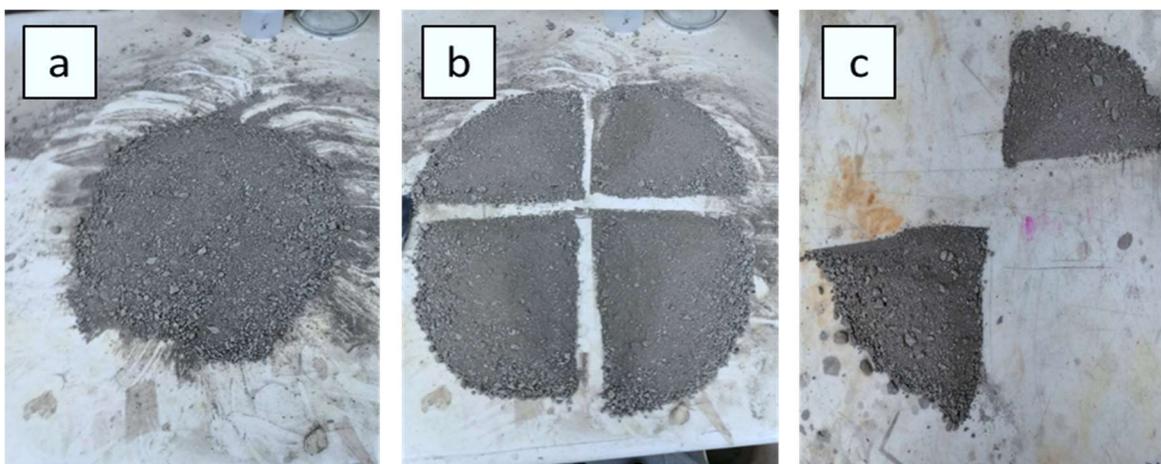


Imagen 3. Método de cuarteo. a) homogenización de la muestra, b) división en cuatro partes y c) selección de uno de los cuartos.

Finalmente, las muestras se pesaron y etiquetaron, y se almacenaron para su posterior análisis.

### 7.2 Modelado geoquímico y caracterización mineralógica del suelo

Una vez que se midieron las concentraciones de cationes (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup>) y aniones (HCO<sup>3-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) en el agua antes y después de su paso por las columnas, se realizaron diagramas de Piper con el promedio de las tres muestras

correspondientes para representar las características hidrogeoquímicas del agua en un diagrama.

Posteriormente los datos de calidad de agua fueron ingresados en la base de datos del *software* PHREEQC con el objetivo de establecer un modelado geoquímico que determinara los índices de saturación presentes entre el agua y los materiales en la columna, que permitieran guiar en el análisis de los cambios en la mineralogía del suelo.

Una vez que se realiza la simulación para cada ciclo de infiltración, el *software* estima índices de saturación (IS) tomando en cuenta la actividad iónica, y la constante de equilibrio de la reacción. Si IS es cero, se dice que la solución acuosa está en equilibrio.  $IS < 0$  indica un estado de subsaturación (o disolución), mientras que  $IS > 0$  para una solución acuosa indica sobresaturación (o precipitación) (Appelo y Postma, 2005; Magu *et al.*, 2016).

La caracterización mineralógica preliminar en el suelo en las columnas de infiltración y biorretención se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X de polvo (PXRD). El análisis para la caracterización de las muestras de suelo mediante difracción de rayos X y la obtención del modelado geoquímico se basó en la metodología usada por Zúñiga-Estrada (2021).

### **7.3 Extracción secuencial**

Se empleó el método de extracción secuencial BCR (Quevauviller, 1994), para obtener las alícuotas de las distintas fracciones del suelo: intercambiable, oxidable y reducible. El procedimiento se describe detalladamente en el Anexo 2 y se representa en la Imagen 4. En la Imagen 5 se presenta el total de alícuotas obtenidas durante el proceso de extracción secuencial, las cuales fueron etiquetadas y almacenadas para su posterior análisis.

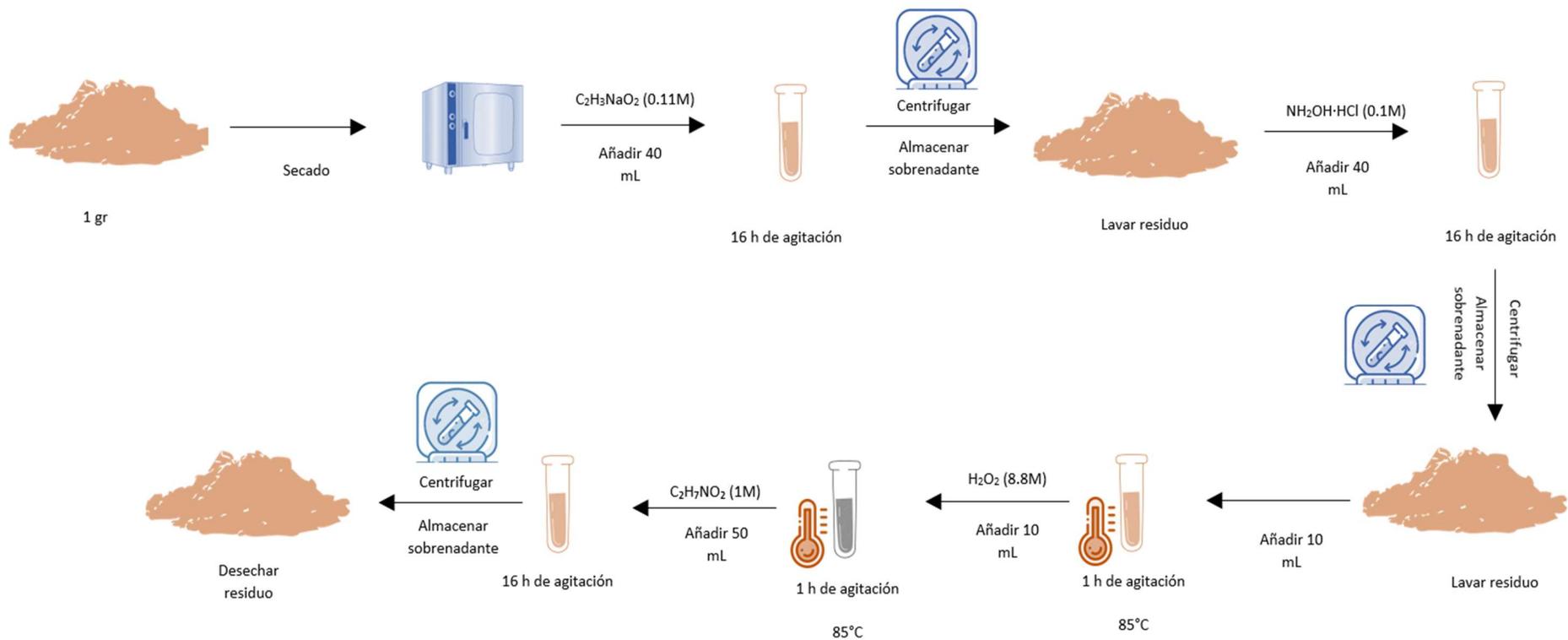


Imagen 4. Procedimiento de extracción secuencial BCR.

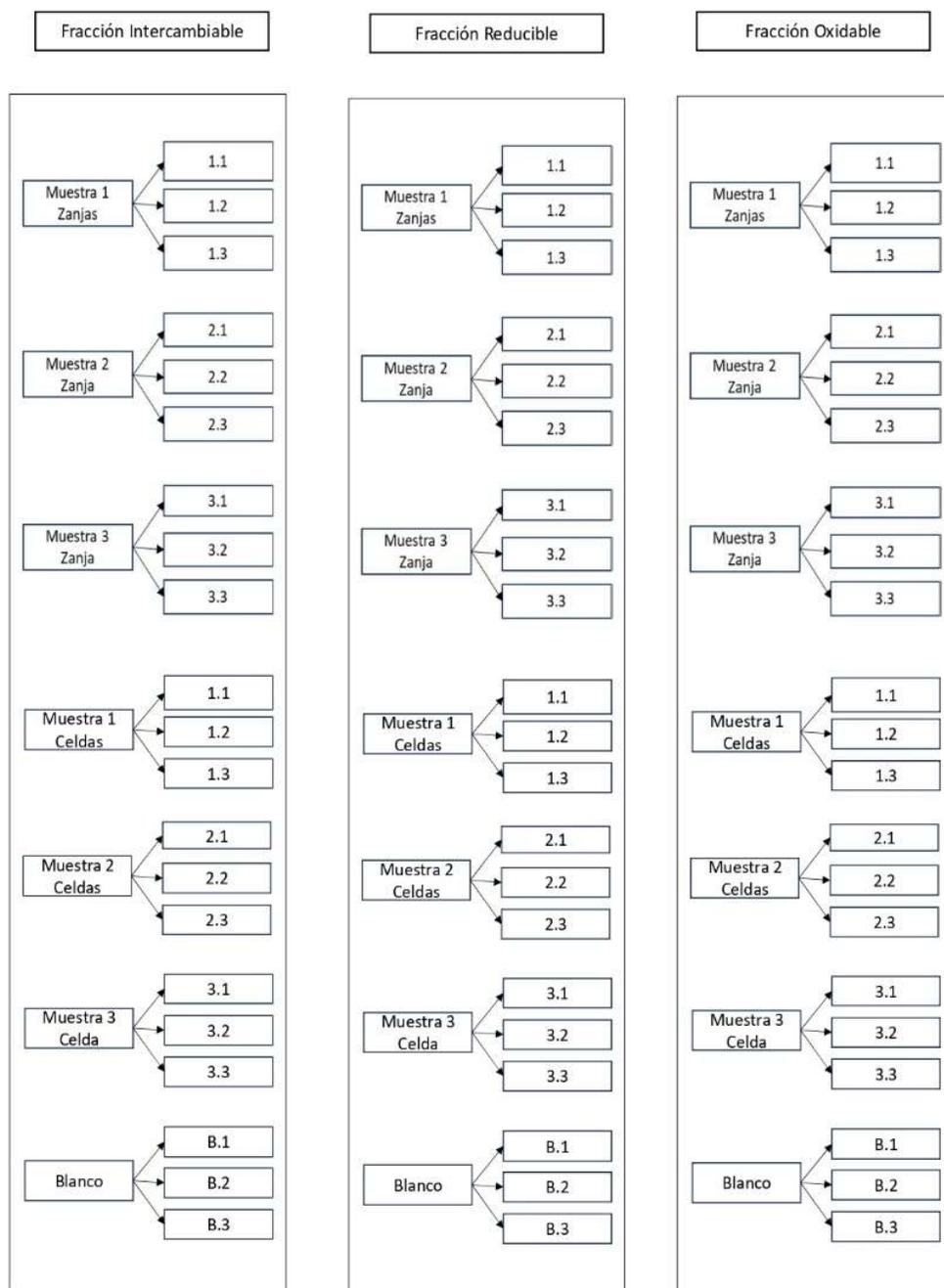


Imagen 5. Muestras obtenidas en cada una de las etapas en el proceso de extracción secuencial BCR

#### **7.4 Análisis por absorción atómica de Pb y Mn**

Una vez que se obtuvieron las alícuotas en cada una de las fracciones de las muestras de suelo utilizado en zanjas de infiltración y celdas de biorretención, se realizaron las curvas de calibración para plomo (Pb) (99.99% de pureza) con HNO<sub>3</sub> y EDTA 0.1 M con un rango de 0.1 a 30 µg/mL y manganeso (Mn) (99.99% de pureza) con una concentración de 1000 µg/mL diluido con HNO<sub>3</sub> y un rango óptimo de trabajo de 0.5-60 µg/mL (Varian, 1989). Posteriormente se determinaron las concentraciones de Mn<sup>2+</sup> y Pb<sup>2+</sup> mediante espectrometría de absorción atómica de llama utilizando un espectrofotómetro SpectrAA (Varian 880, EUA).

## 8 Resultados y Discusión

### 8.1 Modelado geoquímico en PHREEQC

#### 8.1.1 Zanjas de infiltración

Como se muestra en la Imagen 6, la composición del AEU sintética promedio en la entrada de las tres columnas corresponde con agua de tipo  $\text{SO}_4\text{-Mg}$ , mientras que después de entrar en contacto con los materiales de las columnas, la composición promedio del agua pasó a ser de tipo  $\text{SO}_4\text{-Mg-Ca}$  (Zúñiga-Estrada, 2021).

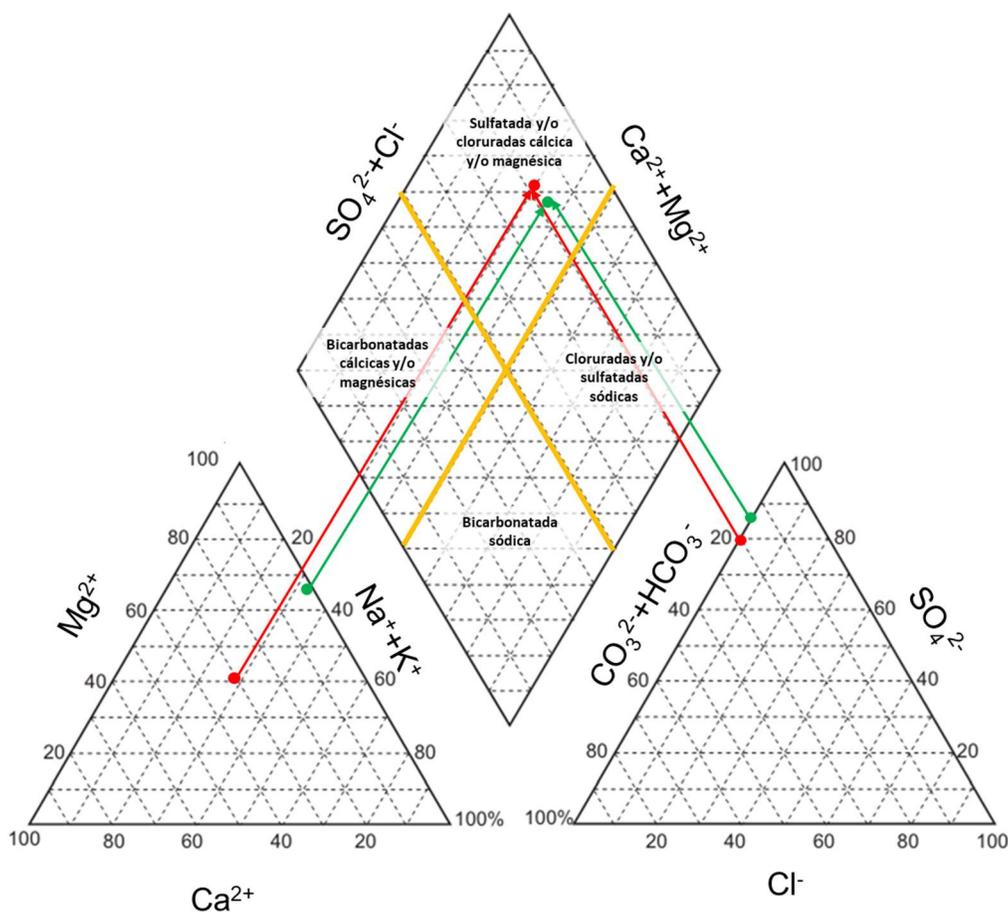


Imagen 6. Diagrama de Piper de la composición sintética de la escorrentía urbana de entrada (puntos verdes) y salidas (puntos rojos). Modificado a partir de Zúñiga-Estrada (2021)

La solución del AEU sintética a la entrada de la columna tenía una fuerza iónica de 0.2163 mol/kg, y un equilibrio eléctrico de -0.276 eq. (error de 1.11%). Tomando los

valores máximos de los componentes del AEU recuperados en la salida, se obtuvo una fuerza iónica de 0.205 mol/kg y un equilibrio eléctrico de -0.28 eq. (error de 4.15% a la solución de entrada) (Zúñiga-Estrada, 2021).

Los resultados reportados por Zúñiga-Estrada (2021) indican que las especies disueltas en el AEU infiltrada se mantenían en equilibrio químico con los materiales de la celda. El equilibrio se termina y se produce un intercambio geoquímico entre el agua infiltrada y los minerales, lo que provoca la disolución o precipitación de minerales que a su vez afectan la calidad del agua.

Las concentraciones de los iones  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$  disminuyeron ligeramente en la salida con respecto a los valores de la entrada, mientras que el contenido de  $\text{Mg}^{2+}$  aumentó y se detectaron  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Ca}^{2+}$  en la salida que no habían sido detectados en el agua de entrada. Por lo tanto, las interacciones geoquímicas se centran en sulfatos, carbonatos, óxidos y grupos de minerales de cloruro. Los índices de saturación máximos calculados para estos grupos minerales obtenidos en la entrada y salida de las columnas se muestran en la Tabla 3 (Zúñiga-Estrada, 2021).

Tabla 3. Índices de saturación máximos y mínimos al término del ciclo 8 (IS) a la salida de las zanjas de infiltración (Zúñiga-Estrada, 2021).

Fases	Valores Máximos de Entrada (IS)	Valores Máximos de Salida (IS)	Ciclo 8 (IS)
<b>Sulfatos</b>			
Anglesita ( $\text{PbSO}_4$ )	-8.38	-10.38	-8.3
Epsomita ( $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )	-7.51	-7.05	-7.32
Lanarkita ( $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ )	-9.38	-5.46	-5.33
Barita ( $\text{BaSO}_4$ )	1.28	1.33	1.29
<b>Carbonatos</b>			
Calcita ( $\text{CaCO}_3$ )	-3.25	-2.77	-3.02
Rodocrosita ( $\text{MnCO}_3$ )	2.06	0.47	1.97
<b>Óxidos</b>			
Hausmanita ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ )	-26.54	-18.66	-20.62
Manganita ( $\text{Mn}^{3+}\text{O}(\text{OH})$ )	-10.49	-7.3	-7.69
Goethita ( $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$ )	5.98	5.92	6
Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	13.93	13.81	13.97
<b>Cloruros</b>			
Silvita ( $\text{KCl}$ )	-8.59	-3.45	-5.33

- **Celdas de biorretención**

De acuerdo con Zúñiga-Estrada (2021), en las celdas con cobertura vegetal no se registraron cambios en la composición del agua; así, tanto en la entrada como en la salida de estos sistemas el agua es de tipo  $\text{SO}_4\text{-Mg}$  (Imagen 7).

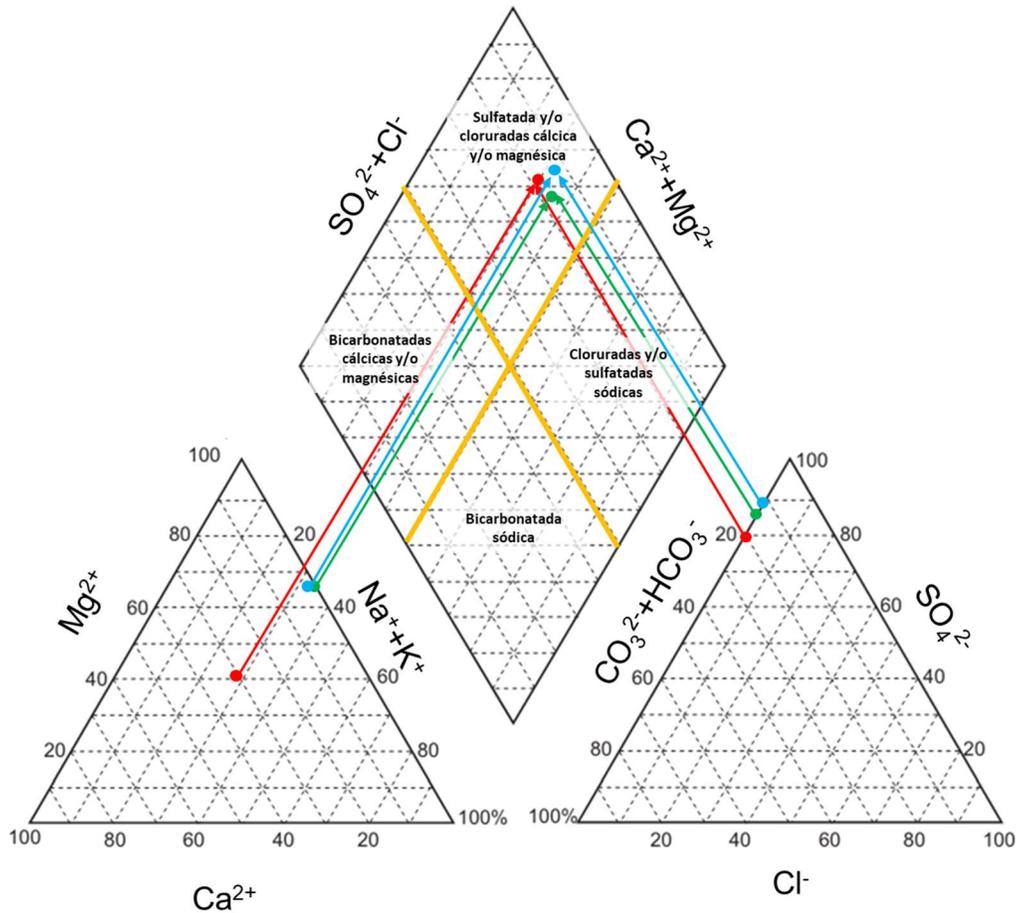


Imagen 7. Diagrama de Piper de la composición sintética de la escorrentía urbana de entrada (puntos verdes), salida columna sin agave (puntos rojos) y salida columna con agave (puntos azules). Modificado a partir de Zúñiga-Estrada (2021).

Los IS obtenidos con la base de datos y el software PHREEQC se muestran en la Tabla 4. Los IS calculados hacen referencia a los valores promedio máximos, mínimos y del ciclo 8 obtenidos en la entrada y salida de las celdas. Los óxidos de manganeso (hausmanita y manganita) se mantuvieron en estado subsaturado, y sus IS se disminuyeron ligeramente en los parámetros mínimos. Los carbonatos como la calcita no fueron detectados derivado de la ausencia de Ca en la composición geoquímica del

agua en la salida, sin embargo, la no ausencia de Ca en el agua infiltrada no significa que no forme parte de la mineralogía del suelo (Zúñiga-Estrada, 2021).

Tabla 4. Índices de saturación (IS) promedios máximos, mínimos y al término del ciclo 8 a la salida de las columnas con cubierta vegetal

Fases	Valores Máximos de Entrada (IS)	Valores Máximos de Salida (IS)	Ciclo 8 (IS)
<b>Sulfatos</b>			
Anglesita (PbSO <sub>4</sub> )	-3.85	-3.53	-3.53
Epsomita (MgSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O)	-6.83	-6.82	-6.91
Lanarkita (Pb <sub>2</sub> O(SO <sub>4</sub> ))	-6.13	-5.72	-5.19
Barita (BaSO <sub>4</sub> )	1.21	1.18	1.13
<b>Carbonatos</b>			
Calcita (CaCO <sub>3</sub> )	-	-	-
Rodocrosita (MnCO <sub>3</sub> )	-	-	-
<b>Óxidos</b>			
Hausmanita (Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	-18.46	-19.36	-17.21
Manganita (Mn <sup>3+</sup> O(OH))	-6.8	-7.33	-6.64
Goethita (Fe <sup>3+</sup> O(OH))	6.44	5.97	6.93
Hematita (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	14.85	13.91	15.84
<b>Cloruros</b>			
Silvita (KCl)	-7.32	-2.67	-4.64

## 8.2 Caracterización mineralógica del suelo

### 8.2.1 Zanjas de infiltración

Los difractogramas presentados por Zúñiga-Estrada (2021) muestran cambios en la mineralogía del suelo antes y después del contacto con AEU sintética. La aparición de una fracción arcillosa compuesta de illita, kaolinita y arcilla mixta, óxidos de Mn (hausmanita y manganita) y un carbonato (calcita) son los cambios mineralógicos más significativos.

De acuerdo con el modelo geoquímico, la salida de Ca<sup>2+</sup> originada por la disolución de calcita, la combinación de Mn<sup>2+</sup> del AEU y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> de la descomposición de la calcita original y disolución parcial de los óxidos de Mn permitieron la formación de rodocrosita.

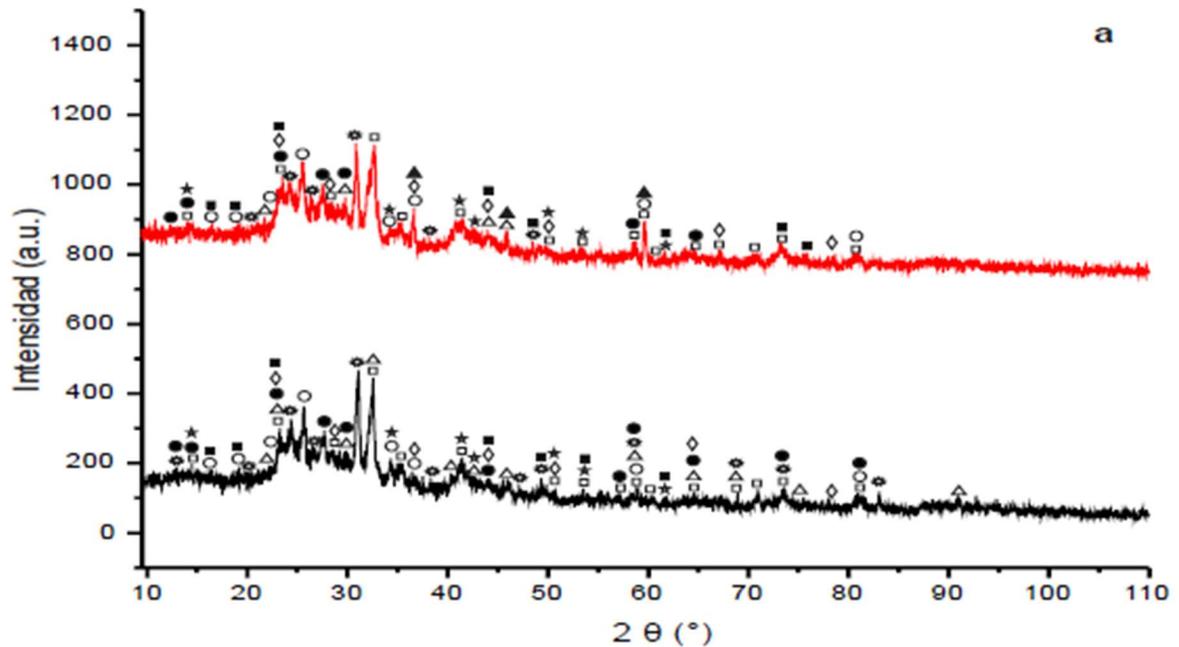


Imagen 8. Difractogramas de rayos X en polvo para muestras después de 12 ciclos de infiltración de AEU sintética: Suelo virgen (negro) y suelo infiltrado por escorrentía urbana sintética (rojo), donde  $\square$ : Cuarzo;  $\circ$ : Albita;  $\triangle$ : Hausmanita;  $\star$ : Manganita;  $\diamond$ : Calcita;  $\nabla$ : Illita;  $\blacksquare$ : Kaolinita;  $\blacktriangle$ : Rodocrosita.

### 8.2.2 Celdas de biorretención

Los resultados presentados por Zúñiga-Estrada (2021) muestran que en las celdas de biorretención no se favoreció la formación del segundo compuesto carbonado de calcio en el sistema (rodocrosita) (Imagen 9). La captación del Ca disuelto en el agua por el agave evita la formación de este mineral. Así, la hausmanita y manganita son las únicas especies de Mn detectadas en el suelo.

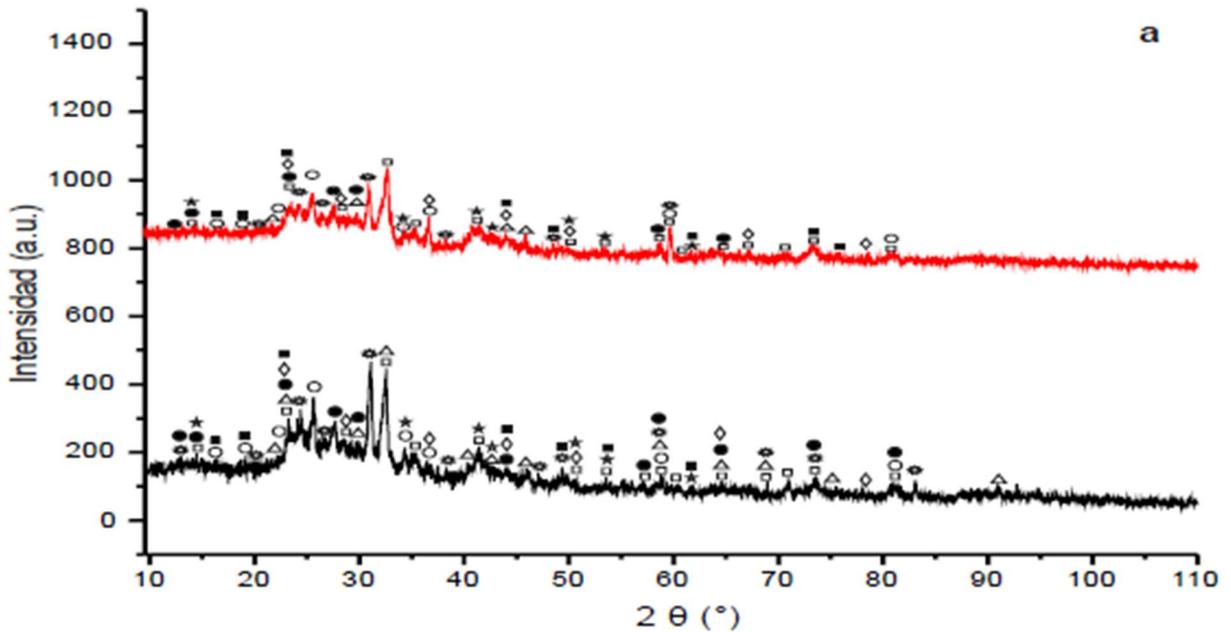


Imagen 9. Difractogramas de rayos X en polvo para muestras después de 12 ciclos de infiltración de AEU sintética: Suelo virgen (negro) y suelo infiltrado por escorrentía urbana sintética (rojo), donde □: Cuarzo; ○: Albite; △: Hausmanita; ☆: Manganita; ●: Calcita; ◇: Illita; ☆: Kaolinita; ■: Kaolinita-montmorillonita.

### 8.3 Extracción secuencial de Mn y Pb de los suelos

#### 8.3.1 Zanjas de infiltración

- **Manganeso**

Los resultados obtenidos en el proceso de extracción secuencial se presentan en la Imagen 10. Las concentraciones referentes a la fracción intercambiable van de 0.0917 a 0.0935 mg por gramo de suelo, ligadas principalmente a la rodocrosita (carbonato de Mn) presente en el sistema (González-Flores *et al.*, 2011). La formación de este carbonato está favorecida por la disolución parcial de los óxidos de Mn y de la calcita, y por las interacciones geoquímicas que ocurren en el sistema. Este resultado coincide con lo previsto en el modelado geoquímico y los difractogramas correspondientes (Imagen 8), en donde aparece la rodocrosita como mineral secundario después de la infiltración de AEU sintética en el sistema.

En lo que respecta a la fracción reducible, las concentraciones van de 0.0791 a 0.0805 mg por gramo de suelo y corresponden con los óxidos (hausmanita) e

hidróxidos (manganita) de Mn presentes en el sistema (González-Flores *et al.*, 2011). Los difractogramas de rayos X de estas muestras y del blanco (Imagen 8) confirman que estos óxidos forman parte de la mineralogía del suelo antes de ser infiltrado con AEU. Sin embargo, existe una disminución en la concentración de Mn, tanto en el suelo que estuvo sujeto a la infiltración de AEU sintética como en el blanco. Esta disminución se relaciona con la disolución parcial de los óxidos en el sistema, tal como lo predice el modelado geoquímico.

La concentración de Mn en la fracción oxidable revela una disminución en comparación con las fracciones intercambiable y reducible. De acuerdo con González-Flores *et al.* (2011), esta fracción se relaciona con metales ligados a sulfuros y materia orgánica.

En la mineralogía inicial y posterior a la infiltración del AEU sintética no se detectaron sulfuros, por lo que el Mn en esta fracción se corresponde con metales asociados mediante procesos de complejación con material orgánico (González-Flores *et al.*, 2011).

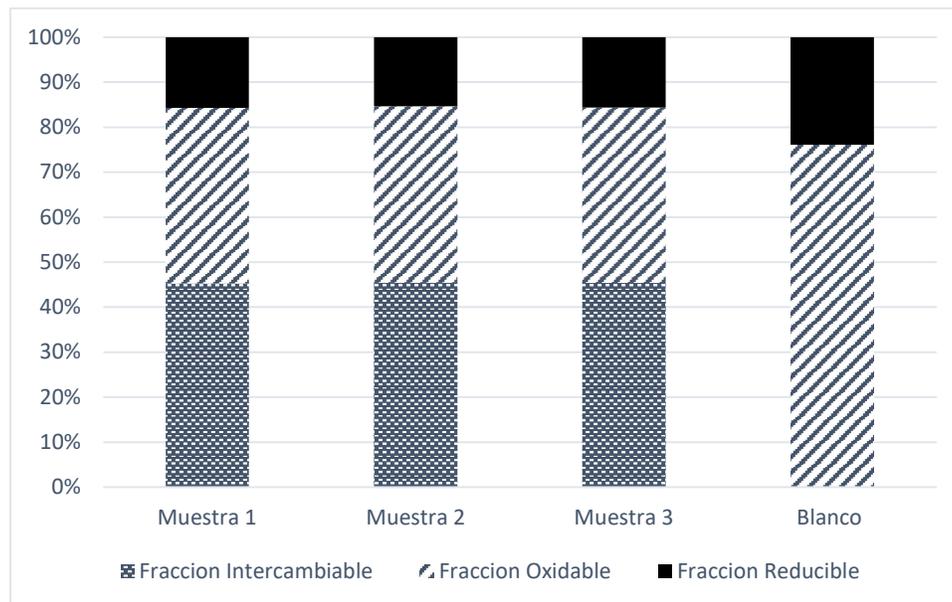


Imagen 10. Extracción secuencial BCR de manganeso en suelo utilizado en zanjas de infiltración.

- **Plomo**

La Imagen 11 representa el contenido total de Pb en las zanjas de infiltración. Ahí se observa que no se registran concentraciones en la fracción intercambiable, debido a la ausencia de carbonatos de Pb en el sistema que puedan ser débilmente disueltos en ácido (Filgueiras *et al.*, 2002; Tai *et al.*, 2013).

En cuanto a la fracción reducible, al igual que en la primera extracción, no se detectó la presencia de Pb. De acuerdo con la caracterización mineralógica del sistema, no hay óxidos de Pb en el sistema que puedan disolverse en esta fracción (Filgueiras *et al.*, 2002; González-Flores *et al.*, 2011). Así mismo, el modelado geoquímico presenta sulfatos de Pb en un estado de subsaturación (Tabla 3); sin embargo, estos minerales no forman parte de la mineralogía del suelo. La anglesita, epsomita y lanarkita son componentes de los materiales que se usaron como filtro en el sistema (Zúñiga-Estrada, 2021).

Finalmente, la fracción reducible relacionada con sulfuros y materia orgánica (Filgueiras *et al.*, 2002; González-Flores *et al.*, 2011) presenta concentraciones de 0.0063 a 0.0064 mg/g de suelo. De acuerdo con la caracterización mineralógica, el suelo carece de sulfuros, por lo que el Pb presente en esta fracción posiblemente esta retenido en complejos de materia orgánica. Tai *et al.* (2013) menciona que la materia orgánica del suelo es capaz de retener Pb en formas más estables que los minerales presentes en el suelo.

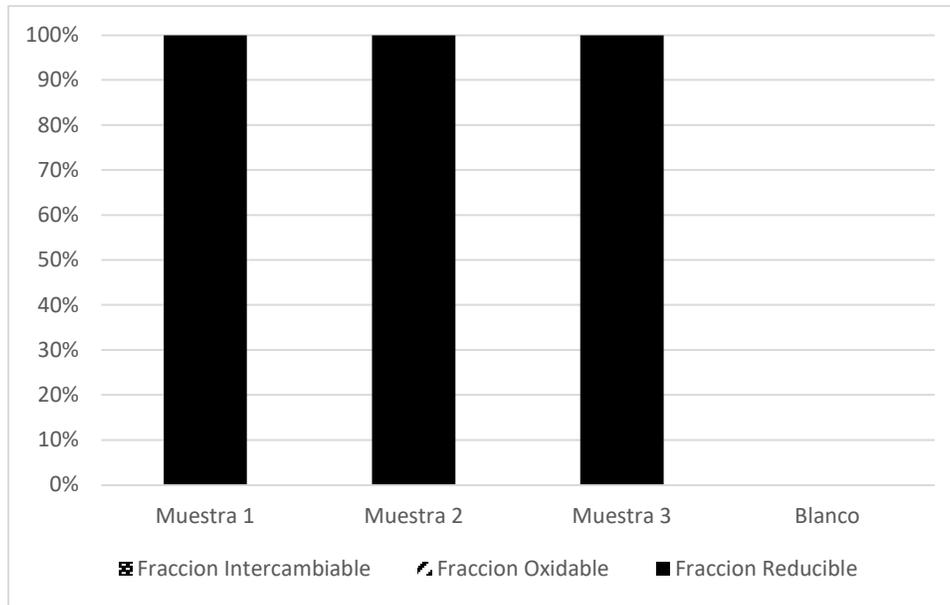


Imagen 11. Extracción secuencial BCR de plomo en suelo utilizado en zanjas de infiltración.

### 8.3.2 Celdas de biorretención

- **Manganeso**

Los resultados de la extracción se muestran en la Imagen 12, en donde destaca que no detectamos Mn en la fracción intercambiable. Esta ausencia coincide con la no formación de rodocrosita en el sistema que contaba con cubierta vegetal. Tal y como se mencionó en el modelado geoquímico, la planta absorbe el Ca disuelto en el agua, lo que no favorece la formación del carbonato de manganeso que se reporta en las zanjas de infiltración (Zúñiga-Estrada, 2021).

Para la fracción reducible se registran concentraciones de 0.1289 a 0.1305 mg/ g de suelo, los cuales relacionamos con la presencia de hausmanita (óxido de Mn) y manganita (oxihidróxido de Mn) los cuales se disuelven en esta fracción y permiten la liberación del Mn (González-Flores *et al.*, 2011). Estos valores son mayores en comparación con los resultados de los suelos provenientes de las zanjas de infiltración (§ 8.3.1), derivados de un aumento en la remoción de Mn en el suelo provisto de cubierta vegetal. El blanco presenta una concentración mayor (0.1860 mg/g), la cual coincide con el estado de subsaturación de los óxidos de Mn que

permiten su lixiviación en el AEU sintética a la salida del sistema (Zúñiga-Estrada, 2021).

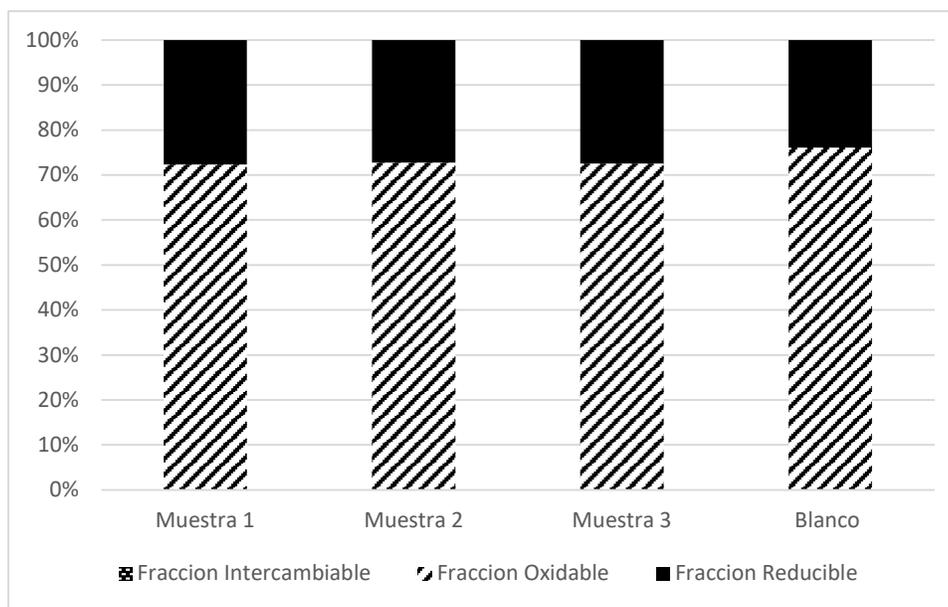


Imagen 12. Extracción secuencial BCR de manganeso en suelo utilizado en celdas de biorretención.

En cuanto a la fracción oxidable, ligada a la fracción orgánica, las concentraciones varían de 0.0486 a 0.0494 mg/ g de suelo (González-Flores *et al.*, 2011). La caracterización mineralógica descarta la posibilidad de Mn ligado con algún sulfuro. Al igual que en la fracción reducible, el blanco presenta una concentración mayor, que se relaciona con la subsaturación de los óxidos.

- **Plomo**

Los resultados obtenidos en la fracción intercambiable revelan que no existe una asociación de Pb intercambiable, soluble en agua o en ácidos débiles (carbonatos) (Tai *et al.*, 2013) al igual que en las zanjas de infiltración. La caracterización mineralógica y el modelado geoquímico no exhibe carbonatos a los cuales se pueda ligar el Pb.

En la fracción reducible, asociada a óxidos de hierro/manganeso (Tai *et al.*, 2013), tampoco se encontraron concentraciones de Pb. A pesar de que en estas muestras

se cuenta con óxidos de Mn, el plomo no se encuentra ligado a ellos, posiblemente debido a que las elevadas cantidades de Mn impiden su reemplazo por Pb.

Finalmente, en la fracción oxidable se reportaron concentraciones de 0.0031-0.0033 mg/ g de suelo (Imagen 13). Esto se explica por las propiedades electrónicas del Pb, que favorecen su asociación con la materia orgánica presente en el suelo (Basta *et al.*, 2005). Al igual que en las fracciones intercambiable y reducible, las concentraciones son mayores en estas muestras si se les compara con las determinadas en las muestras provenientes de las zanjas de infiltración; este aumento se asocia con la capacidad de sorción de la cubierta vegetal y sus exudados, que favorece la adsorción y complejación de metales (Devaprasath *et al.*, 2007).

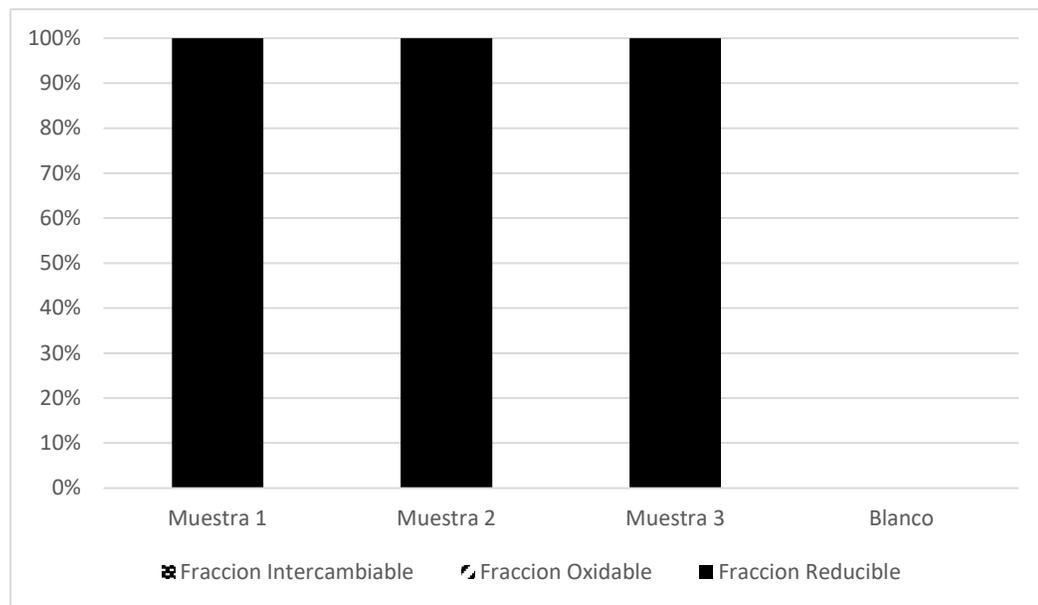


Imagen 13. Extracción secuencial BCR de plomo en suelo utilizado en celdas de biorretención.

#### 8.4 Balance de masa

Los resultados de la extracción secuencial de los dos metales se complementaron con los experimentos llevados a cabo por Zúñiga-Estrada (2021) para realizar un balance de masa para el Pb y Mn en las zanjas de infiltración y celdas de biorretención.

Se realizó el balance de masa para el Pb y Mn tomando como referencia la Ecuación 1, los contenidos de Mn y Pb totales de las muestras extraídas de las zanjas de infiltración y las celdas de biorretención, y se incorporaron los datos recabados por Zúñiga-Estrada (2021) para las concentraciones de los metales contaminantes en la parte aérea y sistema radicular de la planta, así como los valores de entrada y salida del AEU sintética infiltrada en los sistemas.

#### 8.4.1 Zanjas de infiltración

- **Balance de masa para manganeso**

La Imagen 14 muestra las entradas y salidas en la zanja de infiltración. Se observa que como entradas del sistema se tiene una masa total de 1507.246 mg de Mn (1466.7 mg + 40.546 mg), y como salidas, 1233.865 mg de Mn (1223.03 mg + 10.835 mg). Explicamos esta discrepancia (273.381 mg) por la adsorción del metal en los materiales filtrantes, especialmente el tezontle, al que se le ha demostrado dicha capacidad (Zúñiga-Estrada *et al.*, 2024), pero que no fue analizada en esta investigación.

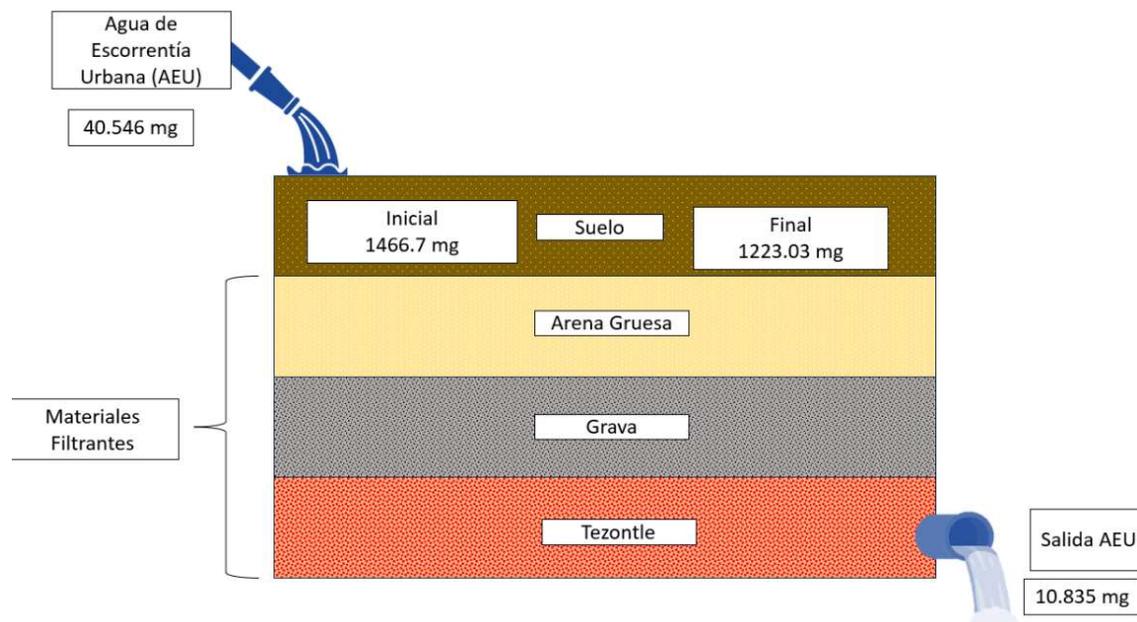


Imagen 14. Balance de masa de manganeso en zanjas de infiltración tras doce ciclos de infiltración de agua de escorrentía urbana sintética.

- **Balance de masa para plomo**

En cuanto al plomo, en las entradas se tuvo una concentración de 40.546 mg (0 mg + 40.546 mg) y al final 48.385 mg (38.133 mg + 10.252 mg) (Imagen 15). Esta discrepancia puede explicarse por la exportación de plomo a la salida del sistema por parte de los materiales filtrantes (arena y grava) los cuales cuentan con anglesita y lanarkita en un estado de subsaturación (Zuñiga-Estrada, 2021).

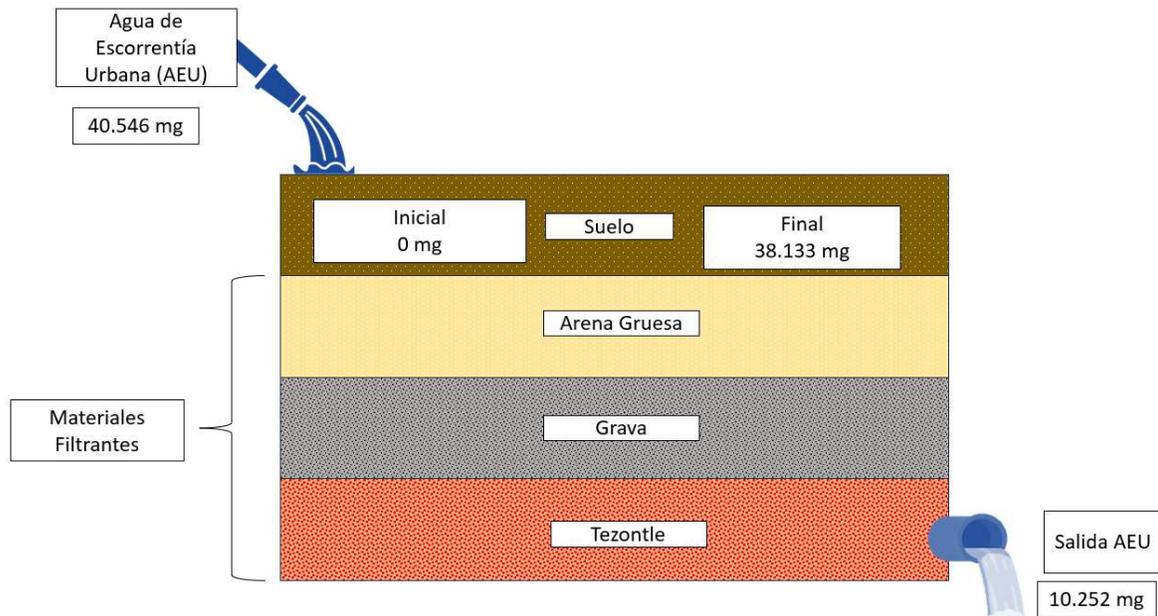


Imagen 15. Balance de masa de plomo en zanjas de infiltración tras doce ciclos de infiltración de agua de escorrentía urbana sintética.

## 8.4.2 Celdas de biorretención

- **Balance de masa para manganeso**

En las celdas de biorretención se tiene que en la entrada del sistema la concentración es de 1507.368 mg de manganeso (40.668 mg + 1466.7 mg) y a la salida del sistema 1152.456 mg (1072.93 mg + 2.955mg + 67.985 mg + 8.586 mg), por lo que existe una diferencia de 354.912 mg de Mn. Al igual que para las zanjas de infiltración, atribuimos esta discrepancia a la remoción del metal por parte del tezontle (Zúñiga-Estrada *et al.*, 2024), pero también a su retención en la fracción residual, su transformación en la planta por procesos fotosintéticos, la fluctuación

en las concentraciones dentro de la planta y al periodo vegetativo (Kabata-Pendias, 2010).

Así mismo, destacamos que las cantidades de Mn encontradas en el suelo (1072.93 mg), así como las cantidades que salieron en el agua infiltrada (2.955 mg) son menores en comparación con las determinadas para las zanjas de infiltración (1223.03 mg en suelo y 10.835 mg en la salida del agua). Esto confirma la contribución de la cubierta vegetal en la retención del manganeso dentro del sistema, y su papel en mitigar la dispersión ambiental de este contaminante.

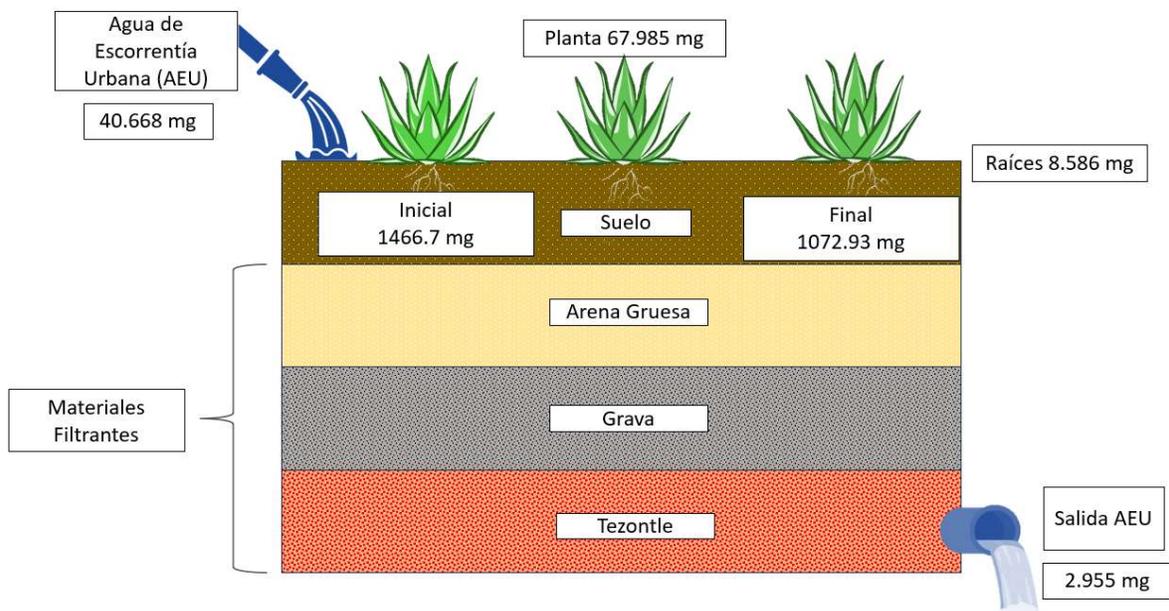


Imagen 16. Balance de masa de manganeso en celdas de biorretención tras doce ciclos de infiltración de agua de escorrentía urbana sintética.

- **Balance de masa para plomo**

En las celdas de biorretención, se encontraron cantidades totales de plomo de 40.668 mg y 38.433 mg a la entrada y a la salida, respectivamente. Asociamos la diferencia entre estos dos valores (2.235 mg) a la presencia de Pb en la fracción residual (Tai *et al.*, 2013), la cual no fue analizada en esta investigación. Al igual que para el Mn, en la celda de biorretención se confirma la contribución de la planta para la remoción de este metal tóxico, puesto que lo absorbe tanto en la parte aérea como en las raíces.

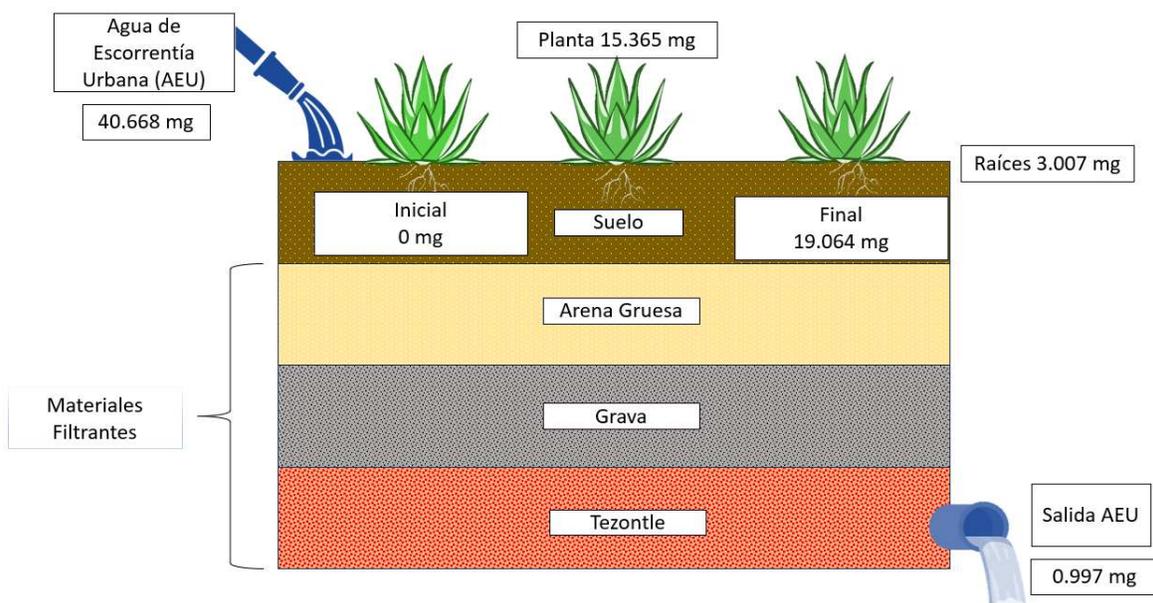


Imagen 17 Balance de plomo en celdas de biorretención tras doce ciclos de infiltración de agua de escorrentía urbana sintética.

## 8.5 Factores de bioconcentración y traslocación

Los cálculos de estos factores se presentan con detalle en el Anexo 3.

### 8.5.1 Manganeso

El factor de traslocación encontrado fue 7.918. Al ser mayor a 1, indica que la planta adopta una estrategia de acumulación con respecto al Mn. Por otro lado, las concentraciones de Mn acumulado en *Agave salmiana* fueron bajas (76.573 mg) y, en consecuencia, el factor de bioconcentración fue de 0.071, es decir, menor a 1. Posiblemente la planta utilice un mecanismo que evita la absorción excesiva de Mn y el metal es absorbido y traslocado solo en cantidades requeridas. Por lo tanto, estimamos que esta planta no representa una herramienta potencial para la fitoextracción de Mn en las condiciones y con las características del suelo empleadas en este sistema (Yoon *et al.*, 2006; Juárez-Santillán *et al.*, 2010).

### 8.5.2 Plomo

En cuanto al plomo, el factor de traslocación encontrado fue de 5.10. Al ser también mayor a 1, indica que la planta transloca el metal desde su raíz hacia sus hojas. Así mismo, el factor de bioconcentración obtenido fue de 0.963, por lo que el *Agave salmiana* representa una especie con potencial moderado para la fitoextracción del plomo en el suelo (Yoon *et al.*, 2006; Nabil *et al.*, 2022).

## 9 Conclusiones

Las zanjas de infiltración utilizadas para tratar agua de escorrentía urbana muestran que las masas de Mn y Pb retenidas en el suelo son mayores en comparación con las que retienen los suelos de las celdas de biorretención. Al aumentar estas retenciones, se favorece el desarrollo de diversos procesos e interacciones geoquímicas que permiten la liberación y sustitución de estos metales en las fases minerales existentes. Así, es posible que se formen nuevos minerales, tales como la rodocrosita, o que se disuelvan otros que aporten contaminantes que se expulsados en el agua que se infiltra.

Así mismo, pudimos establecer que la distribución de los contaminantes está relacionada con la mineralogía inicial y las propiedades químicas de los elementos. El Mn, debido a su complejo comportamiento mineralógico y químico, aparece en las tres fracciones del sistema para zanjas de infiltración sigue el siguiente orden: fracción intercambiable > fracción reducible > fracción oxidable. Para el caso del plomo, debido a sus propiedades electrónicas, muestra una fuerte afinidad con la fracción oxidable relacionada con la materia orgánica.

Pudimos confirmar que las celdas de biorretención presentan un mejor desempeño en la mitigación de la dispersión de los contaminantes analizados en este trabajo. En los suelos de estos dispositivos, el Mn solo está presente en dos fracciones, dado que no se formó la rodocrosita gracias a su absorción por parte de *Agave salmiana*. El Pb, al igual que en los suelos de las zanjas de infiltración, solo aparece en la fracción oxidable. Las concentraciones de este metal en las salidas del sistema son menores, lo que representa una ventaja desde el punto de vista del control de un contaminante sumamente tóxico.

El balance de materia para el Mn no es muy concluyente debido a la falta de Mn en las salidas del sistema, que asociamos con la absorción por parte de la planta para su crecimiento y desarrollo, la variabilidad en las concentraciones de acuerdo a la etapa vegetativa y partes de la planta, la adsorción en los materiales filtrantes y su retención en la fracción residual, la cual no fue analizada.

Para el caso del Pb, su comportamiento en las celdas de biorretención demuestra que las interacciones del metal con la planta impiden el aporte por parte de los materiales filtrantes, tal como se observó en las zanjas de infiltración, con potencial para exportarlo en el agua de salida del sistema.

Finalmente, demostramos que *Agave salmiana* tiene un potencial moderado para ser utilizada como una especie fitoextractora de Pb, ya que su índice de traslocación fue mayor a 1 y su índice de bioconcentración menor a 1. En cuanto al Mn, hipotetizamos que la planta desarrolla algún mecanismo de defensa para no absorber cantidades de Mn excesivas y que comprometan su desarrollo, por lo que no constituye una especie fitoextractora bajo las condiciones y características de este sistema.

## 10 Referencias

- Alejandro, S., Höller, S., Meier, B., Peiter, E. (2020). Manganese in plants: from acquisition to subcellular allocation. *Frontiers in Plant Science*, 11, 300.
- Alloway, B. J. (Ed.) (1994). *Heavy Metals in Soils*, 2nd ed. Springer, EUA.
- Appelo, C. A. J., Postma, D. (2005). *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, 2nd ed. CRC Press, Amsterdam.
- Basta N.T., Ryan J.A., Chaney R.L. (2005). Trace element chemistry in residual-treated soil: key concepts and metal bioavailability. *Journal of Environmental Quality* 34:49–63.
- Broyer, T. C., Johnson, C. N., Paull, R. E. (1972) Some aspects of lead in plant nutrition, *Plant Soil*, 36, 301.
- Cannon, H. L. (1976). Lead in vegetation, in *Lead in the Environment*, Lovering, T. G., ed., U. S. Geol. Surv. Prof. Pap., 957, 23.
- Chandra, R., Dubey, N. K., Kumar, V. (2017). *Phytoremediation of environmental pollutants*. CRC Press.
- Cheniae, G.M., Martin, J.F. (1970). Sites of function of manganese within photosystem II. Roles in O<sub>2</sub> evolution and system II. *Biochimica et Biophysica Acta*, 197, 219-239.
- Cullen, J. T., & McAlister, J. (2017). Biogeochemistry of lead. Its release to the environment and chemical speciation. *Lead: Its effects on environment and health*, 17, 21-48.
- Davidson, A. J., Binks, S. P., Gediga, J. (2016). Lead industry life cycle studies: environmental impact and life cycle assessment of lead battery and

- architectural sheet production. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 21, 1624-1636.
- Davies B.E. (1995) Lead. In: *Heavy metals in soils*, ed. B.J. Alloway, 206–223, Blackie Acad., Londres.
- Davis, A. P. (2005) Green Engineering Principles Promote Low-impact Development. *Environmental Science & Technology* 39(16): 338A-344A.
- Deng, H., Ye, Z. H., Wong, M. H. (2004). Accumulation of lead, zinc, copper and cadmium by 12 wetland plant species thriving in metal-contaminated sites in China. *Environmental Pollution*, 132(1), 29-40.
- Devaprasath, P. M., Solomon, J. S., & Thomas, B. V. (2007). Removal of Cr (VI) from aqueous solution using natural plant material. *Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation*, 2(3), 77-83.
- Devaprasath, PM, Solomon, JS y Thomas, BV (2007). Eliminación de Cr (VI) de una solución acuosa utilizando material vegetal natural. *Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation*, 2 (3), 77-83.
- Dilek Bakircioglu; Yasemin Bakircioglu Kurtulus; Hilmi Ibar (2011). Investigation of trace elements in agricultural soils by BCR sequential extraction method and its transfer to wheat plants, 175(1-4), 303–314.
- Dold, B., (2003a). Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste. *Journal of Geochemical Exploration* 80:55-68.
- Doner, H. E., Lynn, W. C. (2018). *Carbonate, Halide, Sulfate, and Sulfide Minerals*. Soil Science Society of America Book Series (pp. 279-330).

- Durand, N., Monger, H. C., Canti, M. G., Verrecchia, E. P. (2018). Calcium carbonate features. In Interpretation of micromorphological features of soils and regoliths (pp. 205-258). Elsevier.
- Escamilla-Casas, J. C., Meneses-Meneses, E., Ortiz-Hernández, L. E., Uribe-Alcántara, E. M. (2022). Geología de diques emplazados en tefra, SE Sierra de Pachuca. *Pädi Boletín Científico De Ciencias Básicas E Ingenierías Del ICBI*, 9(18), 122-127.
- Emmerson, R. H. C., Birkett, J. W., Scrimshaw, M., Lester, J. N. (2000). Solid phase partitioning of metals in managed retreat soils: field changes over the first year of tidal inundation. *Science of the Total Environment*, 254(1), 75-92.
- Espinosa, L. F., Parra, J. P., Villamil, C. (2011). Determinación del contenido de metales pesados en las fracciones geoquímicas del sedimento superficial asociado a los manglares de la ciénaga grande de Santa Marta, Colombia. *Boletín de Investigaciones Marinas y Costeras-INVEMAR*, 40(1), 7-23.
- Fan, J., Dai, W., Wang, Y., Zhang, B., Fang, J., Lou, L., Lin, Q. (2020). Seasonal disparities in airborne lead (Pb) and associated foliar uptake by ryegrass (*Lolium perenne* L.): A Pb isotopic approach. *Science of the Total Environment*, 708, 134734.
- Fergusson, J. E. (Ed.) (1990). *The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*. Oxford: Pergamon Press.
- Fernández, E., Jiménez, R., Lallena, A. M., Aguilar, J. (2004). Evaluation of the BCR sequential extraction procedure applied for two unpolluted Spanish soils. *Environmental Pollution*, 131(3), 355-364.

- Filgueiras, A. V., Lavilla, I., Bendicho, C. (2002). Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring*, 4(6), 823-857.
- Freeborn, J.R., Sample, D. J., Fox, L.J. (2012). Residential stormwater: Methods for decreasing runoff and increasing stormwater infiltration. *Journal of Green Building*, 7(2), 15-30.
- Furian, S., Barbiero, L., Boulet, R., et al. (2002). Distribution and dynamics of gibbsite and kaolinite in an oxisol of Serra do Mar, southeastern Brazil. *Geoderma* 106: 83–100.
- Ghazi, A. M., Millette, J. R. (1964). Lead. *Environmental Forensics*, 55–79.
- Goldberg, S. P., Smith, K. A. (1984). Soil manganese: E values, distribution of manganese-54 among soil fractions, and effects of drying. *Soil Science Society of America Journal*, 48(3), 559-564.
- González-Flores, E., Tornero-Campante, M. A., Sandoval-Castro, E., Pérez-Magaña, A., Gordillo-Martínez, A. J. (2011). Biodisponibilidad y fraccionamiento de metales pesados en suelos agrícolas enmendados con biosólidos de origen municipal. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 27(4), 290-301.
- Hardy M., Cornu S. (2006). Location of natural trace elements in silty soil using particle-size fractionation. *Geoderma* 133:295–308.
- Hem, J. D. (1978). Redox processes at surfaces of manganese oxide and their effects on aqueous metal ions. *Chemical Geology*, 21(3-4), 199-218.
- Hlavay, J., Polyák, K. (1998). Chemical speciation of elements in sediment samples collected at Lake Balaton. *Microchemical Journal*, 58(3), 281-290.

- Houdeshel, C. D., Hultine, K. R., Johnson, N. C., Pomeroy, C. A. (2015). Evaluation of three vegetation treatments in bioretention gardens in a semi-arid climate. *Landscape and Urban Planning*, 135, 62-72.
- Houdeshel, C. D., Pomeroy, C. A., Hultine, K. R. (2012). Bioretention design for xeric climates based on ecological principles. *Journal of the American Water Resources Association*, 48(6), 1178-1190.
- Hsu, P. H. (1989). Aluminum oxides and hydroxides. In J. B. Dixon and S. B. Weed (eds.) *Minerals in Soil Environments*, 2nd edn. Madison, WI, Soil Science Society of America, pp. 199–278.
- IUSS Working Group WRB, (2006). *World Reference base for soil resource 2006*. 2nd Ed. World Soil Resource Report No. 103. FAO. Rome.
- Juárez-Santillán, L. F., Lucho-Constantino, C. A., Vázquez-Rodríguez, G. A., Cerón-Ubilla, N. M., Beltrán-Hernández, R. I. (2010). Manganese accumulation in plants of the mining zone of Hidalgo, Mexico. *Bioresource Technology*, 101(15), 5836-5841.
- Kabata-Pendias, A. (2010). *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press, Boca Raton, EUA.
- Kämpf, N., & Schwertmann, U. (1983). Goethite and hematite in a climosequence in southern Brazil and their application in classification of kaolinitic soils. *Geoderma*, 29(1), 27-39.
- Kämpf, N., Scheinost, A. C., Schulze D. G. (2012). Oxide Minerals in Soils. En: *Handbook of Soil Sciences Properties and Processes*, 2nd Ed. Taylor and Francis, Boca Raton, EUA, 22-1-22-33.
- Kemp, D. D. (1998). *The Environment Dictionary*. Routledge.

- Krasilnikov, P, (2011) Distribución espacial de los suelos y los factores que la determinan. En Geografía de los Suelos de México, 1a Ed. Las prensas de Ciencias. Ciudad de Mexico, México 1-40.
- Laurenson, G., Laurenson, S., Bolan, N., Beecham, S., Clark, I. (2013). Role of Bioretention Systems in the Treatment of Stormwater. *Advances in Agronomy*, 120, 223-274.
- Li, J., Jia, Y., Dong, R., Huang, R., Liu, P., Li, X., Chen, Z. (2019). Advances in the mechanisms of plant tolerance to manganese toxicity. *International Journal of Molecular Sciences*, 20(20), 5096.
- Li, Z., Shuman, L. M. (1996). Heavy metal movement in metal-contaminated soil profiles. *Soil Science*, 161(10), 656-666.
- Liu, J., Sample, D., Bell, C., Guan, Y. (2014). Review and Research Needs of Bioretention Used for the Treatment of Urban Stormwater. *Water* 6, 1069–1099.
- Loneragan, J. F. (1988). Distribution and movement of manganese in plants. In *Manganese in Soils and Plants: Proceedings of the International Symposium on 'Manganese in Soils and Plants' held at the Waite Agricultural Research Institute, The University of Adelaide, Glen Osmond, South Australia, August 22–26, 1988 as an Australian Bicentennial Event* (pp. 113-124).
- López, R. A. N., Vong, Y. M., Borges, R. O., Olguin, E. J. (2004). Fitorremediación: fundamentos y aplicaciones. *Ciencia*, 69-83.
- Mahler, R.L. (2003). General overview of nutrition for field and container crops. In: Riley, L. E.; Dumroese, R. K.; Landis, T. D. Tech Coords. National Proceeding:

- Forest and Conservation Nursery Associations. 2003 June 9-12; Coeur d'Alene, ID; and 2003 July 14-17; Springfield, IL. Proc. RMRS-P-33.
- Malmström, M.E., Destouni, G., Martinet, P. (2004). Modeling expected solute concentration in randomly heterogeneous flow systems with multicomponent reactions. *Environmental Science and Technology* 38(9), 2673–2679.
- McKenzie, R.M. (1989). Manganese oxides and hydroxides. In J.B. Dixon and S.B. Weed (eds.) *Minerals in soil environments*. 2nd ed. SSSA, Madison, WI, pp. 439–465.
- Nabil, B., Najwa, A., Aya, Z., Nessma, A., & Rajab, E. (2022). Phytoremediation potential of *Malva parviflora* for some heavy metals in roadside soil in Benghazi, Libya. *The Libyan Conference on Chemistry and Its Applications*, Libya.
- Newman, L. A., Reynolds, C. M. (2004). Phytodegradation of organic compounds. *Current Opinion in Biotechnology*, 15(3), 225-230.
- Ortiz-Hernández, J. E., Beltrán-Hernández, I., Lizárraga-Mendiola, L., Coronel-Olivares, C., Vázquez-Rodríguez, G. (2013). Biorretención y reúso del agua de escorrentía urbana en climas áridos o semi-áridos: una revisión. *Memorias del 2013 Simposio Iberoamericano Multidisciplinario de Ciencias e Ingeniería (SIMCI)*, pp. 23-25.
- Parkhurst, D. L., Appelo, C. A. J. (1999). User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations (No. 99-4259). US Geological Survey.
- Pickering, W. F. (1995). General strategies for speciation. In: Ure, A.M., Davidson, C.M. (Eds.), *Chemical Speciation in the Environment*. Chapman & Hall.

- Priya AK, Muruganandam M, Ali SS, Kornaros M., (2023) Clean-Up of Heavy Metals from Contaminated Soil by Phytoremediation: A Multidisciplinary and Eco-Friendly Approach. *Toxics*. 2;11(5):422.
- Quevauviller, P., Rauret, G., Muntau, H., Ure, A. M., Rubio, R., López-Sánchez, J. F., Griepink, B. (1994). Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 349, 808-814.
- Roy, P. D., Arce, J. L., Lozano, R., Jonathan, M. P., Centeno, E., Lozano, S. (2012). Geochemistry of late Quaternary tephra-sediment sequence from north-eastern Basin of Mexico (Mexico): implications to tephrochronology, chemical weathering and provenance. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 29(1), 24-38.
- Sahuquillo, A., Rigol, A., Rauret, G. (2003). Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 22(3), 152-159.
- Schaetzl, R.J., Anderson S. (2005). *Soils—Genesis and Geomorphology*. Cambridge University Press, Cambridge, U.K.
- SEMARNAT, (2015). ¿Sabes cuál es la importancia de los suelos? Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales, México: [gob.mx.https://www.gob.mx/semarnat/articulos/sabes-cual-es-la-importancia-de-los-suelos](https://www.gob.mx/semarnat/articulos/sabes-cual-es-la-importancia-de-los-suelos).
- Serna-Rueda, A. (2017). Optimización del método de extracción secuencial BCR para extender su aplicación a residuos mineros. Tesis de Maestría. Universidad de Chile.

- Shear, H., Watson, A. E. (1977). Proceedings of a Workshop on the Fluvial Transport of Sediment-Associated Nutrients and Contaminants, Held in Kitchener, Ontario, October 20-22, 1976.
- Singh, S.P., Tack, F.M. Verloo, M.G. (1998). Heavy Metal Fractionation and Extractability in Dredged Sediment Derived Surface Soils. *Water, Air, & Soil Pollution* 102, 313–328.
- Skinner W.M., Martin R.R., Naftel S.J., et al. (2005). Multi-technique studies of the distribution of metals between the soil, rhizosphere and roots of *Populus tremuloides* growing in forest soil. *ICOBTE, 8 Int. Conf. Book Abstr.* 488–489, Adelaide.
- Sparrow, L. A., Uren, N. C. (2014). Manganese oxidation and reduction in soils: effects of temperature, water potential, pH and their interactions. *Soil Research*, 52(5), 483-494.
- Tabatabai, M. A. (1987). Physicochemical fate of sulfate in soils. *Japca*, 37(1), 34-38.
- Tai, Y., McBride, M. B., Li, Z. (2013). Evaluating specificity of sequential extraction for chemical forms of lead in artificially - contaminated and field-contaminated soils. *Talanta*, 107, 183 - 188.
- Tan, K. H. (2010). *Principles of soil chemistry*. CRC Press.
- Tebo B.M., Webb S.M., Bargar J.R., et al. 2003. Unraveling the molecular mechanisms of Mn oxide biomineralization. 16 Int. Symp. Environ. Biogeochem., Book Abstr. 7–8, Oirase, Japan.

- Tessier, A. P. G. C., Campbell, P. C., Bisson, M. J. A. C. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7), 844-851.
- Ure, A. M., Quevauviller, P. H., Muntau, H., Griepink, B. (1993). Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51(1-4), 135-151.
- Van Der Eijk, W. (1979). The activities of the European Community Bureau of Reference — BCR. *Z. Anal. Chem.* 297, 10–12.
- Varian (1989) *Analytical Methods- Flame Atomic Absorption Spectrometry*. Mulgrave, Australia.
- Widomski, M. K., Sobczuk, H., Olszta, W. (2010). Sand-Filled Drainage Ditches for Erosion Control: Effects on Infiltration Efficiency. *Soil Science Society of America Journal*, 74(1), 213-220.
- Wozny, A. (1998). Lead in plants, in *Lead in the Environment—Ecological and Analytical Problems*, Kabata-Pendias, A. and Szteke B., eds., PAN Kom. Nauk. Z. N. 21, 171.
- Yang, K. M., Poolpak, T., Pokethitiyook, P. (2023). Rhizodegradation: The plant root exudate and microbial community relationship. In *Phytoremediation: Management of Environmental Contaminants*, 7 (pp. 209-229).
- Yoon, J., Cao, X., Zhou, Q., Ma, L. Q. (2006). Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site. *Science of the Total Environment*, 368(2-3), 456-464.

- Zafra-Mejía, C.A., Temprano-González, J., Tejero-Monzón, J. I. (2007). Evaluación de la contaminación por escorrentía urbana: sedimentos depositados sobre la superficie de una vía. *Ingeniería e Investigación*, 27(1), 4-10.
- Zimdahl, R. L., Koeppe, D. E. (1977). Uptake by plants, in *Lead in the Environment*, Boggess, W. R. and Wixson, B. G., eds., Report NSF, National Science Foundation, Washington, D.C., 99.
- Zúñiga-Estrada, M A. (2021). Tratamiento de la contaminación de escorrentías urbanas en una zona semiárida mediante la aplicación de infraestructura verde y azul. Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
- Zúñiga-Estrada, M. A., Vázquez-Rodríguez, G. A., Lizárraga-Mendiola, L., Ramírez-Cardona, M. (2023). Depollution potential of bioretention filter materials for sustainable management of urban runoff. *Frontiers In Environmental Science*, 11.

## 11 Anexos

### 11.1 Anexo 1

#### Método de Cuarteo

**Preparación de la muestra inicial:** Se comenzó con una muestra de suelo de 2 kg la cual fue obtenida de las columnas de infiltración que fueron expuestas al AEU sintética con los contaminantes (Pb, Mn).

**Formación de montón:** Se colocó la muestra homogeneizada sobre una superficie limpia y plana, formando un montón.

**División en cuatro partes:** Se dividió el montón de suelo en cuatro partes aproximadamente iguales, utilizando una espátula u otro instrumento adecuado. Estas cuatro porciones constituyen los cuartos.

**Selección de uno de los cuartos:** Se eligió uno de los cuartos resultantes, procurando tomarlo de manera aleatoria o sistemática para garantizar la representatividad de la muestra.

**Repetición del proceso:** El cuarto seleccionado se volvió a mezclar y se dividió nuevamente en cuatro partes. Luego, se repitió 4 veces el proceso de selección de uno de los cuartos para obtener la cantidad de muestra requerida.

## 11.2 Anexo 2

### Extracción Secuencial BCR

#### Descontaminación del material de laboratorio

Para eliminar posibles contaminantes en los botes de polietileno e instrumentos de laboratorio, se procedió a lavar todos los botes y materiales de vidrio con agua y jabón, seguido por agua desionizada y finalmente se aplicó una solución 4 M de  $\text{NHO}_3$  durante toda la noche.

#### Materiales

Balanza analítica: se utilizó una balanza de precisión, marca Boeco Germany, modelo Bas 31, que tiene una capacidad máxima de 220 g y una capacidad mínima 0,01 g de carga.

Centrifuga: se utilizó una centrifuga, marca universal 320 R, con una capacidad máxima de 4x100 ml, densidad permitida 1,2  $\text{kg}/\text{dm}^3$ , velocidad máxima de 15.000 (rpm) y aceleración máxima 21.382 (rcf). En el experimento se centrifugo la muestra en cada una de las etapas del protocolo durante 15 minutos, a 1500 (rpm), Para separar el extracto del residuo y para el lavado de las muestras.

Placa calefactora: se utilizó una placa calefactora, se graduó la temperatura hasta llegar a los 85 °C, tal como lo estipula la teoría.

Termómetro de laboratorio: se utilizó un termómetro de laboratorio para verificar la temperatura durante el procedimiento.

#### Reactivos/Soluciones

**Solución A** (0,11 mol/L de ácido acético). Añadir en una campana de extracción 0.11 ml de ácido acético en un matraz aforado de 150 ml y completar con agua destilada hasta completar el volumen deseado.

**Solución B** (0,1 mol/L de clorhidrato de hidroxilamina o cloruro de hidroxiamonio). Disolver 0.1g de clorhidrato de hidroxilamina en agua destilada. Acidificar con  $\text{HNO}_3$  hasta pH 2 y completar hasta 150 ml con agua destilada. Preparar esta solución el mismo día en que se realiza la extracción.

**Solución C** (solución de peróxido de hidrógeno, 300 mg/g, es decir, 8,8 h/L). Utilizar  $\text{H}_2\text{O}_2$  tal como lo suministra el fabricante, es decir, estabilizado con ácido a un pH de 2-3.

**Solución D** (1 mol/L de acetato de amonio). Disolver 11.56g de acetato de amonio en agua destilada, ajustar a pH 2 con  $\text{HNO}_3$  y completar hasta 150 ml con agua destilada.

## **Procedimiento**

Separar una muestra de 1 g de suelo se pesar y secar en un horno a  $105^\circ\text{C}$  durante 2 horas. Aplicar corrección “masa seca” para todos los valores analíticos comunicados. Realizar las extracciones con un agitador mecánico a  $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ . El suelo debe permanecer en suspensión durante todo el procedimiento, ajustar la velocidad de agitación para garantizar que la mezcla permanezca en suspensión todo el tiempo.

**Etapa 1:** Añadir 40 mL de solución de ácido acético 0.11 M, a 1 g de sedimento en un vaso de precipitado de 50 mL y agitar durante 16 horas. No se debe producir ningún retraso entre la adición de la solución extractante y el comienzo de la agitación. Separar el extracto del residuo sólido con ayuda de una centrifuga a 1500 G, durante 15 minutos y decantar el líquido sobrenadante en un recipiente de polietileno. Almacenar a  $4^\circ\text{C}$  antes del análisis. Posteriormente lavar el residuo con 20 mL de agua destilada, agitar durante 15 minutos y centrifugar durante 15 minutos a 1500 G. Decantar el sobrenadante y desechar, teniendo cuidado de no perder residuo sólido. El residuo se conserva para la etapa 2.

**Etapa 2:** Añadir 40 ml de solución de clorhidrato de hidroxilamina 0.1 M, en un vaso de precipitado, agitar durante 16 horas a temperatura ambiente ajustando pH a 2 con  $\text{HNO}_3$ . No se debe producir ningún retraso entre la adición de la solución extractante y el comienzo de la agitación. Separar el extracto del residuo mediante centrifugación como en la etapa 1. El extracto se almacenado en un tubo de polietileno a  $4^\circ\text{C}$  antes de su análisis. Posteriormente lavar el residuo con 20 mL de agua destilada, agitar durante 15 min y centrifugar, posteriormente desechar el

sobrenadante, teniendo cuidado de no desechar ninguna parte del residuo sólido. Conservar el residuo para el paso 3.

**Etapa 3:** Añadir cuidadosamente, en pequeñas alícuotas para evitar pérdidas debidas a la reacción violenta, 10 mL de solución de agua oxigenada 8.8 M al residuo de la etapa 2. Tapar el recipiente con un vidrio de reloj y se digerir a temperatura ambiente durante 1 h con agitación manual ocasional y ajustar pH 2-3 con HNO<sub>3</sub>. Continuar la digestión durante 1 h a 85 °C y reducir el volumen a unos pocos ml calentando aún más el recipiente destapado en un baño de vapor o equivalente. Añadir otra alícuota de 10 mL de solución de agua oxigenada 8.8 M, ajustar pH 2-3 con HNO<sub>3</sub>. Calentar de nuevo el recipiente tapado a 85 °C y digerir durante 1 h. Retirar la tapa y reducir el volumen del líquido a unos pocos mL. Añadir 50 mL de solución de acetato de amonio 1 M al residuo frío, ajustar pH a 2 con HNO<sub>3</sub> y agitar durante 16 h a temperatura ambiente. No debe producirse ningún retraso entre la adición de la solución extractante y el comienzo de la agitación. Separar el extracto por centrifugación y decantar en un tubo de polietileno. Tapar y conservar como antes para el análisis.

### 11.3 Anexo 3

#### Factor de Bioconcentración y Traslocación

Para realizar el cálculo de ambos factores se emplearon las (Ecuación 2 y (Ecuación 3). Debido a que la muestra de raíces fue una muestra compuesta, se sumaron los valores en las concentraciones de las 3 plantas que formaban parte del sistema. El procedimiento se explica a continuación:

#### Factor de Bioconcentración de Mn:

$$BCF = \frac{67.985 \text{ mg} + 8.586 \text{ mg}}{1072.93 \text{ mg}} = \frac{76.545 \text{ mg}}{1072.93 \text{ mg}} = 0.071$$

Donde:

Mn en agave (parte aérea): 67.985 mg

Mn en raíces: 8.586 mg

Mn en suelo: 1072.93 mg

#### Factor de traslocación de Mn:

$$TF = \frac{67.985 \text{ mg}}{8.586 \text{ mg}} = 7.918$$

Donde:

Mn en agave (parte aérea): 67.985 mg

Mn en raíces: 8.586 mg

#### Factor de Bioconcentración de Pb:

$$BCF = \frac{15.365 \text{ mg} + 3.007 \text{ mg}}{19.064 \text{ mg}} = \frac{18.372 \text{ mg}}{19.064 \text{ mg}} = 0.963$$

Donde:

Pb en agave (parte aérea): 15.365 mg

Pb en raíces: 3.007 mg

Pb en suelo: 19.064 mg

#### Factor de traslocación de Mn:

$$TF = \frac{15.365 \text{ mg}}{3.007 \text{ mg}} = 5.109$$

**Donde:**

Pb en agave (parte aérea): 15.365 mg

Pb en raíces: 3.007 mg