



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD DE CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



EVALUACIÓN DE METALES PESADOS EN SUELOS REGADOS CON AGUA PROVENIENTE DE UNA PLANTA DE TRATAMIENTO

Tutor:
Arnaldo Armado

Autor:
Willian Blanco

Bárbula, 2011



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD DE CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



EVALUACIÓN DE METALES PESADOS EN SUELOS REGADOS CON AGUA PROVENIENTE DE UNA PLANTA DE TRATAMIENTO

Trabajo Especial de Grado para optar al Título de Licenciado en Química

Tutor:

Armado, Arnaldo

Autor:

Willian Blanco

Bárbula, 2011

DEDICATORIA

A la memoria de Francisco Socorro y Carmen Bello de Socorro, quienes cuidaron de mí, el autor de este trabajo, a partir de los dos meses de edad, que con sus regaños y consejos ayudaron a forjar la personalidad y actitud que me caracterizan; y que su presencia sigue en mis pensamientos y corazón, esperando que donde quiera que se encuentren, estén orgullosos de la persona y profesional que ayudaron a formar.

A toda la comunidad científica, esperando que el presente trabajo sirva de referencia y ayuda para futuras investigaciones en el campo de la ciencia de los suelos, la química analítica y estadística aplicada a la química; y a su vez, sirva de ánimo para la continua lucha a favor de la inversión por parte de entes gubernamentales y privados a los proyectos de investigación que satisfagan las necesidades de la sociedad.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (CDCH) por brindar los recursos necesarios para la ejecución de la fase experimental de este trabajo.

A mis padres Ana Francisca Gutiérrez y Williams Antonio Blanco, por sus consejos, presencia y apoyo durante mi formación académica y ejecución del trabajo.

Al laboratorio de Bioquímica de Suelos, ubicado en la Facultad de Ciencias y Tecnología (FACyT). De igual manera a la técnico del laboratorio, Sikleg Noguera, por sus consejos, ciertos regaños y ayuda ofrecida en la fase experimental y cálculos. También a mis compañeros de laboratorio, Rosa Sanz, Desire, Diana Lizcano, quienes colaboraron en la preparación de soluciones y realización de las respectivas titulaciones complejométricas que se realizaron en la fase experimental de este trabajo. A mi tutor, Arnaldo Armado, por sus rápidas correcciones y ayuda a lo largo de la realización de toda el TEG.

A los técnicos de laboratorios vecinos, Beatriz, Lesbia, Dioleidy, Barik; por ofrecer sus laboratorios y equipos, en especial a Beatriz, quien puso a mi disposición los frascos donde se recolectaron los filtrados de las digestiones. Al técnico del laboratorio de Análisis Instrumental, Victor Pérez, por sus enseñanzas en cuanto al manejo del equipo de absorción atómica se refiere y paciencia mostrada al esperar mi salida del laboratorio.

A Jonathan Yépes y Milagros Méndez, que con su ayuda pude conseguir muchas de las referencias citadas en este trabajo. También por las ideas sugeridas y aplicadas al momento de la redacción. A mis amigos por acompañarme durante toda la carrera, por estar siempre presentes y brindarme el apoyo necesario, además de los momentos de alegría y reuniones que sin motivo alguno, siempre terminaban en su respectiva partida de dominó o caída.



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD DE CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



Autor: Blanco, Willian

Tutor: Armado, Arnaldo

EVALUACIÓN DE METALES PESADOS EN UN SUELO REGADO CON AGUA PROVENIENTE DE UNA PLANTA DE TRATAMIENTO

ASSESSMENT OF HEAVY METALS IN A SOIL IRRIGATED WITH POST- TREATED WASTEWATERS COMING FROM A TREATMENT WATER PLANT

Resumen

Se aplicó un modelo de diseño de experimento tipo multinivel factorial 2x3, con los factores profundidad y distancia para estudiar la distribución espacial de los metales pesados Cu, Cr, Cd, Co, Ni, Pb y Zn por espectroscopia de absorción atómica en un suelo aledaño a una planta de tratamiento de aguas residuales de una empresa de químicos para la construcción. Concentraciones de Cr, Cd, Co y Ni estuvieron por debajo del LOD de cada metal. El modelo presentó un $R^2 > 96\%$ para los metales Cu, Zn y Pb. El factor profundidad influye negativamente en las concentraciones de los metales. Los metales Cu, Cr, Cd, Co, Ni y Zn se encuentran por debajo de los límites establecidos por la Gaceta Oficial Extraordinaria N° 5245 de la República Bolivariana de Venezuela y el Real Decreto de España N° 9, mientras que el plomo supera ambas normativas. Los metales pueden provenir de fuentes antropogénicas como riego, relleno aplicado en el suelo y la combustión de camiones.

Summary

An experiment design model was applied to study heavy metals distribution Cu, Cr, Cd, Co, Ni, Pb y Zn by atomic absorption spectroscopy in a soil next to a wastewater treatment plant. Cr, Cd, Co & Ni concentrations were below LOD of each metal. The model presented a $R^2 > 96\%$ for metals Cu, Zn & Pb. The profundity affected negatively the metal concentrations. Cu, Cr, Cd, Co, Ni & Zn concentrations were below limits of Venezuela's Extraordinary Gazette N° 5245 and Spain's Royal Decree N° 9, while lead concentrations were over these two laws. The metals could come from anthropogenic sources like irrigation, filling up and truck combustion.

Contenido

INTRODUCCIÓN	9
CAPITULO I	11
FORMULACIÓN DEL PROBLEMA	11
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	11
1.2 JUSTIFICACIÓN.....	12
1.3 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	14
1.3.1 GENERAL	14
1.3.2 ESPECÍFICOS	14
CAPITULO II	15
2 MARCO TEÓRICO.....	15
2.1 ANTECEDENTES.....	15
2.2 BASES TEÓRICAS	17
2.2.1 Propiedades Físicas del Suelo.....	18
2.2.2 Propiedades Químicas del Suelo.....	22
2.2.3 Contaminación por metales pesados	26
2.2.4 Diseño de Experimento.....	30
CAPITULO III	33
3 MARCO METODOLÓGICO.....	33
3.1 MÉTODO DE EJECUCIÓN DE LA INVESTIGACIÓN	33
3.1.1 Ubicación	33
3.1.2 Aplicación del Diseño de experimento	34
3.1.3 Muestreo y tratamiento de las muestras de suelos	35
3.1.4 Caracterización de las muestras	37
3.1.5 Determinación de Metales Totales.....	38
3.1.6 Análisis Estadístico de Resultados.....	40
CAPITULO IV.....	41
4 RESULTADOS.....	41
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	41

4.2 DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS	44
4.3 CORRELACIÓN DE LOS METALES PESADOS CON LOS PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS	53
4.4 DETERMINACIÓN DE LA TOXICIDAD DE LAS MUESTRAS DE SUELOS ESTUDIADOS SEGÚN SU CONTENIDO DE METALES	57
CAPITULO V	60
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	60
CONCLUSIONES	60
RECOMENDACIONES	62
ANEXOS	63
BIBLIOGRAFÍA	65

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1 COMPOSICIÓN FÍSICA IDEAL DEL SUELO	18
FIGURA 2.2 MEDIO FÍSICO IDEAL DEL SUELO	18
FIGURA 2.3 LAS PROPIEDADES FÍSICAS DEL SUELO Y SUS PRINCIPALES INTERRELACIONES	19
FIGURA 2.4 TRIÁNGULO TEXTURAL DE LA USDA	20
FIGURA 2.5 DINÁMICA DE METALES PESADOS EN EL SISTEMA SUELO- PLANTA	27
FIGURA 2.6 DIFERENTES PATRONES DE RECORRIDO PARA RECOGER SUB-MUESTRAS EN ÁREAS HOMOGÉNEAS	29
FIGURA 2.7 OBTENCIÓN DE LA MUESTRA COMPUESTA POR CUARTEO A PARTIR DE TODAS LAS SUB-MUESTRAS DESMENUZADAS Y MEZCLADAS	30
FIGURA 3.1 FOTO SATELITAL DE LA EMPRESA DE QUÍMICOS PARA LA CONSTRUCCIÓN	33
FIGURA 3.2 ZONA DE APLICACIÓN DEL ESTUDIO DE SUELOS	34

FIGURA 3.3 DISEÑO DE MUESTREO APLICADO	37
FIGURA 3.4 BLOQUE DIGESTOR MARCA VELD SCIENTIFICA DK6 CON RAMPA DE CALENTAMIENTO	39
FIGURA 4.1 IDENTIFICACIÓN DEL MUESTREO.....	42
FIGURA 4.2 GRÁFICO DE PARETO ESTANDARIZADO PARA CU	48
FIGURA 4.3 GRÁFICO DE INTERACCIONES DE CU.....	48
FIGURA 4.4 SUPERFICIE RESPUESTA. DISTRIBUCIÓN DE CU EN EL SUELO	49
FIGURA 4.5 GRÁFICO DE PARETO ESTANDARIZADO PARA ZN	50
FIGURA 4.6 GRÁFICO DE INTERACCIÓN PARA ZN	50
FIGURA 4.7 SUPERFICIE RESPUESTA. DISTRIBUCIÓN DE ZN EN EL SUELO	51
FIGURA 4.8 GRÁFICO DE PARETO PARA PB	52
FIGURA 4.9 GRÁFICO DE INTERACCIÓN PARA PB.....	52
FIGURA 4.10 SUPERFICIE RESPUESTA. DISTRIBUCIÓN DE PB EN EL SUELO	53
FIGURA 4.11 GRÁFICO DE MODELO AJUSTADO METAL-CE	55
FIGURA 4.12 GRÁFICO DEL MODELO AJUSTADO METAL-CIC	57

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 2.1 RANGO DE VARIACIÓN DE LOS CONTENIDOS DE ARENA, LIMO Y ARCILLA EN LAS DIFERENTES CLASES TEXTURALES DE SUELOS.....	23
TABLA 2.2 FORMA GENERAL DE LA TABLA DE ANOVA	32
TABLA 3.1 RESUMEN DEL MODELO DE DISEÑO DE EXPERIMENTO APLICADO.....	35
TABLA 3.2 CANTIDAD DE EXPERIMENTOS REALIZADOS	36

TABLA 3.3 RESUMEN DE METODOLOGÍAS APLICADAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS SUELOS	38
TABLA 4.1 IDENTIFICACIÓN DE LAS MUESTRAS	41
TABLA 4.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS	43
TABLA 4.3 INTERVALO DE CONCENTRACIÓN DE TRABAJO DEL EQUIPO PARA CADA METAL Y LÍMITE DE DETECCIÓN MÍNIMO CALCULADO	45
TABLA 4.4 CONTENIDO DE METALES TOTALES EN LAS MUESTRAS DE SUELO DE LA EMPRESA DE QUÍMICOS PARA LA CONSTRUCCIÓN....	46
TABLA 4.5 ANÁLISIS DE REGRESIÓN LINEAL PARA DESCRIBIR LA RELACIÓN METAL-PH A UN INTERVALO DE CONFIANZA DEL 90% ..	54
TABLA 4.6 ANÁLISIS DE REGRESIÓN LINEAL PARA DESCRIBIR LA RELACIÓN METAL-CE A UN INTERVALO DE CONFIANZA DEL 90% ..	54
TABLA 4.7 ANÁLISIS DE REGRESIÓN LINEAL PARA DESCRIBIR LA RELACIÓN METAL-CARBONO ORGÁNICO TOTAL A UN INTERVALO DE CONFIANZA DEL 90%	56
TABLA 4.8 ANÁLISIS DE REGRESIÓN LINEAL PARA DESCRIBIR LA RELACIÓN METAL-CIC	56
TABLA 4.9 CONCENTRACIÓN MEDIA DE METALES PESADOS Y VALORES PERMISIBLES POR LA GACETA OFICIAL DEL 3 DE ENERO DE 1998 DE LA REPUBLICA BOLIVARIANA DE VENEZUELA Y EL REAL DECRETO DE ESPAÑA N° 9	59

INTRODUCCIÓN

El hombre desde sus inicios ha aprovechado los recursos que le brinda la naturaleza para satisfacer sus necesidades, pero a veces, el satisfacer sus propias necesidades y la búsqueda del mejoramiento de su calidad de vida, lo ha llevado a realizar una serie de actividades que terminan perjudicando de forma notoria al ambiente.

Todos los componentes de la biosfera han sido afectados con una variedad de contaminantes inorgánicos y orgánicos debido a fuentes antropogénicas que han alterado los ciclos bioquímicos naturales (D'Souza *et. al*, 2010). El suelo es una mezcla trifásica compleja la cual está compuesta de materia orgánica y minerales. La materia mineral tiene componentes inorgánicos tales como amonio, calcio, magnesio, sodio, potasio, hierro, sulfatos, cloruros, entre otros; metales pesados tales como cadmio, cromo, cobre, plomo, níquel, zinc, mercurio, siendo estas últimas las de mayor impacto para los suelos, ya que a altas concentraciones, pueden afectar la salud del hombre y animales (Di Iaconi *et. al*, 2006; Henderson *et. al*, 1998).

Los metales pesados pueden derivar de fuentes naturales y de las actividades industriales ejecutadas por el hombre tales como minería, fundición, electroquímica, producción de energía y combustible, además de las emisiones de gas provenientes de autos, fábricas; áreas urbanas, explotación extensiva de la agricultura, derramamiento de fluidos y operaciones militares (Fitamo & Leta, 2010; Nedelkoska & Doran, 2000; Yay *et. al*, 2008).

Los metales pesados tienen la cualidad de permanecer durante largos períodos de tiempo en los suelos, transfiriéndose a la flora y microorganismos que en este habitan, lo que ocasiona un riesgo potencial de salud, ya que pueden entrar en la cadena alimenticia y al ambiente afectando así animales y el hombre (Di Iaconi *et. al*, 2006; Jagtap *et. al*, 2010).

A nivel mundial se han creado organismos internacionales que velan por el cuidado del medio ambiente tales como The World Conservation Union, Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) y World Wildlife Foundation. De igual forma, en países como Venezuela existen organismos gubernamentales tales como el Instituto Nacional de Parques (INPARQUES), Instituto para la Conservación del Lago de Maracaibo y el Ministerio del Ambiente y de los Recursos Naturales. También existen decretos aplicados a nivel nacional como lo son el Decreto 2635 y el Decreto 3219, que establecen un mecanismo que orienta a la gestión de los generadores de desechos sólidos y garantizan la protección de las cuencas hidrográficas, clasificación y regulación de la calidad de los cuerpos de agua (Gaceta Oficial N° 5305, 1999; Gaceta Oficial Extraordinaria N° 5245, 1998).

Determinar la concentración de metales pesados presentes en el suelo es un indicador factible de contaminación, por lo que se aplicará en el siguiente proyecto de investigación para estudiar un área de suelo en la cual se llevó a cabo el riego con aguas provenientes de una planta de tratamiento de aguas residuales en el año 2005, con el fin de determinar si hubo o no contaminación por metales pesados sobre el suelo.

CAPITULO I

FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los metales pesados (así considerados por tener una densidad mayor a 5 g por cm³) son peligrosos para la salud de personas, animales y plantas (García & Dorronsoro, s.f). La contaminación por metales pesados esta principalmente asociada a fuentes antropogénicas, que incluyen actividades tales como minería, fundición y otras actividades (Krishna & Govil, 2005; Wang & Qui, 2005). Los metales pesados pueden afectar los ciclos bioquímicos y acumularse en microorganismos vivos; además, tienen la habilidad de persistir en los suelos durante largos períodos de tiempo debido a que no sufren biodegradación (Batjargal *et. al*, 2010).

En el año 2005, una empresa de químicos para la construcción llevó a cabo la utilización de las aguas provenientes del tratamiento como aguas de riego en un área de suelo que se encuentra aledaña a la planta de tratamiento de aguas, esto de acuerdo con el artículo 30 del Decreto 2635, el cual establece que un desecho peligroso líquido previamente tratado puede ser utilizado como riego siempre y cuando el suelo no sea para fines agrícolas (Gaceta Oficial Extraordinaria N° 5245, 1998). Esta actividad fue detenida inmediatamente por parte del Ministerio del Ambiente para evitar la acumulación de contaminantes en el área regada.

Las aguas pos-tratamiento de dicha empresa se han caracterizado por tener un pH comprendido entre 6-8 unidades de pH y concentraciones de metales por debajo de lo establecido en la Gaceta Oficial N° 5305 (Anónimo, 2005).

Hoy en día se realizó un estudio de metales pesados presentes en el área de suelo regada y zonas aledañas, para estudiar la presencia de metales pesados en el suelo.

Por ello se planteó un estudio de la distribución de los metales pesados a lo largo del suelo aplicando un diseño de experimento tipo multinivel factorial que permita la caracterización del suelo estudiando los valores de pH, humedad, conductividad eléctrica (CE), capacidad de intercambio catiónico (CIC), textura y porcentaje de carbono total, además de las concentraciones de metales como cadmio (Cd), cinc (Zn), cobalto (Co), cobre (Cu), cromo (Cr), níquel (Ni) y plomo (Pb) por medio de la espectroscopia de absorción atómica a la llama.

1.2 JUSTIFICACIÓN

Un desecho es todo aquel material, sustancia, solución, mezcla u objeto del cual no se prevé un destino inmediato o permanente; y es considerado peligroso si en cualquiera de sus estados (sólido, líquido o gaseoso) presenta características peligrosas, y por lo tanto no puede ser regenerado, reutilizado o reciclado (Gaceta Oficial Extraordinaria N° 5245, 1998).

En la empresa de químicos para la construcción, utilizan agua para el lavado de los tanques de producción de masillas y aditivos. Estas aguas poseen cualidades fisicoquímicas que exceden los parámetros establecidos por la ley en el Decreto 2635 Anexo C, por lo que se considera un desecho peligroso para el medio ambiente.

Debido a esto, la empresa lleva a cabo actividades de tratamiento de aguas para reducir los contaminantes en sus aguas de lavado, y además ajustarlas para una adecuada descarga a aguas residuales y evitar un impacto negativo sobre el medio ambiente.

La determinación de la concentración de los metales pesados en suelos es un parámetro útil para indicar y/o determinar el grado de contaminación de los suelos (Hoodaji *et. al*, 2010). Por esta razón, se evaluará la cantidad de metales presentes en el área de suelo regado en el año 2005 por las aguas provenientes de la planta de tratamiento de aguas, y áreas de suelo aledañas para aplicar un diseño experimental tipo multinivel factorial y comprobar, comparando las concentraciones de metales con los valores establecidos por la ley en la Gaceta Oficial Extraordinaria N° 5245 y el Real Decreto de España N° 9, si el área en cuestión se encuentra o no contaminada por metales pesados y como pudo afectar la actividad de riego a las áreas de suelo cercanas.

1.3 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

1.3.1 GENERAL

Evaluar metales pesados en suelos que fueron regados con agua proveniente de la planta de tratamiento de aguas residuales de la empresa de químicos para la construcción con el fin de determinar si hubo contaminación por metales pesados

1.3.2 ESPECÍFICOS

- Determinar algunos parámetros fisicoquímicos de las muestras de suelos de la empresa de químicos para la construcción, tales como pH, humedad, conductividad eléctrica (CE), capacidad de intercambio catiónico (CIC), textura, bases intercambiables y porcentaje de carbono total para relacionarlos con el contenido de metales pesados.
- Cuantificar el contenido de metales cadmio (Cd), cinc (Zn), cobalto (Co), cobre (Cu), cromo (Cr), níquel (Ni) y plomo (Pb) por medio de la espectroscopia de absorción atómica a la llama de las muestras de suelos de la empresa de químicos para la construcción.
- Analizar el modelo de diseño de experimento tipo multinivel factorial 2x3 para estudiar la distribución espacial de los metales pesados en el suelo de la empresa de químicos para la construcción.
- Comparar los valores de las medias de las concentraciones de los metales con lo establecido en la Gaceta Oficial Extraordinaria N° 5245 y el Real Decreto de España N° 9.

CAPITULO II

MARCO TEÓRICO

2.1 ANTECEDENTES

Noguera y Armado (2010). “Evaluación de metales en suelos contaminados por derrames de crudo en Yaracal, estado Falcón, Venezuela”.

Se evaluaron los contenidos de los metales pesados Mn, Cd, Cr, Cu, Ni, Co, Zn, Fe y Mo en suelos impactados con petróleo, provenientes de Yaracal, Edo Falcón. Las muestras fueron sometidas a digestión ácida para determinar las concentraciones de los metales mediante espectrofotometría de absorción atómica de llama. La materia orgánica extraíble por solvente se cuantificó mediante una extracción Soxhlet, para obtener los porcentajes de hidrocarburos totales del petróleo (HTPs). Los contenidos de Cr, Co, Fe y Ni se correlacionaron con los contenidos de HTPs. En los suelos impactados con petróleo se detectaron valores de cadmio, níquel y cromo superiores a los permisibles según Gaceta Oficial venezolana N° 5245.

Esta publicación y el presente proyecto tienen por objetivo la evaluación de metales pesados en suelos que fueron impactados por actividades humanas, la diferencia radica en la aplicación de un diseño de experimento para estudiar la distribución de los metales pesados en el suelo, y al igual que lo expuesto en el párrafo anterior, se realizó una comparación de las concentraciones de los metales con los publicados en la Gaceta Oficial venezolana N° 5245.

Llovera, G. (2009). “Análisis de metales en muestra real”. Hidrolab Toro Consultores C.A.

Este fue un estudio realizado a una muestras de suelos recolectadas de un área donde yacía el vertedero de la empresa de químicos para la construcción donde se evaluaron el contenido de metales tales como Ba, Cd, Cu, Cr, Pb, Ni, V y Zn en ppm (partes por millón), y compararlos con lo establecido en el artículo 5 Anexo C y al Test de lixiviación de acuerdo al Anexo D del Decreto 2635.

En este, se presenta una tabla con los valores obtenidos de los metales estudiados en las muestras de suelos, límite reglamentado por el Decreto 2635, Anexo C y los métodos de ensayos aplicados para la determinación de los metales. Con este informe se pudo concluir que en Venezuela no existe una Norma Técnica Ambiental para la caracterización de los suelos, por lo tanto, en la interpretación de los resultados, se usa como referencia los valores obtenidos en el blanco del suelo.

Es por ello que en la presente investigación, se tomaron muestras de suelos que no fueron regadas por las aguas tratadas provenientes de la planta de tratamiento como patrones, y a su vez utilizarlas como parámetro en la aplicación del diseño de experimento tipo multinivel factorial. Además, ayudó a seleccionar los metales a evaluar ya que fueron los de interés para la empresa-

Anónimo (2005). “Resultado de Análisis. Efluente tipo Industrial”. Laboratorio Toxicológico del Ambiente (LABTA).

La empresa de químicos para la construcción llevó a cabo un estudio de las aguas provenientes de los lavados de los distintos tanques de masillas y aditivos del año

2005, que mediante un sistema de tuberías llegan hasta la planta de tratamiento de aguas de la empresa. Este informe, muestra una tabla con los valores obtenidos del estudio de las aguas antes y después del tratamiento utilizando la metodología establecida en Standard Methods 20th Edition.

Este informe caracteriza las aguas previas al tratamiento y posterior al mismo, lo que concluye que el tratamiento de las aguas procedentes del lavado de los tanques de masillas y aditivos resultó efectivo al reducir los parámetros hasta valores permisibles por la Gaceta 5305, logrando reducir los valores de toxicidad e impacto ambiental de las mismas.

La tabla presentada en el informe (Anexo 6.1y Anexo 6.2) sirve para ver la composición de las aguas del año 2005 con la que fue regada el área de suelo que se estudió, permitiendo así tener un conocimiento previo de los posibles metales presentes y a su vez, confirmó la selección de los metales de interés para el proyecto de investigación.

2.2 BASES TEÓRICAS

Jaramillo (2002) en su libro define el suelo, tras una recopilación de definiciones como:

“el suelo no es simplemente el material producido por la meteorización que se ha acumulado en la superficie terrestre, es decir, el suelo no es producto de la meteorización”

El suelo es un sistema trifásico compuesto por materia orgánica y minerales (sólidos), agua y aire, estas fases al encontrarse en equilibrio establecen las propiedades físicas adecuadas para un suelo fértil (Jaramillo, 2002).

2.2.1 Propiedades Físicas del Suelo

La proporción ideal de las fases para crear un medio fértil se encuentra establecida en la Figura 2.1.

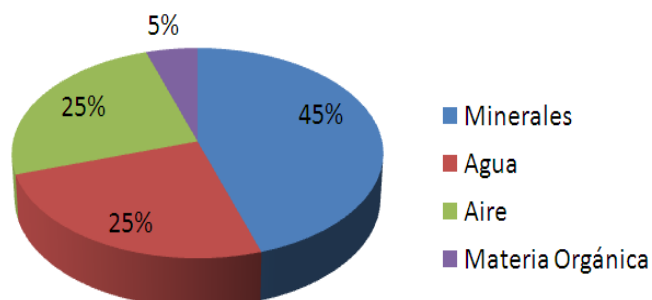


Figura 2.1 Composición física ideal del suelo

(Fuente: Jaramillo. 2002)

Además de una buena composición volumétrica de las fases, estas deben tener una distribución equilibrada en el espacio tal como se ve en la Figura 2.2. Esta distribución puede presentarse naturalmente o alterarse mediante laboreo, cualesquiera sean los casos, la calidad del suelo dependerá de las propiedades físicas del suelo y la interacción entre estas (Figura 2.3) (Jaramillo, 2002).

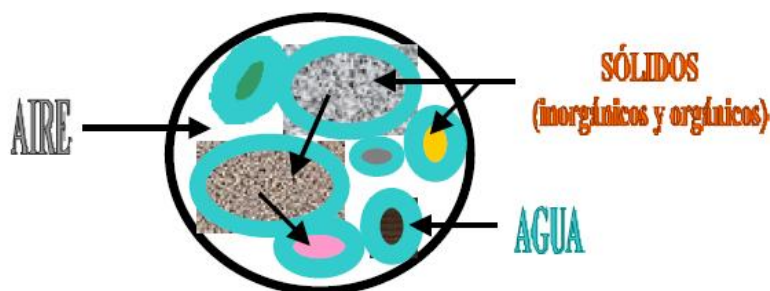


Figura 2.2 Medio físico ideal del suelo

(Fuente: Jaramillo. 2002)

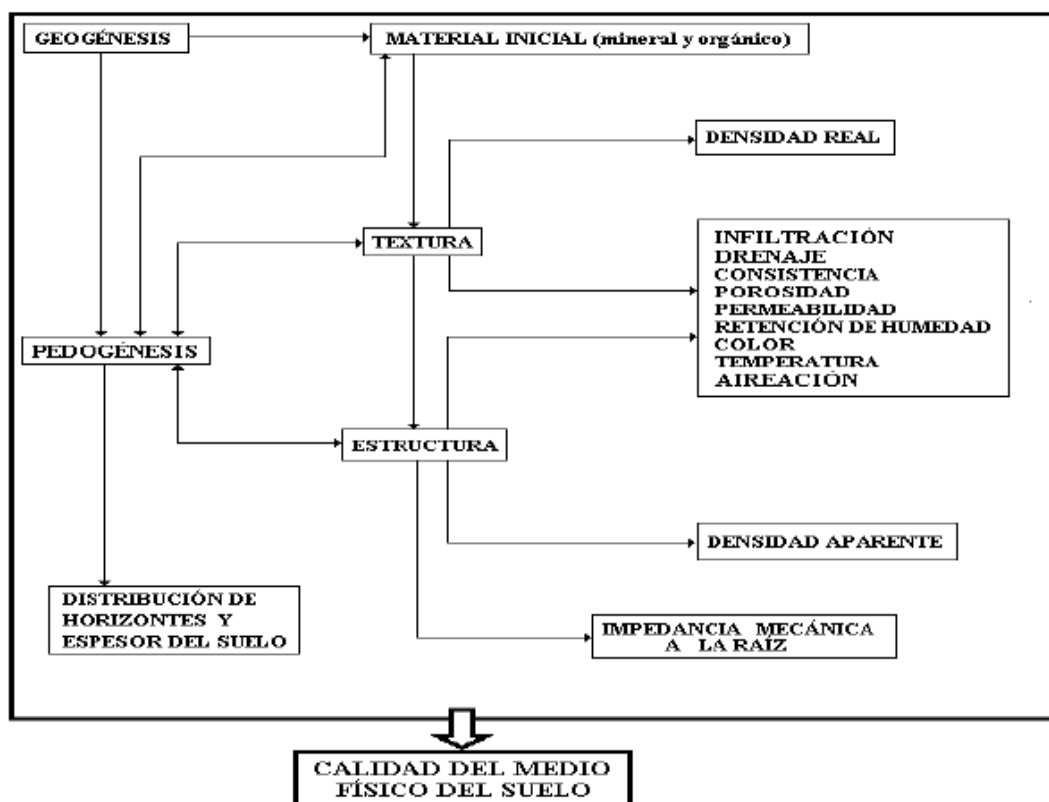


Figura 2.3 Las propiedades físicas del suelo y sus principales interrelaciones

(Fuente: Jaramillo. 2002)

2.2.1.1 Textura

La textura del suelo es un término que comúnmente se utiliza para designar la distribución de los diferentes separados en el suelo que no incluyen la materia orgánica. Brown, (2003) comenta, que los separados se dividen por sus tamaños según la USDA (United States Department of Agriculture) en: arcilla (clay), limo (silt) y arena (sand). Las partículas de mayor tamaño son las de la arena (2-0.05 mm de diámetro), seguida del limo (0.05-0.002 mm de diámetro) y por último la arcilla la

cual presenta el menor diámetro de tamaño de partículas (menor a 0.002 mm) (Brown, 2003).

Hay doce (12) clases generales de textura de suelos. Sus composiciones están definidas por la USDA en el triángulo textural (Figura 2.4).

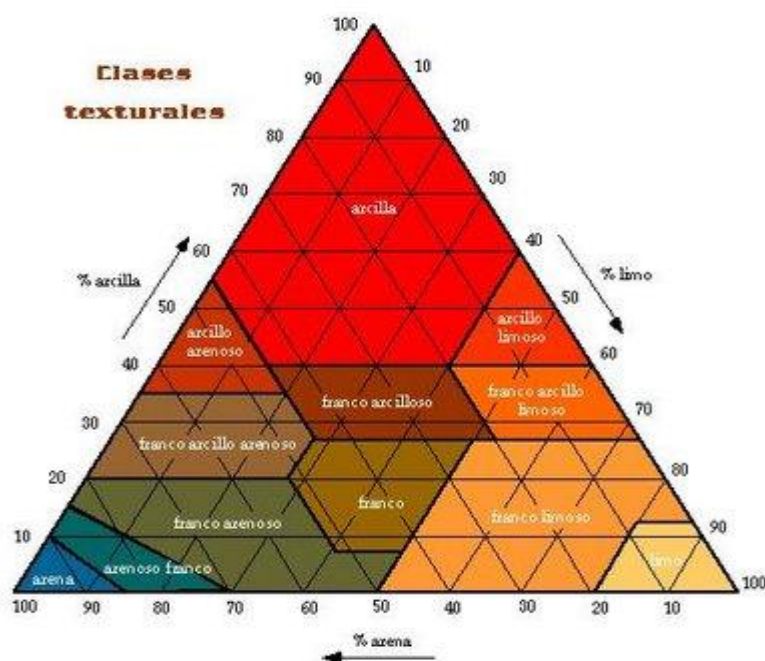


Figura 2.4 Triángulo textural de la USDA

(Fuente: García Pérez, 2009).

2.2.1.1.1 Determinación de la textura del suelo en la práctica

En la práctica, el porcentaje de partículas de arena, limo y arcilla son determinados por el tacto. La muestra de suelo es frotada entre los dedos índice, medio y pulgar; y un estimado de la cantidad de separados presentes está basado en las propiedades características de cada clase textural de suelo. Este procedimiento requiere de mucha habilidad y experiencia en el campo, aunque se puede precisar la clasificación

comparando con patrones de clases de textura de suelos o mediante análisis de laboratorio de las muestras (Brown, 2003).

Muestras de suelo secos son diferentes a la mayoría de los suelos, debido a que la falta de humedad en las muestras puede generar la formación de aglomerados grandes, dificultando así la percepción. Las principales clases texturales, son: arenoso, franco arenoso, arenoso franco, franco, arcilloso franco, limoso, limoso franco, limoso arcilloso franco, limoso arcilloso, arenoso arcilloso y arcilloso. Los rangos de variación de los separados correspondientes a cada clase textural se encuentran resumidos en la Tabla 2.1.

La textura es una de las más importantes características del suelo. Influye en muchas otras propiedades de gran importancia para el cultivo y mantenimiento.

Generalmente, los suelos arenosos tienden a ser bajos en cuanto a contenido de materia orgánica se refiere, poca capacidad de retención de nutrientes, bajo en Intercambio Catiónico y mantenimiento del pH. Los suelos arenosos tienen altas densidades lo que le confiere cualidades ideales para la aplicación en construcciones.

Así como el porcentaje de limo y/o arcilla sea mayor, las propiedades de los suelos aumentan significativamente. Los suelos con una textura fina son generalmente más fértiles, contienen más materia orgánica, tienen alto Intercambio Catiónico y mantenimiento del pH, son buenos reteniendo humedad y nutrientes, además de tener la menor pérdida de aire y agua. Cuando los suelos son tan finos como para ser clasificados como Arcillosos, presentan ciertas propiedades que lo hacen difícil para el mantenimiento. Así como son pegajosos al ser mojados y muy duros cuando se secan para cultivar. También tienen características de contracción y expansión que no son factibles para la aplicación en construcciones (Brown, 2003).

2.2.1.2 Humedad del Suelo

La cantidad de agua en el suelo es una cualidad que va de la mano con la textura del suelo, su contenido de materia orgánica, la composición de la fracción mineral y orgánica, el arreglo que presente el medio, ya sea por un aporte natural (las lluvias) o artificial (el riego); y el consumo causado por la evapotranspiración (Brown, 2003).

El agua en el suelo no se encuentra libre, sino que se haya adherida a las partículas sólidas que se encuentran en la composición del suelo; solo se encontrará el agua libre si el suelo se encuentra saturado. La permanencia del agua en el suelo se debe a factores tales como: la fuerza de gravedad que impulsa el agua hacia abajo, además de los sedimentos y partículas que ésta presente; el propio peso del agua, el campo de fuerzas que generan en todas direcciones las superficies de los sólidos del suelo, la fuerza que ejercen los iones disueltos en el agua y el desbalance entre éstas, y la interface agua-aire.

2.2.2 Propiedades Químicas del Suelo

Las condiciones químicas del suelo afectan las relaciones suelo-planta, la calidad del agua, la capacidad amortiguadora del suelo, disponibilidad de nutrientes y agua para plantas y otros organismos, movilidad de contaminantes, entre otras condiciones. Entre las propiedades químicas que pueden medirse y utilizarse como indicadores de la calidad del suelo se encuentran: la medida de pH, materia orgánica, capacidad de intercambio Catiónico, concentraciones de elementos que pueden tener un efecto potencial contaminante (metales pesados, componentes radiactivos, entre otros) o aquellos que son necesarios para el crecimiento y desarrollo de las plantas (SQI (Soil Quality Indicate), 1996).

Tabla 2.1 Rango de variación de los contenidos de arena, limo y arcilla en las diferentes clases texturales de suelos

Clase Textural	Porcentaje de separados (%)		
	Arena	Limo	Arcilla
Arenosa	100-85	15-0	10-0
Arenoso Franco	90-70	30-0	15-0
Franco Arenoso	85-43	50-0	20-0
Franco	52-23	50-32	27-7
Franco Limoso	50-0	87-50	27-0
Limoso	20-0	100-80	12-0
Franco Arcilloso	80-45	28-0	35-20
Arenoso			
Franco Arcilloso	45-20	53-15	40-27
Franco Arcilloso	20-0	73-40	40-27
Limoso			
Arcilloso Arenoso	67-45	20-0	55-35
Arcilloso Limoso	20-0	60-40	60-40
Arcilloso	45-0	40-0	100-40

(Fuente: Jaramillo, 2003).

2.2.2.1 *Materia Orgánica del suelo*

La materia orgánica de los suelos está hecha de los restos de plantas y animales presentes en el mismo. Ésta sufre degradación por medio de gusanos, los cuales reducen el tamaño de la materia orgánica para facilitar el ataque microbiano y su total descomposición mediante enzimas segregadas por los mismos microorganismos presentes en el suelo. El ataque microbiano es de vital importancia ya que constituye un proceso biológico básico en el cual la mayor parte del carbono es transformado y liberado a la atmósfera para su reciclaje en forma de CO₂; de igual forma otros elementos como el nitrógeno, fósforo, azufre y otros nutrientes presentes en la materia orgánica que pasan a formas requeridas para su asimilación por las plantas superiores (Anonimo, Introducción a la química de las sustancias húmicas, s.f).

2.2.2.2 *Conductividad Eléctrica (CE)*

Es la capacidad que tiene un medio (por lo general contiene sales inorgánicas o electrolitos) de conducir la corriente eléctrica (Calderon Sáenz, 2002). En la mayoría de los textos se encuentra referida a 25°C y la medición debe ser corregida en función de la temperatura. La conductividad eléctrica es un indicador de la cantidad de sales presentes en el suelo, lo que se interpreta como la cantidad de nutrientes disponibles para ser absorbidos por las plantas superiores (Salina & García, 1985).

La conductividad del suelo puede verse afectada por alteración, ya que puede variar los niveles de pH o temperatura de los suelos y por lo tanto la solubilidad de las especies iónicas (Acar & Alshawabkeh, 1996).

2.2.2.3 Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)

Roca Fernández (s.f) en su trabajo *Contaminación de suelos por metales* pesados, afirma que la CIC es una función del contenido de arcilla y materia orgánica del suelo, además de la disponibilidad de los metales en el mismo.

Los cationes más importantes en los procesos de intercambio Catiónico son Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^{+} , Na^{+} y NH_4^{+} (Jaramillo, 2002). El valor de CIC se mide en meq/ g de suelo. El valor de CIC puede estar dado por cualquiera de estos dos mecanismos: una alta densidad de carga por superficie de área lo que significa un alto nivel de degradación por oxidación de la materia orgánica del suelo, y/o una alta área superficial por la adsorción de cationes (Liang *et. al*, 2005).

El valor que toma la CIC está fuertemente afectado por el valor del pH. Se ha demostrado que un aumento de CIC se debe al aumento del pH (Jaramillo, 2002). Por ello que para la determinación de este parámetro se han estandarizado varios métodos: a pH 8.2 (útil para suelos alcalinos), a pH 7 (adecuado para suelos con carga permanente) y a pH del suelo (para suelos ácidos y carga variable).

2.2.2.4 Determinación de pH

El pH es una medida de la acidez o alcalinidad del suelo, también es conocido como reacción del suelo (Anonimo, Soil Quality Indicators: pH, 1998). El pH es generalmente el principal controlador de las concentraciones de los metales en suelos, la solubilidad de un metal tiende a incrementar a unidades de pH bajas y disminuye al aumentar (Brallier *et. al*, 1996; Wang & Qui, 2005). El pH influye en la disponibilidad de nutrientes. También influye en la actividad de los microorganismos

responsables de la descomposición de la materia orgánica y las transformaciones químicas en el suelo (Anónimo, Soil Quality Indicators: pH, 1998).

2.2.3 Contaminación por metales pesados

Los metales pesados son elementos minoritarios que se encuentran en muy bajas concentraciones y que al alcanzar altas concentraciones se vuelven tóxicos. Se considera metal pesado, todo aquel cuya densidad sea mayor a 5 g/cm^3 ; la presencia de estos metales en la corteza terrestre es inferior a 0.1% y casi siempre 0.01%, esto según García & Dorronsoro (s.f). Junto a estos metales existen otros de menor densidad pero de igual efecto tóxico tales como: arsénico (As), boro (B), bario (Ba) y selenio (Se).

Los metales pesados pueden dividirse en dos grupos según García & Dorronsoro (s.f.):

- **Oligoelementos:** metales requeridos por los organismos para llevar a cabo sus respectivos ciclos vitales, pero que en exceso pueden resultar tóxicos (As, B, Co, Cr, Fe, Mo, Mn, Ni, Se y Zn).
- **Sin función biológica:** no vitales para los organismos, y su presencia puede causar disfunciones en el funcionamiento de los organismos (Cd, Hg, Pb, Cu, Sb, Bi).

Los metales se encuentran en los suelos por causas naturales, pero la actividad humana incrementa el contenido de estos mediante vertidos industriales, producción de energía, pesticidas utilizados para la agricultura, construcciones, el uso excesivo de vehículos, polvo y procesos de combustión (Al-Kashman & Shawabkeh, 2006).

Los metales pesados, de acuerdo a García & Dorronsoro (s.f.), pueden seguir las siguientes vías de desplazamiento (Figura 2.5):

- Pueden quedar retenidos en el suelo, ya sea en forma de cationes libres en la solución del suelo o fijados por procesos de adsorción, acomplejamiento o precipitación.
- Absorbidos por plantas y allí incorporados a las distintas cadenas tróficas.
- Pueden pasar a la atmósfera por volatilización.
- Pueden movilizarse a las aguas superficiales o subterráneas.

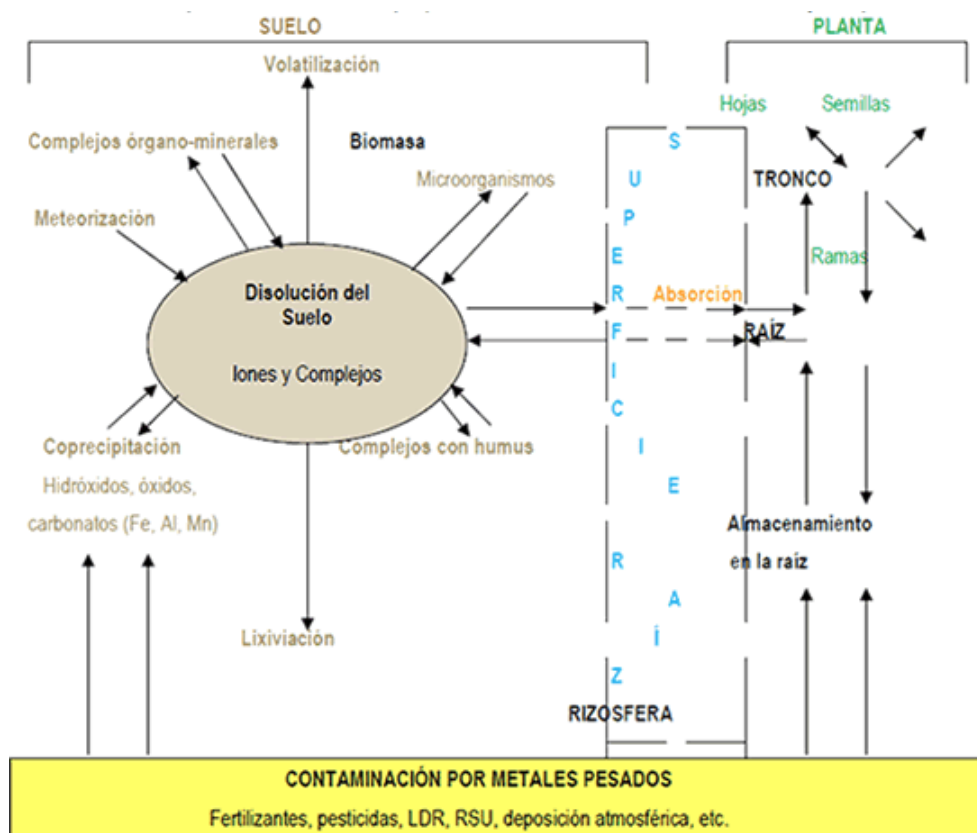


Figura 2.5 Dinámica de metales pesados en el sistema suelo-planta

(Fuente: Roca Fernández, s.f.)

2.2.3.1 Fuentes Antropogénicas

Se pueden distinguir dos tipos de contaminación según su origen: contaminación endógena, proveniente de la naturaleza del material originario; y contaminación exógena, es la de mayor impacto y deriva de las actividades antropogénicas (Roca Fernández, s.f). Entre las principales actividades humanas que ejercen un efecto en la concentración y movilidad de los metales pesados se encuentran:

- Productos químicos agrícolas y lodos industriales
- Actividades mineras y de fundición (extracción de menas, procesamiento preliminar, evacuación de residuos, transporte de productos semi-procesados)
- Generación de electricidad y otras actividades industriales (la combustión de carbón, combustión de petróleo- principal fuente de plomo, níquel y vanadio)
- Residuos domésticos (la basura posee alrededor de un 10% de metales pesados)

2.2.3.2 Muestreo de Suelos

En el laboratorio se utilizan pocos gramos de suelo para interpretar las características de varios millones de kilogramos. Por este motivo, la obtención de una muestra representativa, se convierte en un punto crucial para lograr confiabilidad en los análisis de suelo, que están basados en la ciencia, pero que no dejan de ser mediciones indirectas o imperfectas (Buduba, 2004). La muestra consiste en una mezcla de porciones de suelo (sub-muestras) tomadas al azar de un terreno homogéneo (ICA, 1992). Una muestra de suelo se compone por varias sub-muestras tomadas aleatoriamente en el campo (Brady & Weil, 1999). Se debe elegir algún patrón de recorrido dentro de cada área homogénea, como se observa en la Figura 2.6.

Como número de sub-muestras, se sugiere que para una unidad de muestreo se tomen 10-20 sub-muestras (ICA, 1992).

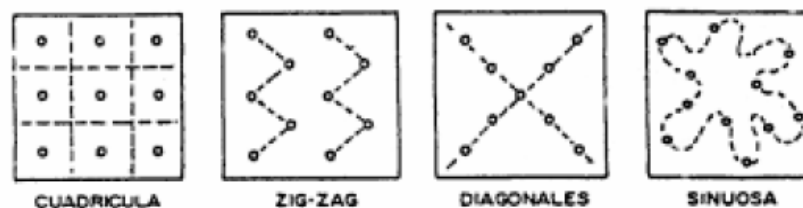


Figura 2.6 Diferentes patrones de recorrido para recoger sub-muestras en áreas homogéneas

(Fuente: Buduba, 2004)

La profundidad del suelo a la cual se toma la sub-muestra es variable (Osorio, s.f). Siempre es recomendable realizar observaciones más profundas para determinar si existe algún factor limitante que pueda afectar a los horizontes superficiales (Buduba, 2004).

Si se usa una pala, se puede hacer un hueco en “V” y luego tomar de una de las paredes una porción de 10x10x3 cm para transferir a un balde limpio. Se debe remover piedras, raíces gruesas, lombrices e insectos del suelo. Se desmenuzan las muestras con la mano (Osorio, s.f).

Una vez obtenida la última sub-muestra, se colocan sobre una lona o plástico limpio, se mezclan y se dividen en cuatro partes iguales, de las cuales se guarda una para volver a repetir el cuarteo, hasta llegar a un peso final aproximado de 0.5-1 kg, como se muestra en la Figura 2.7.

La bolsa debe sellarse, identificarse e inmediatamente llevada al laboratorio. La muestra debe mantenerse a temperatura ambiente y no expuesta al sol.

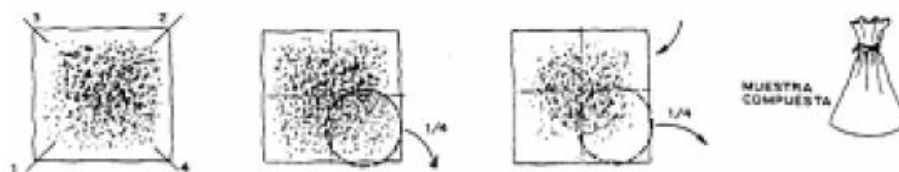


Figura 2.7 Obtención de la muestra compuesta por cuarteo a partir de todas las sub-muestras desmenuzadas y mezcladas

(Fuente: Buduba, 2004)

2.2.4 Diseño de Experimento

Muchos experimentos fallan en un principio debido a la falta de planificación y diseño adecuado para llevar a cabo la investigación. Es de vital importancia aclarar una serie de términos necesarios para la comprensión del significado de diseño de experimento:

- **Factor:** cualquier aspecto que influye en el resultado de un experimento. Un factor puede ser *controlado* si se puede manipular a voluntad, y es *no controlado o incontrolado* si no puede ser manipulado a voluntad y muchas veces debe ser elegido al azar. De igual forma existen los *factores cualitativos* y *cuantitativos*, los primeros son aquellos cuyos valores no pueden ser ordenados numéricamente y los segundos, son aquellos que si pueden ser ordenados numéricamente ya que adquieren valores contables, por ejemplo, la presión, temperatura, entre otros.
- **Nivel:** son todos los valores posibles que puede adquirir un factor.
- **Bloque:** grupo de resultados que contienen una medida para cada tratamiento.

- **Análisis de varianza (ANOVA):** es una potente técnica estadística que permite separar y estimar las diferentes causas de variación.

Miller & Miller en su libro *Estadística y Quimiometría para la Química Analítica* expresan que:

“El término diseño experimental se utiliza habitualmente para describir: las etapas de identificación de los factores que puedan influir en el resultado de un experimento, diseñar un experimento de modo que minimicen los efectos de los factores incontrolados, y utilización del análisis estadístico para separar y evaluar los efectos de los diversos factores implicados”.

2.2.4.1 ANOVA de dos factores

El análisis de varianza de dos (2) o más factores se aplica cuando tienen efecto sobre los resultados de un experimento 2 o más factores (Miller & Miller, 2002). El diseño de este tipo se expresa en la Tabla 2.2.

Un contraste de significancia se aplica para decidir si existe o no diferencia significativa entre una cantidad medida y una cantidad conocida (Miller & Miller, 2002). El control de parámetros que puedan alterar los resultados de un estudio es de vital importancia, porque de lo contrario, un contraste de significancia puede arrojar conclusiones erróneas, ya sea por los errores sistemáticos y aleatorios, e inclusive el del experimento, lo que hacen poco probables las cantidades medidas. Por esta razón, se deben identificar los factores extraños, y a su vez controlarlos, para así adaptar todas las pruebas a las mismas condiciones. Esto último es el diseño de experimento, planear el experimento en forma tal que se pueda realizar un análisis de varianza en

dos sentidos, en el cual la variación total de los datos se partiría en tres componentes: tratamientos, factores extraños y el error del experimento o al azar (Freud & Walpole, 1989).

Tabla 2.2 Forma general de la tabla de ANOVA

	<i>Tratamiento</i>						Totales de filas
	1	2	...	J	...	C	
Bloque 1	X_{11}	X_{12}	...	X_{1j}	...	X_{1c}	$T_{1.}$
Bloque 2	X_{21}	X_{22}	...	X_{2j}	...	X_{2c}	$T_{2.}$
...	...	...	...	...	...	...	
Bloque i	X_{i1}	X_{i2}	...	X_{ij}	...	X_{ic}	$T_{i.}$
...	...	...	...	...	...	...	
Bloque r	X_{r1}	X_{r2}	...	X_{rj}	...	X_{rc}	$T_{r.}$
Total de columnas	$T_{.1}$	$T_{.2}$		$T_{.j}$		$T_{.c}$	T=gran total

(Fuente: Miller & Miller, 2002)

Un diseño de experimento es una estrategia para la planificación de experimentos de manera tal que las conclusiones relevantes sean alcanzadas en forma eficiente y económica (Napolitano, s.f).

CAPITULO III

MARCO METODOLÓGICO

3.1 MÉTODO DE EJECUCIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

3.1.1 Ubicación

El siguiente proyecto de investigación se llevó a cabo en el suelo aledaño a la planta de tratamiento de aguas de la empresa de químicos para la construcción, ubicada en la Zona Industrial Municipal Sur. Parcela 8-1 Av. Iribarren Borges, Valencia, estado Carabobo (Figura 3.1 y Figura 3.2).



 Empresa de químicos para la construcción.

Figura 3.1 Foto satelital de la empresa de químicos para la construcción

(Fuente: GoogleMaps, 2010)



- Suelo Regado (muestra problema)
- Suelo no regado (muestra patrón)

Figura 3.2 Zona de aplicación del estudio de suelos

(Fuente: GoogleMaps, 2010)

3.1.2 Aplicación del Diseño de experimento

El diseño de experimento aplicado posee dos variables: profundidad y distancia a la zona de suelo regado. Toma en cuenta la profundidad, ya que existe la posibilidad de que los metales pesados hayan descendido en el suelo debido a la acción de fuerzas como la gravedad (García & Dorronsoro, s.f.; Roca Fernández, s.f.). La distancia a la que se encuentran del suelo regado es aplicada con la finalidad de tomar en cuenta el suelo que no fue regado con las aguas provenientes de la planta de tratamiento y a su vez establecer una muestra patrón que sirva de comparación para el establecimiento de los niveles de contaminación (Llovera, 2009). La profundidad será una variable independiente con dos niveles (0-10 cm; y 40-50 cm), la distancia una variable independiente de tres niveles (00, 15 y 30 m) y las variables respuestas son las

concentraciones en ppm de cada uno de los metales a estudiar. El modelo del diseño de experimento se encuentra resumido en las Tabla 3.1 y Tabla 3.2.

Tabla 3.1 Resumen del modelo de diseño de experimento aplicado

FACTORES					VARIABLE RESPUESTA
Profundidad		Distancia			Concentración (ppm) de metales Cd, Cu, Co, Cr, Ni, Pb y Zn
Nivel I	Nivel II	Nivel I	Nivel II	Nivel III	
0-10 cm	40-50 cm	00 m	15 m	30 m	

3.1.3 Muestreo y tratamiento de las muestras de suelos

El muestreo se llevó a cabo en el área planteada dividiendo el suelo regado (muestra problema) en cuadrícula de diez (10) sub-muestras. En el suelo no regado (muestra patrón) se tomaron sub-muestras a 15 y 30 metros de distancia de la muestra problema, para cada distancia se tomaron 5 sub-muestras ubicadas sobre una línea imaginaria equidistante al suelo regado (Figura 3.3).

Las muestras fueron extraídas con una chícara limpia, y colocadas en bolsas plásticas claramente identificadas. Luego fueron introducidas en una nevera para evitar la pérdida de humedad y garantizar la factibilidad de la investigación.

Las sub-muestras fueron colocadas sobre una lona o plástico limpio, mezcladas y divididas en cuatro partes. Una de las cuatro fue evaluada y las demás guardadas.

Tabla 3.2 Cantidad de Experimentos realizados

Bloques	Factores		Experimentos
	Profundidad (cm)	Distancia (m)	
1	0-10	00	1
1	40-50	00	2
1	0-10	15	3
1	40-50	15	4
1	0-10	30	5
1	40-50	30	6
2	0-10	00	7
2	40-50	00	8
2	0-10	15	9
2	40-50	15	10
2	0-10	30	11
2	40-50	30	12
3	0-10	00	13
3	40-50	00	14
3	0-10	15	15
3	40-50	15	16
3	0-10	30	17
3	40-50	30	18

Las muestras fueron secadas al aire por 72 horas, molidas y pasadas a través de un tamiz de 2 mm. Las muestras fueron almacenadas en recipientes de vidrio con tapa a temperatura ambiente.

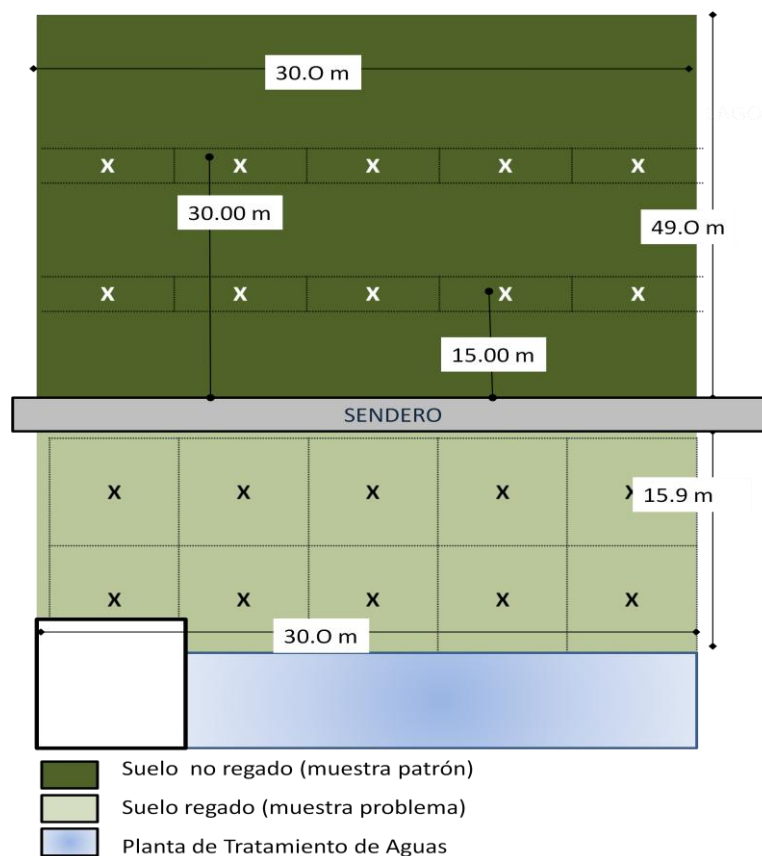


Figura 3.3 Diseño de muestreo aplicado

3.1.4 Caracterización de las muestras

A las muestras se les determinaron parámetros físico-químicos (textura, pH, conductividad eléctrica, contenido de humedad, carbono orgánico total, Capacidad de Intercambio Catiónico) de acuerdo a las metodologías resumidas en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Resumen de metodologías aplicadas para la caracterización de los suelos

Parámetro	Método	Técnica	Referencia
pH	Suelo: Agua 1:2 Suelo: KCl 1N 1:2	Potenciometría	Olarte, 1979
Conductividad	1 suelo: 2.5 agua	Conductimetría	Jackson, 1970
Carbono Orgánico	Walkley-Black modificado	Espectrofotometría 600 nm	Walinga <i>et. al</i> , 1992
CIC	NH ₄ OAc 1N a pH 7	Extracción y alcalimetría	Schollenberger & Simon, 1945
Textura	Al Tacto		Brown, 2003
Humedad Relativa	10 g muestra. T=105 °C. 24 horas	Gravimetría	Jackson, 1970

Fuente: Laboratorio de Investigaciones Bioquímicas, FACYT-UC, 2010

3.1.5 Determinación de Metales Totales

Para la determinación de los metales pesados presentes en las muestras de suelos regados y no regados por las aguas provenientes del tratamiento de aguas del año 2005, actividad realizada en la empresa de químicos para la construcción, se empleó la metodología referenciada en el manual práctico de métodos de análisis químico agrícola Faithfull, 2005:

- **Extracción de metales totales:** Se pesaron 1,2 g de cada muestra de suelo secado al aire (por triplicado), luego se colocó la muestra en un tubo de vidrio de borosilicato. Se le añadió 15 ml del ácido para la digestión (HNO₃ - HCl - Agua) en

relación 2:1:1, se agitó cuidadosamente para impregnar la muestra y se dejó reposar toda una noche.

Se colocaron los tubos en un bloque digestor (ver **¡Error! No se encuentra el rígen de la referencia.**) y se elevó la temperatura a 50 °C, manteniéndola constante durante 30 minutos. Posteriormente; se aumentó hasta 120°C y se llevó a digestión durante 3 horas. Se enfrió la solución, y se completó el volumen hasta aproximadamente 60 ml con el reactivo de HNO₃ al 8,75 % – KCl al 2%. Se filtró por gravedad con papel tipo Whatman 41.



Figura 3.4 Bloque digestor marca Velp Scientifica DK6 con rampa de calentamiento

(Fuente: Laboratorio de PHD, FACYT – UC, 2010)

- **Determinación:** para la evaluación de los metales se empleó el método de estándar externo (curva de calibración) preparando soluciones madres de mil mililitros (1000 ml) de cada elemento (Cu, Cr, Co, Cd, Ni, Pb y Zn) que se determinaron en el laboratorio de análisis instrumental ubicado en el edificio de química de la Facultad de Ciencias y Tecnologías (FACYT) en la Universidad de Carabobo (UC).

Seguidamente se llevó a cabo la preparación de los patrones partiendo de la solución madre de cada metal. Los patrones empleados para la determinación de metales totales se diluyeron con el reactivo de HNO_3 al 8,75 % – KCl al 2% hasta completar el volumen deseado.

La cuantificación de metales tanto en patrones como en muestras se realizó por la técnica de absorción atómica haciendo uso del instrumento Espectrómetro de Absorción Atómica a la llama GBC AVANTA 932 AA.

3.1.6 Análisis Estadístico de Resultados

- Comprobar la factibilidad de la aplicación del diseño de experimento, para ello se hará uso del programa STATGRAPHICS plus 5.1.
- Presentar los resultados en una tabla resumiendo los resultados de concentración de metales obtenidos tanto en el suelo regado como en el suelo no regado, junto con los límites establecidos por la Ley. También se reportó una tabla con los parámetros físico-químicos del suelo regado.

CAPITULO IV

RESULTADOS

El análisis de metales pesados en las muestras de suelos aledañas a la planta de tratamiento de la empresa de químicos para la construcción comenzó con la toma de las sub-muestras correspondientes a las distancias y profundidades establecidas y la posterior mezcla para formar las respectivas muestras de estudio (ver Tabla 4.1 y Figura 4.1).

Tabla 4.1 Identificación de las muestras

Muestras	Sub-muestras	Profundidad (cm)	Distancia (m)
I	1 a 10	0-10	00
II	1 a 10	40-50	00
III	11 a 15	0-10	15
IV	11 a 15	40-50	15
V	16 a 20	0-10	30
VI	16 a 20	40-50	30

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

Los suelos aledaños a la planta de tratamiento de aguas de la empresa de químicos para la construcción presentaron una textura franca arenosa arcillosa, por lo que su contenido de arena y arcilla es mayor que el limo, y posee características cohesivas que indica una buena capacidad de retención de humedad (Brown, 2003).

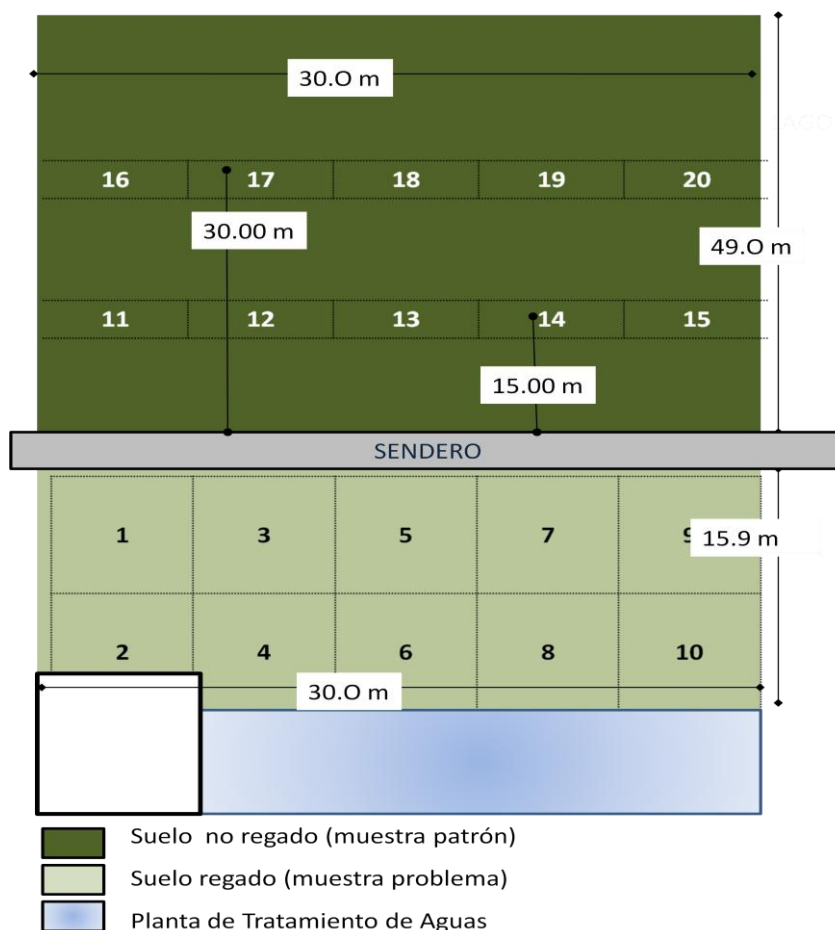


Figura 4.1 Identificación del muestreo

Los parámetros fisicoquímicos de las muestras de suelo se encuentran resumidos en la Tabla 4.2. La humedad varía con la distancia, siendo las muestras encontradas a 00m (muestras I y II) las que presentan mayor contenido de humedad; esto se puede deber a la posibilidad de un riego a ciertos períodos de tiempo ya que en esta zona se encuentran plantas sembradas. Las muestras de suelo fueron tomadas en época de sequía, de manera que los valores de humedad son bajos. Los porcentajes de humedad de estos suelos son similares a los valores de humedad obtenidos en el suelo estudiado por Noguera & Armado (2010).

Tabla 4.2 Caracterización de las muestras

Propiedad\Muestra	I	II	III	IV	V	VI
Humedad (%)	8,2±0,2	7,9±0,2	7,49±0,09	6,20±0,03	6,29±0,04	6,31±0,06
pH						
1:2 H ₂ O	7,0±0,1	4,83±0,06	6,2±0,1	5,8±0,2	6,4±0,1	7,1±0,1
1:1 H ₂ O	6,6±0,3	4,81±0,02	6,00±0,1	5,7±0,2	6,64±0,05	7,17±0,06
1:2 KCl	6,64±0,02	4,8±0,2	5,42±0,06	4,73±0,05	5,8±0,2	5,76±0,06
Conductividad (µs)	0,23±0,06	1,4±0,1	0,14±0,04	0,30±0,01	0,15±0,02	0,27±0,03
C_{total} (%)	2,3±0,2	0,44±0,06	2,4±0,3	0,34±0,01	2,2±0,2	0,23±0,04
Bases Intercambiables (cmol.Kg⁻¹)						
Ca	6,8±0,1	4,2±0,3	3,8±0,1	2,32±0,02	3,6±0,4	2,4±0,4
Mg	0,6±0,2	0,4±0,3	1,5±0,1	0,01±0,08	1,0±0,8	0,4±0,3
Na	0,4±0,1	1,483±0,004	0,22±0,03	1,32±0,01	0,14±0,04	1,31±0,03
K	0,30±0,02	0,17±0,09	0,22±0,01	0,106±0,003	0,32±0,01	0,15±0,01
CIC (cmol.Kg⁻¹)	31,2±0,5	21±3	42±13	22±4	45±1	20,5±0,9

Con respecto al pH, la superficie (muestras de 0-10 cm) presenta un pH neutro haciéndose ligeramente ácido a medida que aumenta la distancia, esto de acuerdo a la clasificación dada por la USDA (1998); mientras que a mayor profundidad (muestras de 40-50 cm) el pH es muy fuertemente ácido para la muestra II y va aumentando a medida que aumenta la distancia, siendo la muestra IV moderadamente ácido y la muestra VI neutra, según clasificación USDA, (1998). Prado *et. al* (2007) en sus resultados, reportan que la cantidad de materia orgánica así como la disociación de protones por parte de aluminosilicatos no cristalinos pueden afectar la acidez del suelo. También Nanzyo *et. al* (1993) señalan que la acidez en suelos alofénicos pobres en materia orgánica puede ser atribuida a la cantidad de aluminosilicatos. Basado en esto, el bajo valor de pH a profundidades de 40 a 50 cm ser relacionada con la CIC (Jaramillo, 2002), específicamente con la presencia de aluminosilicatos.

La CIC es alta para todas las muestras, siendo las de menor profundidad (0-10 cm) las que poseen mayor capacidad de intercambio (un promedio de 39 cmol.Kg⁻¹). Jaramillo (2002) comenta que la CIC es la resultante de la cantidad y tipo de colides que pueda tener el suelo, es decir, la suma de la CIC de la arcilla con la CIC de la materia orgánica. Al momento de la recolección de las muestras de suelo, se notó que las correspondientes a 15m y 30m poseían una especie de relleno en la zona superficial; dicho relleno puede contener un tipo de arcilla distinto al encontrado en el suelo a 00m lo que le confiere una mayor CIC al suelo control.

Las bases intercambiables Ca⁺² y Na⁺ son siempre las más abundantes y más móviles en los suelos (Prado *et. al*, 2007). Tal como se aprecia en la Tabla 4.2, las concentraciones de estos dos elementos son las mayores, siendo la muestra I la de mayor contenido de Ca⁺² y la muestra II la de mayor contenido de Na⁺. Este hecho, posiblemente se debe al impacto del riego con las aguas provenientes de la planta de tratamiento de aguas de la empresa de químicos para la construcción sobre el área de suelo estudiada.

4.2 DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS

Se determinó el contenido de los siguientes metales pesados (por digestión ácida): Cd, Zn, Co, Cu, Cr, Ni y Pb; de las muestras de suelos de la empresa de químicos para la construcción. El intervalo de concentración de lectura del equipo y el límite de detección mínimo calculado (LOD, por sus siglas en inglés) se encuentran dados en la Tabla 4.3.

Miller & Miller (2002) en su libro, mencionan que debido a la capacidad de ciertos instrumentos de detectar y determinar cantidades trazas y ultratrazas, es evidente que los métodos estadísticos resultan importantes para la evaluación y comparación de límites de detección. El límite de detección o LOD de un analito es

definido por Miller & Miller (2002) como la concentración de analito que proporciona una señal igual a la señal del blanco, y_b , más tres veces la desviación estándar del blanco, s_b :

$$LOD = y_b + 3s_b \text{ (Miller \& Miller, 2002)}$$

Tabla 4.3 Intervalo de concentración de trabajo del equipo para cada metal y límite de detección mínimo calculado

Metal	Longitud de onda (nm)	Intervalo de Trabajo (mg)	LOD* (µg)
Ni	232,0	0,005-0,16	5
Cu	327,4	0,0004-0,21	0,4
Cd	228,8	0,0001-0,1	0,1
Zn	213,9	0,0005-0,035	0,5
Pb	244,8	0,001-0,8	1
Co	240,7	0,001-0,45	1
Cr	357,9	0,05-0,6	50

*: $LOD = y_b + 3s_b$ (Miller & Miller, 2002)

Los valores de los metales pesados en el suelo están resumidos en la Tabla 4.4. El contenido de los metales Cd, Co y Cr se encuentra por debajo del LOD de cada uno de ellos en los suelos estudiados, indicando así que la actividad de riego del suelo con las aguas provenientes de la planta de tratamiento de aguas de la empresa no impacto al suelo con estos metales. De manera similar ocurrió con el Ni,

donde no se detectó su presencia en la mayoría de las muestras de suelo, aunque la muestra VI presentó un contenido de este metal en una concentración de $5,66 \pm 0,01$ ppm. Esto puede indicar que el relleno que se encuentra sobre este suelo puede influir en la cantidad de níquel presente.

Tabla 4.4 Contenido de metales totales en las muestras de suelo de la empresa de químicos para la Construcción

Bloque	Muestra	Ni*	Cu*	Zn*	Pb*	Cd*	Co*	Cr*
1	I	N.D	12,8829	16,5982	825,9429	N.D	N.D	N.D
	III	N.D	12,1376	20,9193	895,0132	N.D	N.D	N.D
	V	N.D	8,5358	29,7889	982,8959	N.D	N.D	N.D
	II	N.D	2,8225	6,1111	171,2573	N.D	N.D	N.D
	IV	N.D	0,5823	4,6538	169,3717	N.D	N.D	N.D
	VI	5,6694	N.D	4,4156	170,4951	N.D	N.D	N.D
2	I	N.D	12,5377	16,4599	1046,2172	N.D	N.D	N.D
	III	N.D	9,2588	20,7193	1040,4583	N.D	N.D	N.D
	V	---	9,1984	31,0099	1081,5908	N.D	N.D	N.D
	II	N.D	1,8694	5,5288	171,6422	N.D	N.D	N.D
	IV	N.D	0,2679	---	170,1454	N.D	N.D	---
	VI	---	2,1676	3,2748	169,9436	N.D	N.D	---
3	I	N.D	11,5406	16,1463	898,4780	N.D	N.D	N.D
	III	N.D	9,2511	19,7784	895,0132	N.D	N.D	N.D
	V	N.D	10,7992	29,7848	938,3807	N.D	N.D	N.D
	II	N.D	2,1834	4,7036	171,1863	N.D	N.D	N.D
	IV	N.D	0,2667	3,3178	169,3997	N.D	N.D	N.D
	VI	5,6510	N.D	3,4893	169,9436	N.D	N.D	N.D

N.D: No Detectable, absorbancia menor a LOD. *: Concentración en ppm. ---: Valor estadístico anómalo

Haciendo uso del programa de estadística STATGRAPHICS plus 5.1, se analizaron los valores presentados en la Tabla 4.4 para estudiar la distribución

espacial de los metales pesados Zn, Pb y Cu en el suelo de la empresa de químicos para la construcción. Los metales Ni, Co, Cr y Cd fueron previamente descartados de este análisis debido a la ausencia de los mismos en el suelo.

Se realizó un diseño multinivel factorial de dos factores experimentales de 3 bloques, 18 ejecuciones y 11 grados de libertad.

El modelo del diseño tiene R^2 del 97,2072% de la variabilidad del Cu. El valor R^2 ajustado, el cual es el más adecuado para la comparación de números diferentes de variables independientes, es 96,3479%. De acuerdo con Gutiérrez *et. al* (2008), el porcentaje mínimo de aceptación y calidad de un diseño de experimento debe de ser de un 70%, por lo que las variables independientes seleccionadas influyen en la distribución del Cu.

El gráfico de Pareto permite visualizar de forma más sencilla la influencia de las variables independientes sobre las variables respuestas. En la Figura 4.2 y Figura 4.3 se muestran los efectos principales para el Cu, notándose que los factores profundidad y distancia influyen de forma negativa en la distribución del Cu en el suelo para un intervalo de confianza de 95%, es decir, que a las distancia 00m y profundidad 0-10 cm (muestra I) existe una mayor concentración de metal Cu en el suelo y a medida que la distancia y profundidad del suelo aumenten, la concentración de Cu disminuye. Esta distribución se puede apreciar también en la Figura 4.4. Como se puede ver, la mayor concentración se sitúa en la superficie del área de suelo que fue regada con las aguas provenientes del tratamiento, por lo que dicha actividad generó un impacto en la concentración del Cu.

También se puede notar que el Cu se encuentra en menor concentración a las profundidades de 40-50 cm, lo que indica que el Cu es un metal de poca movilidad.

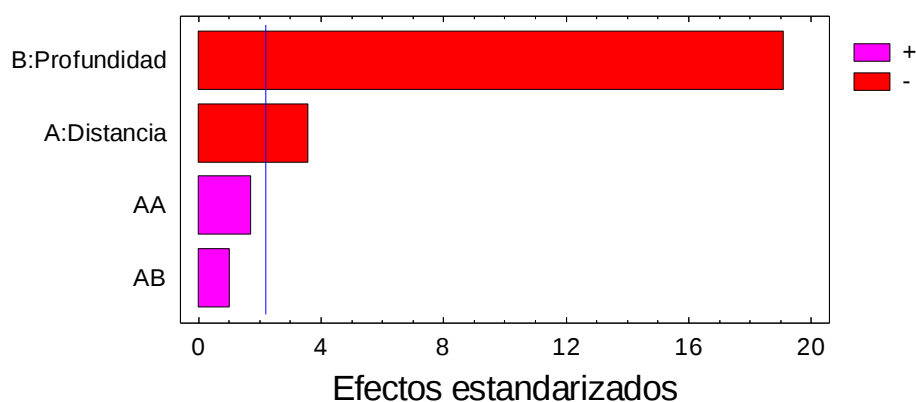


Figura 4.2 Gráfico de Pareto estandarizado para Cu

Fuente: STATGRAPHICS plus 5.1. Resultado de análisis

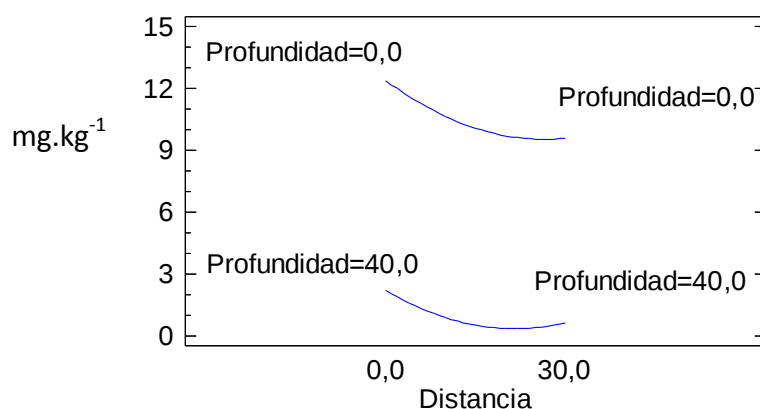


Figura 4.3 Gráfico de Interacciones de Cu

Fuente: STATGRAPHICS plus 5.1. Resultado de análisis

Para el metal Zn, el modelo del diseño tiene un R^2 del 99,6169% de la variabilidad del Zn. El valor R^2 ajustado, el cual es el más adecuado para la comparación de números diferentes de variables independientes, es 99,4893%.

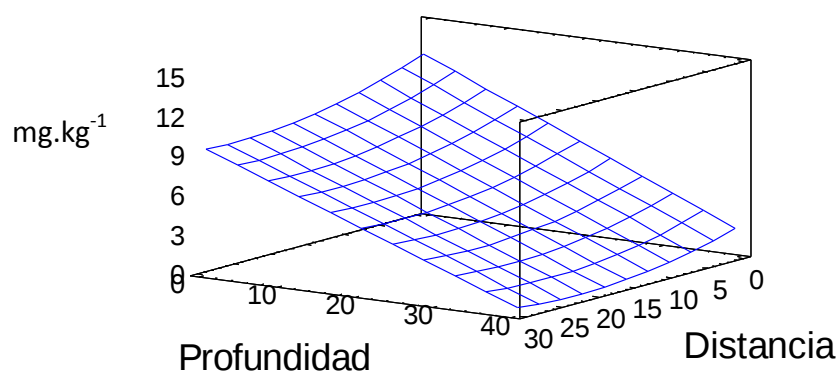


Figura 4.4 Superficie Respuesta. Distribución de Cu en el suelo

Fuente: STATGRAPHICS plus 5.1. Resultado de análisis

Las dos variables independientes (profundidad y distancia) y además, la interacción entre ambas, influyen en la variación de la concentración de Zn en el suelo con un intervalo de confianza del 95%. Tal como se ve en las Figura 4.5 y Figura 4.6, La profundidad influye negativamente en la variación de la concentración de Zn, mientras que la distancia influye de manera positiva, lo que indica que a menor profundidad hay menor cantidad de Zn pero a mayor distancia, esta aumenta.

Al ver la Figura 4.7, notamos que la mayor concentración de Zn se encuentra a la distancia de 30m y profundidad 0-10 cm (muestra V). Tal como se mencionó en páginas anteriores, el relleno que posee el terreno a esa distancia influye en la concentración, quizá el tipo de arcilla que en esta área se encuentra tenga gran afinidad por el metal Zn, que a su vez va de la mano con la CIC. De manera similar al Cu, la menor concentración del metal Zn se encuentra a bajas profundidades.

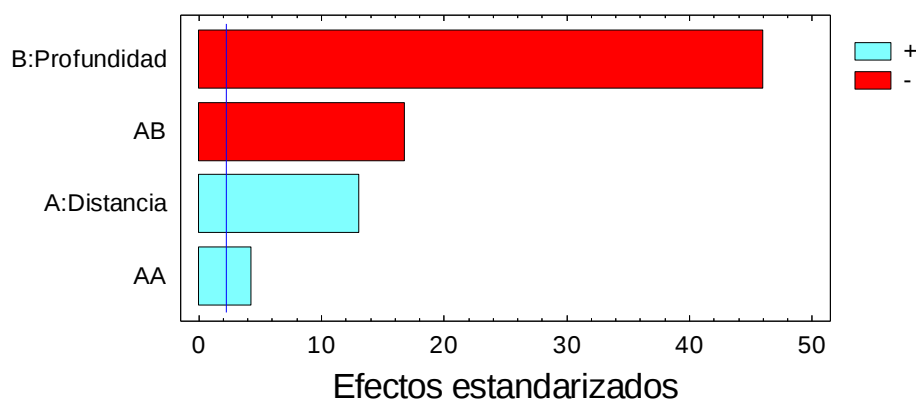


Figura 4.5 Gráfico de Pareto estandarizado para Zn

Fuente: STATGRAPHICS plus 5.1. Resultado de análisis

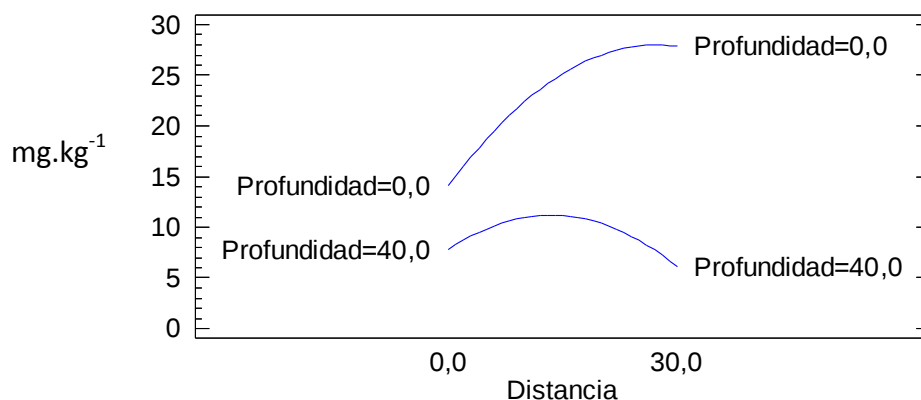


Figura 4.6 Gráfico de interacción para Zn

Fuente: STATGRAPHICS plus 5.1. Resultado de análisis

Para el metal Pb, el modelo del diseño tiene un R^2 del 99,3087% de la variabilidad del Pb. El valor R^2 ajustado, el cual es el más adecuado para la comparación de números diferentes de variables independientes, es 99,0783%. Por lo tanto, es un modelo confiable (Gutiérrez *et.al*, 2008).

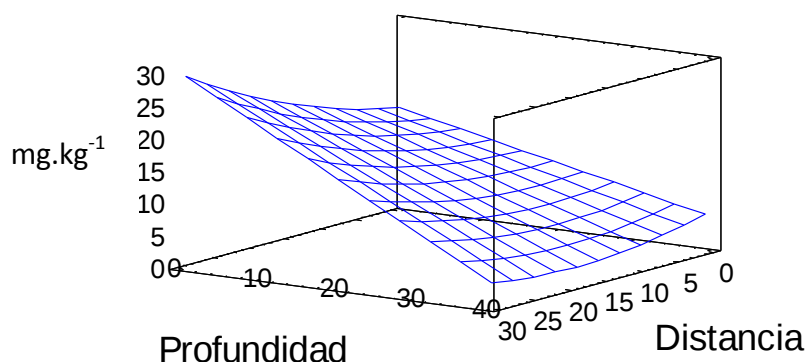


Figura 4.7 Superficie respuesta. Distribución de Zn en el suelo

Fuente: STATGRAPHICS plus 5.1. Resultado de análisis

Se puede notar en la Figura 4.8 que la profundidad es el factor que más influye en la variación de la concentración de Pb en el suelo de manera negativa, lo que implica, que a mayor profundidad de suelo, menor concentración de Pb. Esta observación se ve apoyada por la Figura 4.9, donde claramente se aprecia, que a profundidades de 40 cm se tienen las menores concentraciones del metal. Al igual que el metal Zn, las concentraciones de Pb aumentan ligeramente en la superficie del suelo a medida que la distancia aumenta, por lo que el relleno agregado a este suelo tiempo atrás, pudo haber contenido una cantidad de metales mayor a la del suelo original.

La distribución del metal Pb se encuentra ilustrada en la Figura 4.10, se puede apreciar como desciende drásticamente el contenido de metal Pb a medida que se desciende en la profundidad. Estos resultados aunado con lo argumentado por García & Dorronsoro (s.f) en su informe *Contaminación Por Metales Pesados*, demuestra que los metales pesados se sitúan en la superficie del suelo, haciendose más disponibles a la absorción por plantas superiores.

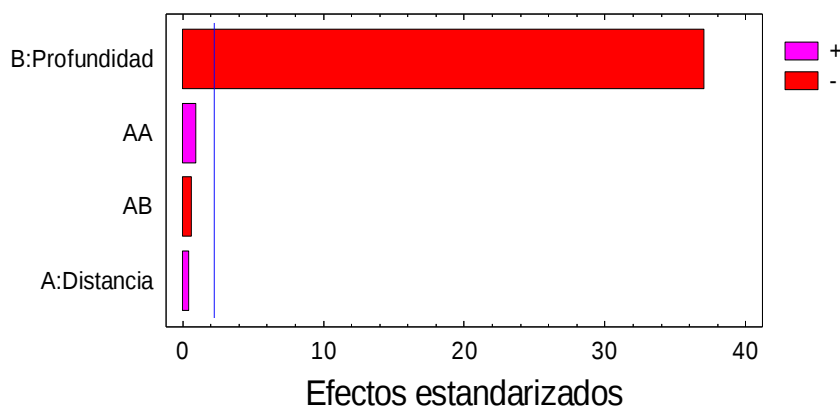


Figura 4.8 Gráfico de Pareto para Pb

Fuente: STATGRAPHICS plus 5.1. Resultado de análisis

Estos valores presentados, al igual que los mostrados por Imperato *et.al* (2003) muestran que la concentración de los metales pesados Cu, Zn y Pb disminuye con la profundidad. Imperato *et.al* (2003) en su estudio, argumenta que la presencia de metal Pb puede ser atribuido a la deposición del metal en la superficie del suelo que proviene de la combustión de los automóviles de las zonas urbanas aledañas. Cerca del suelo estudiado se encuentra el almacén de la empresa de químicos para la construcción, donde continuamente hay circulación de montacargas y camiones.

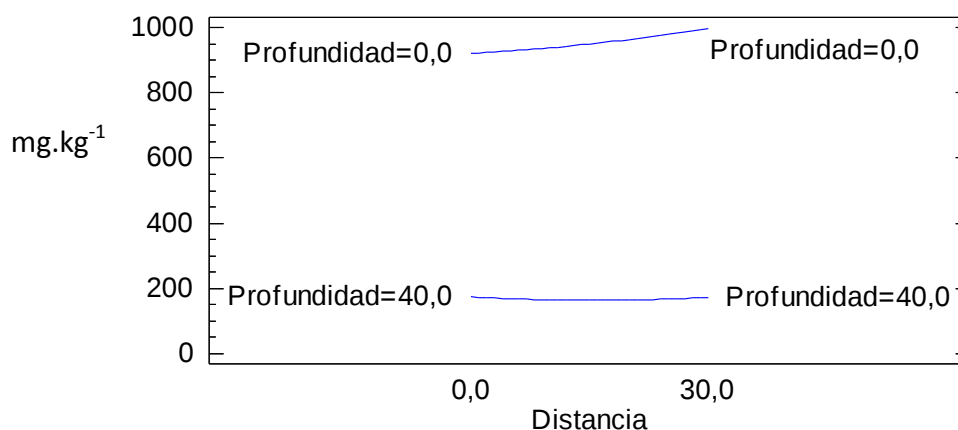


Figura 4.9 Gráfico de interacción para Pb

Fuente: STATGRAPHICS plus 5.1. Resultado de análisis

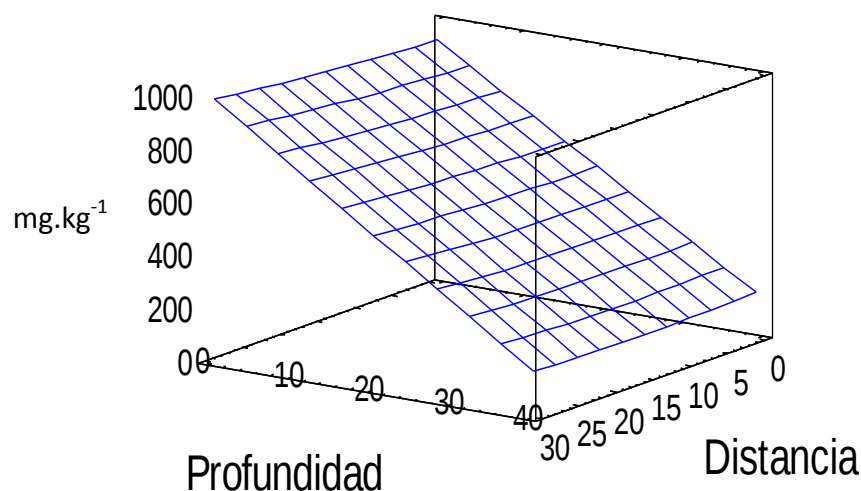


Figura 4.10 Superficie Respuesta. Distribución de Pb en el suelo

Fuente: STATGRAPHICS plus 5.1. Resultado de análisis

4.3 CORRELACIÓN DE LOS METALES PESADOS CON LOS PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS

Con respecto a la relación de la presencia de metales pesados con los parámetros fisicoquímicos estudiados, se realizó un análisis estadístico para determinar si existe o no una correlación estadísticamente significativa.

Los valores de la Tabla 4.5, demuestran que no existe una relación estadísticamente significativa entre metal-pH ya que el p-valor resultante del análisis de varianza (ANOVA) es mayor a 0,1. De igual forma se puede apreciar la relación relativamente débil que existe entre las variables al ver los valores de R^2 ajustado, los cuales resultaron ser muy bajos.

Los valores presentados en la Tabla 4.6 demuestran que si existe una relación estadísticamente significativa entre metal-conductividad ya que el p-valor

resultante del ANOVA es menor a 0,1. La relación metal-conductividad se puede apreciar en la Figura 4.11, resultando que a menor concentración de metal, mayor conductividad.

Tabla 4.5 Análisis de regresión lineal para describir la relación metal-pH a un intervalo de confianza del 90%

Metal	Ecuación	R ² ajustado	p-valor
Cu	$\text{Cu} = -8,7561 + 2,3608 \cdot \text{pH}$	8,0206	0,1347
Zn	$\text{Zn} = -0,6853 + 2,5808 \cdot \text{pH}$	-2,9492	0,4842
Pb	$\text{Pb} = -556,581 + 176,982 \cdot \text{pH}$	6,3281	0,1697

Fuente: STATGRAPHICS plus 5.1. Resultado de análisis

Tabla 4.6 Análisis de regresión lineal para describir la relación metal-CE a un intervalo de confianza del 90%

Metal	Ecuación	R ² ajustado	p-valor
Cu	$\text{Cu} = 7,81512 - 4,6572 \cdot \text{CE}$	11,6535	0,0906
Zn	$\text{Zn} = 20,2069 - 11,8629 \cdot \text{CE}$	16,2309	0,0548
Pb	$\text{Pb} = 732,527 - 468,219 \cdot \text{CE}$	23,9619	0,0266

Fuente: STATGRAPHICS plus 5.1. Resultado de análisis

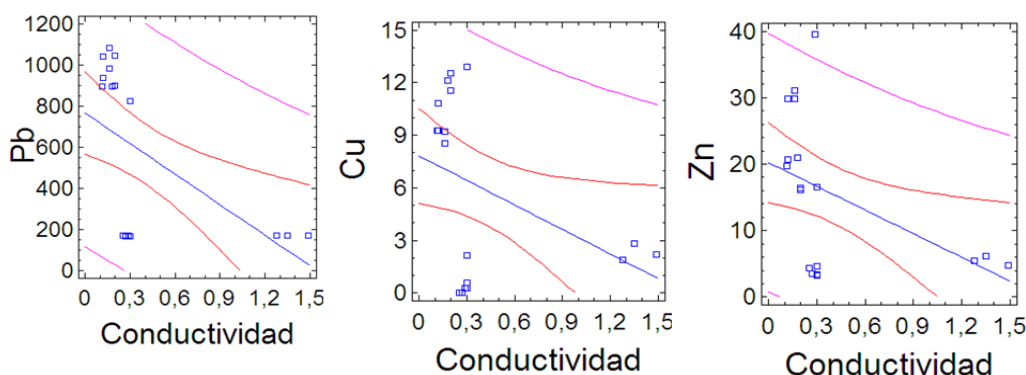


Figura 4.11 Gráfico de modelo ajustado metal-CE

Fuente: STATGRAPHICS plus 5.1. Resultado de análisis

Los valores presentados en la Tabla 4.7 demuestran que no existe una relación estadísticamente significativa entre metal-Carbono ya que el p-valor resultante del ANOVA es mayor a 0,1. De igual forma los valores de los R^2 resultaron ser muy bajos. De acuerdo a König *et. al* (1986), Schlinker & Brümmer (1991), Bourg & Darmendrail (1992), Del Castilho *et. al* (1995) y Holm *et. al* (1995) la cantidad de materia orgánica influye en la concentración de elementos como Zn y Cd, pero Kalbitz & Wennrich (1998) establecen que la baja estabilidad de los complejos de Zn y Cd con la materia orgánica soluble del suelo puede ser la razón por la que no se establezca una relación metal-carbono. Por lo tanto, se justifica que el bajo contenido de carbono de las muestras no tenga relación con la concentración de los metales.

En la Tabla 4.8 se encuentran los resultados del estudio de la correlación de los metales con la CIC, demostrándose que si existe una relación estadísticamente significativa ya que los p-valores resultantes del ANOVA resultaron menores a los teóricos (0,01 para Cu y Pb; 0,05 para Zn), siendo moderadamente fuerte la correlación de las variables.

Tabla 4.7 Análisis de regresión lineal para describir la relación metal-Carbono orgánico total a un intervalo de confianza del 90%

Metal	Ecuación	R ² ajustado	p-valor
Cu	$Cu = -8,756 + 2,3607 * \%C$	8,0206	0,1347
Zn	$Zn = -0,6854 + 2,5808 * \%C$	-2,9492	0,4842
Pb	$Pb = -556,581 + 176,982 * \%C$	6,3281	0,1697

Fuente: STATGRAPHICS plus 5.1. Resultado de análisis

Tabla 4.8 Análisis de regresión lineal para describir la relación metal-CIC

Metal	Ecuación	R ² ajustado	p-valor
Cu*	$Cu = -3,5665 + 0,3093 * CIC$	44,6403	0,0015
Zn**	$Zn = -2,5984 + 0,5859 * CIC$	29,0855	0,0122
Pb*	$Pb = -367,473 + 29,5052 * CIC$	72,771	0.0000

*Intervalo de Confianza 99%. **Intervalo de Confianza 95%

Fuente: STATGRAPHICS plus 5.1. Resultado de análisis

En la Figura 4.12 se muestra el gráfico de la correlación metal-CIC. De acuerdo a Jaramillo (2002), la CIC es una medida indirecta de la cantidad de metales presentes en la solución del suelo. Además los resultados obtenidos por Montenegro

et. al (2009), los cuales estan soportados por Greger (1999), el contenido de metales pesados en la solución del suelo depende principalmente de la CIC y contenidos de arcilla.

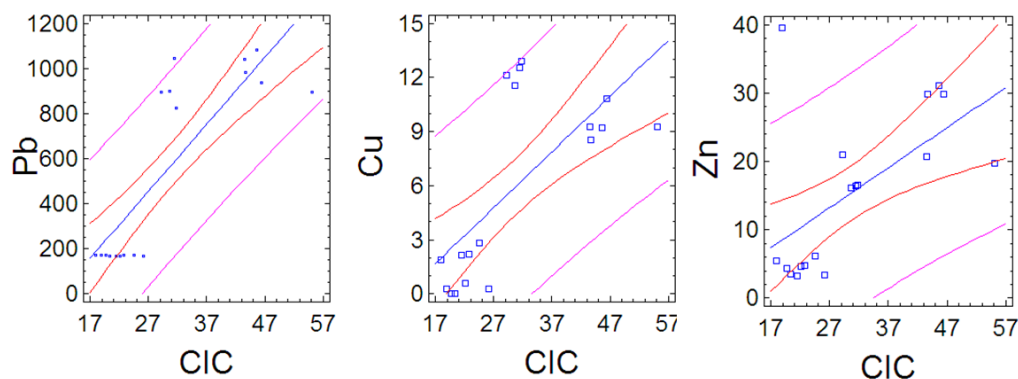


Figura 4.12 Gráfico del modelo ajustado metal-CIC

Fuente: STATGRAPHICS plus 5.1. Resultado de análisis

4.4 DETERMINACIÓN DE LA TOXICIDAD DE LAS MUESTRAS DE SUELOS ESTUDIADOS SEGÚN SU CONTENIDO DE METALES

Según Sánchez (2003), el contenido de metales totales en el suelo es un parámetro utilizado en la implantación de los niveles de fondo y niveles de referencia según la zona que se quiera estudiar. Cada país posee concentraciones máximas permisibles para algunos metales presentes. En el caso de Venezuela, no existe un decreto que regule los niveles de contaminantes en el suelo, pero si una norma que regula las concentraciones de desechos a desalojar sobre los suelo, por lo que se comparan los valores de contaminantes con lo establecido en el Decreto 2635 “Normas para el control de la recuperación de materiales peligrosos y el manejo de los desechos

peligrosos” (Gaceta Oficial Extraordinaria N° 5245, 1998). De igual manera se utilizará como referencia los valores propuestos para elementos trazas en suelos del Real Decreto de España N° 9.

En la Tabla 4.9 se presentan las concentraciones medias de los metales pesados estudiados junto a los parámetros establecidos por el Decreto 2635 y el Real Decreto de España.

Tal como se puede apreciar en la Tabla 4.9 los valores de los metales Zn, Cu, Cd y Ni se encuentran por debajo de lo establecido en la Gaceta Oficial Extraordinaria N° 5245 y el Real Decreto de España N° 9; mientras que el Pb se encuentra por encima de los establecido en ambas normativas para todas las muestras.

Estos valores demuestran que la intervención por parte del Ministerio del Ambiente en el año 2005 al detener la actividad de riego con agua proveniente de la planta de tratamiento de aguas de la empresa de químicos para la construcción fue pertinente, y evitó así un mayor impacto por metales pesados en el suelo.

Al revisar los valores de plomo que contenían las aguas residuales post-tratamiento del año 2005, ver Anexo 6.1 y Anexo 6.2, notamos que el contenido de plomo se encontraba por debajo de lo establecido en la Gaceta Oficial Extraordinaria N° 5305, al igual que los demás metales, por lo que la alta concentración encontrada en las muestras de suelo se debe a: acumulación del metal proveniente de las aguas de riego y de fuentes antropogénicas diferentes a la primera, tales como, relleno aplicado en el suelo y combustión de camiones.

De acuerdo a todo lo discutido anteriormente, el riego realizado sobre el suelo aledaño a la planta de tratamiento con aguas provenientes de la misma, no causó contaminación por metales pesados, aunque se demostró que existe la presencia de Cu, Zn y Pb; la presencia de los mismos puede provenir de fuentes antropogénicas tales como: riego, combustión de automóviles y relleno aplicado en el suelo.

Tabla 4.9 Concentración media de metales pesados y valores permisibles por la Gaceta Oficial del 3 de enero de 1998 de la Republica Bolivariana de Venezuela y el Real Decreto de España N° 9

Metales	Muestras (mg.kg ⁻¹)						Gaceta Oficial de 5245 (mg Kg ⁻¹)	Real decreto N° 9. Andalucía-España (mg Kg ⁻¹)	
	00 m		15 m		30 m			<pH 7	>pH7
	0-10 cm	40-50 cm	0-10 cm	40-50 cm	0-10 cm	40-50 cm			
Cadmio	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	8	< 2	< 3
Cromo	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	300	< 100	
Zinc	16,4±0.2	5.4±0.7	20.5±0.6	4.0±0.9	30.2±0.7	3.7±0.6	300	< 200	< 300
Plomo	862±51	171,4±943	943±84	169,6±0,4	960±31	170,1±0,3	150	< 100	< 200
Cobalto	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	---	< 20	< 50
Cobre	12.3±0.7	2.3±0.5	10±1	0.4±0.2	10±1	0.7±1.3	---	< 50	<100
Níquel	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	5.66±0.01	---	< 40	< 50

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

1. Las muestras de suelo aledañas a la planta de tratamiento de aguas residuales de la empresa de químicos para la construcción tienen una textura franca arenosa arcillosa.
2. La acidez del suelo está relacionada con la CIC que las muestras presentan.
3. La alta CIC de las muestras localizadas a la profundidad de 0-10 cm y 15 y 30m poseen un relleno que puede contener un tipo de arcilla distinto al encontrado a la distancia 00 m.
4. El alto contenido de Ca^{+2} y Na^{+} en las muestras ubicadas a la distancia 00 m, en comparación a las demás, se debe a la actividad de riego realizada sobre el suelo en el año 2005.
5. La concentración de los metales Cd, Co, Cr y Ni se encuentran por debajo del límite de detección de cada uno de ellos, por lo que el modelo de análisis de diseño de experimento solo se aplicó para los metales Zn, Cu y Pb.
6. El relleno ubicado en las muestras de suelo pudo influir en la concentración de Ni a la distancia de 30 m y profundidad 40-50cm.
7. En el modelo de diseño de experimento aplicado, los valores de R^2 ajustado para los metales Cu, Zn y Pb son mayores al 96% por lo que tiene un nivel alto de confiabilidad.
8. El factor profundidad es la variable independiente de mayor influencia en el sistema, arrojando valores de concentración menores a medida que aumenta la profundidad.

9. La distancia influye de forma negativa en la distribución del Cu, disminuyendo su concentración a medida que la variable distancia aumenta.
10. La distancia influye de forma positiva en la distribución del Zn, aumentando su concentración a medida que la variable distancia aumenta.
11. El modelo de análisis realizado muestra que no existe una relación estadísticamente significativa entre la presencia de metales y los parámetros fisicoquímicos del suelo, pH y carbono orgánico total.
12. El modelo de análisis realizado muestra que si existe una relación estadísticamente significativa entre la presencia de metales y los parámetros fisicoquímicos del suelo, conductividad eléctrica (CE) y capacidad de intercambio Catiónico (CIC).
13. El contenido de los metales Cd, Zn, Co, Cu, Cr y Ni en el suelo estudiado se encuentran por debajo de los establecidos en la Gaceta Oficial Extraordinaria N° 5245 y el Real Decreto de España.
14. El contenido del metal Pb en el suelo estudiado, se encuentra por encima de los valores permitidos por la Gaceta Oficial Extraordinaria N° 5245 y el Real Decreto de España N° 9.
15. El riego realizado con aguas provenientes de la planta de tratamiento de aguas residuales de la empresa de químicos para la construcción no causó contaminación por metales pesados.
16. El contenido de los metales Cu, Zn y Pb en el suelo proviene de fuentes antropogénicas tales como: riego, combustión de automóviles y relleno aplicado en el suelo.

RECOMENDACIONES

- La comparación del contenido de metales en suelos se realiza con respecto al Decreto 2635 “Normas para el control de la recuperación de materiales peligrosos y el manejo de los desechos peligrosos” de la Gaceta Oficial Extraordinaria N° 5245 de la República Bolivariana de Venezuela, por lo que se debe crear un decreto que establezca límites permisibles de elementos trazas en suelos.
- Llevar a cabo una técnica que permita reducir los niveles de Pb en los suelos estudiados de la empresa de químicos para la construcción.

ANEXOS



LABORATORIO TOXICOLÓGICO DEL AMBIENTE LABTA

TIPO DE EFLUENTE:

INDUSTRIAL.

FECHA: 17-03-2005

RESULTADO DE LOS ANALISIS

PARAMETRO	MUESTRA					UNIDAD	S.M.
	MS-01	MS-02		CLOACAS	CUERPOS AGUAS		
DEMANDA BIOQUIMICA DE OXIGENO	2980	710		350	60	mg/l	5210-B
DEMANDA QUIMICA DE OXIGENO	4250	2600		700	350	mg/l	5220-B
SOLIDOS SUSPENDIDOS	258	160		400	80	mg/l	2540-D
SOLIDOS DISUELTOS	5271	3730		1200	---	mg/l	2540-C
SOLIDOS TOTALES.	5529	3890		1600	---	mg/l	2540-B
pH	6,6	6,7		6-9	6-9		4500-E+A
FOSFORO	48,6	9,7		10	1,0	mg/l	4500-PC
NITRÓGENO	13,7	2,7		40	10	mg/l	4500-NorgC
NEMATODOS	AUSENTES	AUSENTES		---	---	AUSENTES	----
SULFATOS	264	2140		400	600	mg/l	4500-SO ₄ =B
ACEITES MINERALES E HIDROCARBUROS	4,3	0,6		20		mg/l	5520-D
ORGANISMOS COLIFORMES FECALIS	16000	5000		---	VER NOTA 1	NMP/100 ml	9221-B
ORGANISMOS COLIFORMES TOTALES	16000	16000		---	VER NOTA 1	NMP/100 ml	9221-B
ALUMINIO	14,5	0,08		5,0	5,0	mg/l	3500-Al
COBRE	0,168	0,029		0,5	1,0	mg/l	3500-Cu
CROMO TOTAL	0,09	0,06		2,0	2,0	mg/l	3500-Cr
HIERRO	2,56	0,46		25,0	10,0	mg/l	3500-Fe
					LABORATORIO TOXICOLOGICO DEL AMBIENTE		

Anexo 6.1 Informe de la composición de las aguas residuales de la empresa de químicos para la construcción del año 2005. Parte 1



LABORATORIO TOXICOLÓGICO DEL AMBIENTE LABTA

TIPO DE EFLUENTE:

INDUSTRIAL.

FECHA:

17-03-2005

RESULTADO DE LOS ANALISIS

PARAMETRO	MUESTRA					UNIDAD	S.M.
	MS-01	MS-02		CLOACAS	CUERPOS AGUAS		
MAGNESIO	1,86	1,48		2,0	2,0	mg/l	3500-Mg
PLOMO	0,041	0,012		0,5	0,5	mg/l	3500-Pb
NICKEL	0,163	0,007		1,0	1,0	mg/l	3500-Ni
ZINC	0,141	0,054		5,0	5,0	mg/l	3500-Zn
SÓLIDOS FLOTANTES	AUSENTES	AUSENTES		AUSENTES	AUSENTES	---	2530-B
ARSENICO	0,009	0,003		0,5	0,5	mg/l	3500-As
CADMIO	0,005	0,003		0,2	0,2	mg/l	3500-Cu
CROMO ⁶⁺	0,04	0,03		0,5	0,1	mg/l	3500-Cr
COBALTO	0,041	0,028		0,5	0,5	mg/l	3500-Co
MERCURIO	X<0,01	X<0,01		0,01	0,01	mg/l	3500-Hg
PLATA	X<0,01	X<0,01		0,1	0,1	mg/l	3500-Ag
ESTAÑO	0,04	0,006		5,0	5,0	mg/l	3500-Sn
S.M: (STANDARD METHODS 20th EDITION). METODOLOGIA UTILIZADA PARA EFECTUAR LOS ANALISIS. NUMERO CORRESPONDIENTE AL ENSAYO.							
NOTA N° 1: EL NUMERO MAS PROBABLE DE ORGANISMOS COLIFORMES NO DEBERA EXCEDER DE 1000 POR CADA 100 ml. EN EL 90% DE UNA SERIE DE MUESTRAS CONSECUTIVAS Y EN NINGUN CASO SUPERIOR A 5000 POR CADA 100 ml EN EL 10% RESTANTE.							

Anexo 6.2 Informe de la composición de las aguas residuales de la empresa de
químicos para la construcción del año 2005. Parte 2

BIBLIOGRAFÍA

- Acar, Y. B., & Alshawabkeh, A. N. (1996). Electrokinetic remediation 1. Pilot scale test with Pb-spiked kaolinite. *Journal of Geotechnology Engineering* , 122, 173-185.
- Al-Kashman, O. A., & Shawabkeh, R. A. (2006). Metals distribution in soils around the cement factory in southern Jordan. *Environmental Pollution* , 140, 387-394.
- Anonimo. (s.f). *Introducción a la química de las sustancias húmicas*. Recuperado el 15 de Noviembre de 2010, de [www.masoagro.com: http://www.masoagro.com/admin/libreria/pdf/Introduccion_a_la_Qumica_de_las_sustancias_hmicas.pdf](http://www.masoagro.com/admin/libreria/pdf/Introduccion_a_la_Qumica_de_las_sustancias_hmicas.pdf)
- Anónimo. (2005). *Resultado de los Análisis. Efluente tipo industrial*. LABTA, Valencia, Venezuela.
- Anonimo. (1998). *Soil Quality Indicators: pH*. Soil Quality Information Sheet, USDA, Natural Resources Conservation Service.
- Batjargal, T., Otgonjargal, E. B., Kitae, & Yang, J. (2010). Assesments of metals contamination of soils in Ulaambaatar, Mongolia. *Journal of Hazardous Materials* , 184, 872-876.
- Bourg, A., & Darmendrail, D. (1992). Effect od dissolved organic matter and pH on the migration of zinc through river bank sediments. *Environ Technol* (20), 11-19.
- Brady, N. C., & Weil, R. R. (1999). *The nature and properties of soils*. New Jersey, Estados Unidos: Prentice Hall.
- Brallier, S., Harrison, R. B., Henry, C. L., & Dongsen, X. (1996). Liming effects on availability of Cd, Cu, Ni and Zinc in a soil amended with sewage sludge 16 years previously. *Water Air Soil Pollut* , 86, 195-206.
- Brown, R. B. (2003). *Soil Texture*. University of Florida, Soil and Water Science Department, Florida, Estados Unidos.

- Buduba, C. (2004). *Muestreo de suelos. Criterios básicos*. CIEFAP, Laboratorio de Suelos, Argentina.
- Calderon Sáenz, F. (2002). *La conductividad eléctrica (CE) y la conductividad eléctrica a granel (CEG) del suelo como base para la medición de la humedad del suelo*. Recuperado el 21 de Enero de 2011, de www.drcalderonlabs.com:
http://www.drcalderonlabs.com/Investigaciones/Conductividad/La_Conductividad_Electrica.htm
- Del Castilho, P., Chardon, W., & Salomons, W. (1995). Uptake of soil cadmium by three field crops and its prediction by a pH-dependent Freundlich sorption model. *Plant Soil* (171), 263-266.
- Di Iaconi, C., Ramadori, R., & Lopez, A. (2006). Combined biological and chemical degradation for treating a mature municipal landfill leachate. *biochemical Engineering Journal* , 31, 118-124.
- D'Souza, R., Varum, M., Masih, J., & Paul, M. (2010). Identification of *Calotropis procera* L. as a potential phytoaccumulator of heavy metals from contaminated soils in Urban North Central India. *Journal of Hazardous Materials* , 184, 457-464.
- Faithfull, N. T. (2005). *Métodos de Análisis Químico Agrícola*. Madrid, España.: Acribia.
- Fitamo, D., & Leta, S. (2010). Assessment of plants growing on gold mine wastes for their potential to remove heavy metals from contaminated soils. *International Journal of Environmental Studies* , 67 (5), 705-724.
- Freud, J., & Walpole, R. (1989). *Estadística matemática con aplicaciones* (Cuarta ed.). Mexico: Prentice-Hall Hispanoamericana, S.A.
- *Gaceta Oficial Extraordinaria* N° 5245. (3 de agosto de 1998). Recuperado el 22 de Octubre de 2010, de Decreto 2635. Normas para el control de la recuperación de materiales peligrosos y el manejo de los desechos sólidos: <http://www.google.co.ve/url?sa=t&source=web&cd=1&ved=0CBUQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.webdelprofesor.ula.ve%2Fingenieria%2Fjmayorga%2Fdecreto%25202635%2520materiales%2520peligrosos%2520venezuela.p>

df&ei=lotVTNzPCIHGlQfGren9CA&usg=AFQjCNE5EOjYWov8VUaj3Vzd5D1O

- *Gaceta Oficial N° 5305 Extraordinario del 1° de febrero de 1999.* (s.f.). Recuperado el 6 de Noviembre de 2010, de Normas para la Clasificación y el Control de la Calidad de las Aguas de la Cuenca del Lago de Valencia: http://www.google.co.ve/url?sa=t&source=web&cd=1&ved=0CBUQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.bahemsconsultores.com%2FDESCARGAS%2FDecreto%2520%25203.219.doc&rct=j&q=gaceta%20oficial%205305&ei=FODVTM7hIsb_lgek0NH9CA&usg=AFQjCNF2viriynHFX2VntMLyXwE1ZDSHIQ
- García Pérez, C. (28 de Abril de 2009). *Sustratos*. Recuperado el 19 de Noviembre de 2010, de Blog de Carlos Ziok: http://carlosziok.blogspot.com/2009_04_01_archive.html
- García, I., & Dorronsoro, C. (s.f.). Recuperado el 6 de Noviembre de 2010, de Contaminación por Metales Pesados: <http://146.83.190.52/dpr/Apuntes/MEC%20CONT%20SUELOS/doc1.1SuelosMetalesPesados.pdf>
- GOOGLE. (s.f.). *GoogleMaps. España*. Recuperado el Enero de 2011, de <http://maps.google.es/>
- Greger, M. (1999). Metals availability and bioconcentration in plants. En M. Prasad, & J. Hagemeyer, *Heavy metals stress in plants* (págs. 1-27). Berlin Heidelberg, Germany: Springer-Verlang.
- Gutiérrez, H., De la Vara, R., Cano, R., & Osorio, M. (2008). *Análisis y diseño de experimento*. McGraw-Hill.
- Henderson, P., McMartin, I., Hall, G., Percival, J., & Walker, D. (1998). The chemical and physical characteristics of heavy metals in humus and till in the vicinity of the base metal smelter at Flin Flon, Manitoba, Canada. *Environmental Geology*, 34, 39-58.
- Holm, P., Anderse, S., & Christensen, T. (1995). Speciation of dissolved cadmium: interpretation of dialysis, ion exchange and computer (GEOCHEM) methods. *Water REs* (29), 803-809.

- Hoodaji, M., Tahmourespour, A., & Amini, H. (2010). Assessment of cooper, cobalt and zinc contaminations in soils and plants of industrial area in Estefahan City, Iran. *Environ Earth Sci* , 61, 1353-1360.
- ICA. (1992). *Fertilización en diversos cultivos* (quinta edición ed.). Santafé de Bogotá: Produmedios.
- Imperato, M., Adamo, P., Naimo, D., Arienzo, M., Stanzione, D., & Violante, P. (2003). Spatial distribution of heavy metals in urban soils of Naples city (Italy). *Environmental Pollution* , 124, 247-256.
- Jackson, M. L. (1970). *Análisis Químico de Suelos*. (Vol. 2 ed.). Barcelona, España.: Ediciones Omega.
- Jagtap, M., Kulkarni, M., & Puranik, P. (2010). Flux of Heavy Metals in Soils Irrigated With Urban Wastewaters. *American-Eurasian J. Agric. & Environ. Sci.* , 8, 487-493.
- Jaramillo, D. (2002). *Introducción a la Ciencia del Suelo*. Medellín, Colombia: Universidad Nacional de Colombia.
- Kalbitz, K., & Wennrich, R. (1998). Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter. *The Science of the total environment* (209), 27-39.
- König, N., Baccini, P., & Ulrich, B. (1986). Einflub natürlicher organischer substanzen auf die Schwermetallverteilung in Böden. *Ber Forshungszentr Waldökosysteme* , 84-182.
- Krishna, A. K., & Govil, P. K. (2005). Heavy metal distribution and contamination in soils of Thane-Belapur industrial development area, western Indian. *Environ Geol* , 47, 1054-1061.
- Liang, B., Lehmann, J., Solomon, D., Kinjangi, J., Grossman, J., O'Neill, B., y otros. (2005). Black carbon increases cation exchange capacity in soils. *Soil Science Society of Amercia Journal* , 70 (5), 1719-1730.
- Llovera, G. (2009). *Análisis de Metales en Muestra Real*. Hidrolab Toro Consultores, Valencia, Venezuela.

- Miller, N. J., & Miller, J. C. (2002). *Estadística y quimiometría para química analítica*. Madrid, España.: Pearson Education, S.A.
- Montenegro, G., Fredes, C., Mejias, E., Bonomelli, C., & Olivares, L. (2009). Contenidos de metales pesados en suelos cercanos a un relave cuprífero chileno. *AGROIENCIA* , 43 (4), 427-435.
- Nanzyo, M., Shoji, S., & Dalhgren, R. (1993). *Physical characteristics of volcanic ash soils*. Elsevier, Amsterdam: The Netherlands.
- Napolitano, H. (s.f). Diseño de Experimentos. (A. Q. Argentina, Ed.) *Industria & química* (354), 62-69.
- Nedelkoska, T., & Doran, P. (2000). Characteristics of heavy metal uptake by plant species with potential for phytoremediation and phytomining. *Mineral Engineering* , 13, 349-361.
- Noguera, S., & Armado, A. (2010). Evaluación de metales en suelos contaminados por derrames de crudo en Yaracal, estado Falcón, Venezuela. *Avances en Química* , 5(3), 175-183.
- Olarte, L. I. (1979). *Métodos Analíticos del Laboratorio de Suelos*. (Cuarta ed.). Bogotá, Colombia: Instituto Geográfico Agustín Codazzi.
- Osorio, N. W. (s.f). *Muestreo de Suelos*. Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia.
- Prado, B., Duwing, C., Hidalgo, C., Gómez, D., Yee, H., Prat, C., y otros. (2007). Characterization, functioning and classification of two volcanic soil profiles under different land uses in Central Mexico. *ScienceDirect* (139), 300-313.
- Roca Fernández, A. I. (s.f). *Contaminación de suelos por metales pesados*. INGACAL, Centro de Investigaciones Agrarias de Mabegondo, España.
- Salina, J. G., & García, R. (1985). *Métodos químicos para el análisis de suelos ácidos y plantas forrajeras*. Cali, Colombia: Centro Internacional de Agricultura Tropical, Programa de Pastos Tropicales.
- Sanchez, B. (2003). *Determinación de metales pesados en suelos de mediana del campo (Valladolid): contenidos extraíbles, niveles de fondo y niveles de*

referencia. Tesis doctoral, Universidad de Valladolid, Facultad de Ciencias. Departamento de Química Analítica, España.

- Schlinker, A., & Brümmer, G. (1991). Gehalte an organischer substanz sowie speziesverteilung verschiedener Schwermetalle in der Lösungsphase von Oberböden. *Mitt Dtsch Bodenkd Ges* , 397-400.
- Shollenberger, C. J., & Simon, R. H. (1945). Determination of Exchange Capacity and Exchangeable Bases in Soil-Amonium Acetate Method. *Soil Science* (59), 13-24.
- SQI (Soil Quality Indicate). (1996). *Indicators for soil quality evaluation*. National Soil Survey Center, Soil Quality Institute, NRCS, USDA & National Soil Tilth Laboratory, USDA Natural Resources Conservation Service. USA: Agricultural Research Service.
- Uehara, G., & Gillman, G. (1981). *The mineralogy, chemistry and physics of tropical soils with variable charge clays*. Boulder, Colorado: Westview Press.
- Walinga, I., Kithome, M., Novamsky, I., Houba, V., & Lee, J. V. (1992). Spectrophotometric determination of organic carbon in soil. *Commun. Soil. Sci. Plant Anal* , 23 (15 & 16), 1935-1944.
- Wang, X. S., & Qui, Y. (2005). Accumulation and sources of heavy metals in urban topsoils: a case study from the city of Xuzhou, China. *Environ Geol* , 48, 101-107.
- Yay, O., Alagha, O., & Tuncel, G. (2008). Multivariate statistics to investigate metal contamination in surface soil. *Journal of Environmental Management* , 86, 581-594.