



Universidad de Carabobo
Dirección de Estudios de Postgrado
Facultad de Ingeniería
Doctorado en Ingeniería
Área: Ambiente



**MODELIZACIÓN DE LOS PROCESOS QUÍMICOS
RELACIONADOS CON LA DINÁMICA DEL CADMIO
EN DOS SUELOS AGRÍCOLAS DE VENEZUELA**

Autor: Nereida Sánchez

Tutor: Carmen Rivero

Bárbula, Abril de 2013

Universidad de Carabobo
Dirección de Estudios de Postgrado
Facultad de Ingeniería
Doctorado en Ingeniería
Área Ambiente

VEREDICTO

Nosotros, Miembros del Jurado designado por el Consejo de Postgrado de la Facultad de Ingeniería, de acuerdo a lo previsto en el artículo 146 del citado reglamento, para estudiar la Tesis Doctoral titulada:

"MODELIZACIÓN DE LOS PROCESOS QUÍMICOS RELACIONADOS CON LA DINÁMICA DEL CADMIO EN DOS SUELOS AGRÍCOLAS DE VENEZUELA"
presentada como requisito parcial para obtener el grado de DOCTORA EN INGENIERÍA por la aspirante

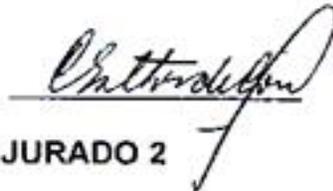
Nereida Susana Sánchez de Rivera

C.I.: V-7.116.755

Hemos verificado que las correcciones sugeridas durante la discusión de Tesis Doctoral fueron realizadas por la aspirante.



JURADO 1



JURADO 2



JURADO 3

Bárbula, Abril de 2013

RESUMEN

La dinámica del cadmio (Cd) en el suelo está relacionada con la movilidad, transporte y distribución del metal en este sistema, y se describe mediante procesos de adsorción y desorción que dependen de la forma química del metal y de las características del suelo. El objetivo de este trabajo fue modelar los procesos químicos asociados a la dinámica del cadmio mediante el estudio del proceso de adsorción y fraccionamiento secuencial del metal, en dos (02) suelos venezolanos de uso agrícola identificados como Mariara y El Tigre, mediante ensayos de incubación de estos suelos con una dosis de cadmio a escala de laboratorio e invernadero, con distintos tratamientos de fertilizante fosfatado, en ausencia y presencia de cultivo. Los resultados mostraron que el suelo con mayor contenido de arcilla, materia orgánica y pH ácido, adsorbe más cadmio y este proceso puede ser descrito mediante la combinación de un modelo de difusión y un modelo cinético. En el suelo Mariara, para los distintos tratamientos con fósforo, 40% del contenido promedio de Cd total se encontró ligado a la fracción intercambiable, 30% a la fracción de Fe y Mn y el resto en la fracción residual, materia orgánica e hidrosoluble, mientras que en el suelo El Tigre se obtuvo que 70% del contenido total de Cd en el suelo se encontraba en la fracción intercambiable, 16% del cadmio ligado a la fracción de los óxihidróxidos de Fe y Mn, y el resto en las demás fracciones. En ambos suelos, los niveles de cadmio en el tejido vegetal de plantas de maíz fueron superiores a las establecidas como concentraciones normales en plantas ($\geq 0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$). A los 15 días se observó necrosis en las plantas cultivadas en el suelo El Tigre, sin embargo, las plantas cultivadas en el suelo Mariara no mostraron síntomas visibles de fitotoxicidad, lo cual pone en riesgo la calidad de las plantas de maíz cultivadas en ese suelo con las dosis de cadmio aplicada, y en consecuencia, en la calidad de los alimentos ingeridos por animales y seres humanos. Los resultados arrojados por el modelo desarrollado para simular la dinámica del cadmio en ambos suelos, comparados con los obtenidos a nivel experimental, no muestran diferencias significativas entre los contenidos de cadmio adsorbido y cadmio disponible, por lo que se concluye que el modelo está estimando valores acordes con los encontrados en la realidad.

Palabras clave: cadmio, adsorción, suelos venezolanos

ABSTRACT

The dynamics of cadmium (Cd) in the soil is related to the mobility, transport and distribution of the metal in this system, and is described by processes of adsorption and desorption which depend on the chemical form of the metal and the characteristics of the soil. In this study, the aim was to model chemical processes associated with cadmium dynamics by studying the adsorption process and metal sequential fractionation in two (02) Venezuelan agricultural soils identified as Mariara and El Tigre by incubation tests of these soils with a dose of cadmium greenhouse and laboratory scale with varying phosphate fertilizer treatments in the absence and presence of crops. The results showed that the soils that have higher contents of clay and organic matter, more acidic pH are more adsorbed cadmium and this adsorption process can be described by the combination of a model of diffusion and a kinetic model. In soil Mariara, for different treatments with phosphorus, 40% of the average content of total Cd found linked to the exchangeable fraction, 30% to amounts of Fe and Mn and the rest in the residual fractions, organic matter and water-soluble, while in soil El Tigre was obtained that 70% of the total content of Cd in the soil was in the exchangeable fraction, 16% of cadmium bound to the fraction of Fe oxyhydroxides and Mn, and the rest in the other fractions. In both soils, Cd levels in plant tissues of maize plants were higher than those established as normal concentrations in plants (0,1 mg.kg⁻¹). At 15 days necrosis was observed in plants grown in soil El Tigre, however, plants grown in soil Mariara showed no visible symptoms of phytotoxicity, which puts at risk the quality of maize plants grown in the soil with cadmium doses applied, and consequently the quality of the food ingested by animals and humans. The results produced by the model developed to simulate the dynamics of cadmium in both soils, compared with those obtained experimentally, show no significant differences between the content of cadmium and cadmium adsorbed available, so the model is estimating values consistent with those found in reality.

Keywords: cadmium, adsorption, venezuelan soil

DEDICATORIA

A mis padres, quienes me han concedido el don de la vida, por sus palabras de aliento para el logro de cada una de las metas trazadas a lo largo de estos años y por el cariño, confianza y fe puestas en mí.

A mi esposo Ricardo y mis dos hijos: María Victoria y Ricardo Andrés; quienes me han acompañado durante esta etapa de mi vida, brindándome todo el amor y apoyo. Gracias señor por brindarme esta familia tan bella...!!.

AGRADECIMIENTO

Al Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (FONACIT), por la subvención otorgada para la realización de este trabajo bajo el proyecto N° 200600698, en el Laboratorio de Investigación, Tecnología y Ambiente de la Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo.

A los profesores del Postgrado en Ciencia del Suelo, Facultad de Agronomía, de la Universidad Central de Venezuela, por las enseñanzas brindadas en las áreas de Química, Física, Fertilidad del Suelo y Estadística. En particular, a la Prof. Carmen Rivero por su asesoría, dedicación y paciencia durante todas las fases involucradas en el desarrollo de la tesis doctoral y por contribuir en mi formación profesional.

A los profesores del Postgrado de la Universidad de Carabobo, por los conocimientos y herramientas brindadas en el área de Ingeniería Ambiental, para el desarrollo de esta tesis.

A mis compañeros de trabajo del Departamento de Química: Neudis, Yadira, Lily, Morella, Reinaldo, Luis De Sousa, Reyna, Luis Melean y Lisbeth, por el apoyo y sugerencias brindadas durante el desarrollo de las distintas actividades inherentes al trabajo.

Índice

	Página
Índice de Cuadros	xi
Índice de Figuras	xiii
INTRODUCCION	1
CAPITULO I. EL PROBLEMA	8
1.1 Planteamiento del Problema	9
1.2 Justificación de la investigación	10
1.3 Objetivo general	11
1.4 Objetivos Específicos	11
CAPITULO II. MARCO CONCEPTUAL	13
Generalidades	14
2.1 Metales Pesados	15
2.2 El cadmio en el suelo	19
2.3 Factores del suelo que afectan la disponibilidad del cadmio	25
2.3.1 Acidez del suelo	25
2.3.2 Textura	28
2.3.3 Capacidad de intercambio catiónico	30
2.3.4 Macronutrientes	33
2.3.5 Micronutrientes	36
2.3.6 Presencia de la planta	37
2.4 Mecanismos de transporte de contaminantes en el suelo	39
2.4.1 Modelo de difusión de película	44
2.4.2 Modelo de difusión intraparticular	46
2.4.3 Modelo intraparticular en intercambiadores iónicos	49
2.4.4 Modelos empíricos de cinética de reacción	54
2.5 Mecanismos que describen el proceso de adsorción de cadmio en el suelo	58
2.5.1 Diferencia entre el modelo de reacción cinética y el modelo de difusión	58
2.5.2 Diferencia entre el modelo de reacción cinética y el modelo de transporte de masa combinado	59
2.5.3 Modelo de difusión de película externa	60
2.6 Proceso de adsorción	60
2.6.1 Isotermas de adsorción	61
2.7 Adsorción superficial de cadmio	65

	Página
2.8 Extracción secuencial de metales pesados	68
2.9 Modelaje de sistemas ambientales y análisis estadísticos de datos	72
2.9.1 Análisis de regresión	73
2.9.1.1 Significado de regresión y suposiciones básicas	74
2.9.1.2 Definición del problema	
2.9.2 Planeamiento del proceso de construcción del modelo	77
2.9.2.1 Definición del problema	77
2.9.2.2 Accesibilidad de las variables fundamentales propuestas	77
2.9.2.3 Establecimiento de metas	78
2.9.2.4 Desarrollo del modelo matemático	78
CAPITULO III. MARCO METODOLÓGICO	80
3.1 Selección de los suelos y muestreo preliminar	82
3.2 Análisis físicos y químicos de las muestras colectadas en el muestreo preliminar.	83
3.2.1 Textura y Humedad	83
3.2.2 Caracterización química y morfológica de los dos suelos	83
3.2.3 Acidez y aluminio intercambiable	84
3.2.4 Determinación de carbono orgánico	84
3.2.5 Nitrógeno total	84
3.2.6 Fósforo disponible	85
3.2.7 Bases de intercambio	86
3.2.8 Cadmio total	86
3.3 Recolección de las muestras	86
3.4 Adsorción de cadmio en los suelos	87
3.4.1 Determinación del tiempo óptimo de equilibrio para cada suelo	87
3.4.2 Determinación de la relación suelo-solución enriquecedora	88
3.4.3 Isotermas de adsorción de cadmio	89
3.4.4 Isotermas de adsorción de cadmio. Efecto del fósforo.	89
3.5 Dinámica del cadmio en el suelo	91
3.5.1 Ensayo de incubación de los suelos con cadmio (sin cultivo), a nivel de laboratorio.	91
3.5.2 Ensayo de incubación de los suelos en invernadero (con cultivo)	94

	Página	
3.5.3	Análisis químico de las muestras colectadas en el ensayo de incubación en el laboratorio y en el invernadero	95
3.6	Fraccionamiento de cadmio en los suelos	96
3.7	Análisis Estadístico	99
3.7.1	Técnicas para estudiar las relaciones entre Variables	99
3.7.2	Modelaje de sistemas ambientales.	101
3.7.3	Construcción de un modelo de predicción del contenido de cadmio en suelos	
 CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSION		 103
4.1	Descripción de la zona de muestreo	104
4.2	Caracterización física y química de los suelos evaluados	106
4.2.1	Relaciones entre las características y propiedades edáficas de los suelos	113
4.3	Adsorción de cadmio en el suelo	113
4.3.1	Isotermas de adsorción de cadmio en los suelos (sin fertilizante fosfatado)	113
4.3.2	Resultados de las isotermas de adsorción de cadmio	116
4.4	Evaluación del efecto del fósforo sobre la adsorción de cadmio	120
4.4.1	Ensayo de incubación del suelo con añadido de Fósforo	120
4.4.2	Isotermas de adsorción de cadmio. Efecto del fósforo	123
4.5	Selección del modelo de adsorción	125
4.5.1	Aplicación de la prueba de $t^{1/2}$	127
4.6	Cinética de adsorción de cadmio en los suelos	134
4.6.1	Modelos cinéticos de reacción	134
4.6.2	Análisis de los modelos de difusión y cinéticos considerados	142
4.7	Dinámica del cadmio en el suelo	144
4.7.1	Ensayo de incubación de los suelos con cadmio, sin plantas	144
4.7.2	Ensayo de incubación de los suelos con cadmio. Presencia de cultivo	149
4.7.3	Relación entre el contenido de cadmio disponible en el suelo y el cadmio absorbido por la planta	157
4.8	Fraccionamiento de cadmio en los suelos	162
4.9	Modelización de la dinámica del cadmio	170

	Página
4.9.1. Análisis de Regresión Múltiple. Estudio del cumplimiento de supuestos.	171
4.9.1.1 Normalidad de los residuales	171
4.9.1.2 Homogeneidad de la varianza	173
4.9.1.3 Autocorrelación	174
4.9.1.4 Multicolinealidad	174
4.9.2 Análisis de regresión múltiple	174
4.9.3 Modelaje de la dinámica del cadmio en los suelos	179
CONCLUSIONES	193
RECOMENDACIONES	197
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	198
ANEXOS	213
ANEXO A. Análisis de regresión no lineal. Isotermas de Langmuir y de Freundlich. Salidas SPSS 17.	214
ANEXO B. Análisis de regresión no lineal. Modelos Cinéticos. Salidas SPSS 17.	224
ANEXO C. Fraccionamiento de cadmio en suelos Mariara y El Tigre. ANAVAR. Salidas del programa STATISTIX 8.0	239
ANEXO D. Cadmio aportado por fertilizante fosfatados según características de los suelos	250
ANEXO E. Balance de masa en suelos agrícolas de algunos países expresadas en $\text{g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{año}^{-1}$.	251
ANEXO F. Reportes de los modelos lineal y no lineal de la dinámica del cadmio en los suelos Mariara y El Tigre, generado por el programa de simulación POLYMATH 5	252

Índice de Cuadros

	Página
CAPITULO II	
Cuadro 2.1 Macronutrientes y micronutrientes para el óptimo funcionamiento de los organismos	16
Cuadro 2.2 Características físicas y químicas del cadmio	20
Cuadro 2.3 Rangos y contenidos totales promedio de algunos metales traza en la superficie del suelo (mg.kg^{-1})	23
Cuadro 2.4 Niveles máximos de metales traza en la superficie de suelos en varios países. (mg.kg^{-1})	23
Cuadro 2.5 Solubilidad de algunos compuestos del cadmio	27
Cuadro 2.6 Concentraciones de cadmio y fósforo en algunas rocas fosfóricas del mundo	35
Cuadro 2.7 Características químicas de las rocas fosfóricas Venezolanas	35
Cuadro 2.8 Cadmio en plantas alimenticias en función del cadmio en el suelo(mg.kg^{-1}) pH=6,0	38
CAPITULO III	
Cuadro 3.1. Dosis de fertilizante fosfatado aplicadas a los suelos	93
Cuadro 3.2 Fraccionamiento de cadmio en el suelo	98
CAPITULO IV	
Cuadro 4.1 Análisis físicos y químicos de los suelos Estudiados	107
Cuadro 4.2 Coeficientes de correlación bivariados entre las características de los suelos estudiados (Correlación de Spearman)	114
Cuadro 4.3 Adsorción de cadmio: coeficientes derivados de la isoterma de Langmuir y de Freundlich, mediante análisis de regresión no lineal	119
Cuadro 4.4 Análisis de la varianza en el estudio del efecto del fósforo sobre la adsorción de cadmio en el suelo Mariara	121
Cuadro 4.5 Análisis de la varianza en el estudio del efecto del fósforo sobre la adsorción de cadmio en el suelo El Tigre	122
Cuadro 4.6 Coeficientes derivados de la isoterma de Freundlich en los suelos incubados con y sin fósforo	124

	Página
Cuadro 4.7 Coeficientes de difusión de Vermeulen y Paterson. Suelos Mariara y El Tigre	133
Cuadro 4.8 Coeficientes de determinación (R^2) y error estándar (STD) de modelos cinéticos empleados para el ajuste de los datos de adsorción de cadmio en dos suelos Venezolanos, mediante una regresión no lineal	143
Cuadro 4.9 Contenidos promedio de cadmio disponible en los suelos Mariara y El Tigre. Ensayo en invernadero	150
Cuadro 4.10 Contenidos promedio de cadmio en tejido vegetal en los suelos Mariara y El Tigre. Ensayo en invernadero	150
Cuadro 4.11 Coeficientes de correlación bivariados entre el contenido de cadmio en el suelo, cadmio en tejido vegetal, dosis de fósforo y tipo de suelo (Correlación de Spearman)	158
Cuadro 4.12 Características esenciales del modelo de regresión lineal múltiple de los suelos Mariara y El Tigre para la estimación de la cantidad de cadmio en tejido vegetal de maíz (<i>Zea mays</i>)	160
Cuadro 4.13 Contenido de cadmio en distintas fracciones en los suelos Mariara (1) y El Tigre (2), durante un lapso de 192 horas	163
Cuadro 4.14 Valores de los parámetros del modelo de regresión múltiple y pruebas de significación de los suelos Mariara y El Tigre	175
Cuadro 4.15 Análisis de la varianza del modelo de regresión múltiple para los suelos Mariara y El Tigre	175
Cuadro 4.16 Análisis Stepwise para la selección del modelo de regresión lineal múltiple en los suelos estudiados. Ensayo en Laboratorio. Salidas del Programa STATISTIX 8.0.	177

Índice de Figuras

	Página
CAPITULO II	
Figura 2.1 Método gráfico para la evaluación de la toxicidad de los metales pesados	17
Figura 2.2 Vías de incorporación y dinámica de los metales pesados en el suelo	19
Figura 2.3 Distribución de las especies acuosas de cadmio según el pH del suelo	28
Figura 2.4 Espacio poroso en suelos arcillosos y Arenosos	29
Figura 2.5 Flujo de masas en un elemento de Volumen	41
CAPITULO III	
Figura 3.1 Esquema de la fase experimental del estudio de adsorción de cadmio en los suelos	81
Figura 3.2 Esquema del desarrollo y validación del Modelo	102
CAPITULO IV	
Figura 4.1 Ubicación geográfica de los suelos Muestreados	105
Figura 4.2 Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de muestra del suelo Mariara (50x, 100x, 500x)	109
Figura 4.3 Microanálisis elemental de muestra del Suelo Mariara	110
Figura 4.4 Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de muestra del suelo El Tigre (30x,100x,1500x)	112
Figura 4.5 Microanálisis elemental de muestra del Suelo El Tigre	112
Figura 4.6 Capacidad de adsorción de cadmio con respecto a la relación suelo-solución enriquecedora	115
Figura 4.7 Isoterma de adsorción de cadmio. Suelo Mariara	116
Figura 4.8 Isoterma de adsorción de cadmio. Suelo El Tigre	117
Figura 4.9 Efecto del fósforo sobre la adsorción de cadmio en el suelo Mariara	122
Figura 4.10 Efecto del fósforo sobre la adsorción de cadmio en el suelo el Tigre	123

	Página
Figura 4.11 Procedimiento de selección del mecanismo de adsorción de cadmio en suelos	126
Figura 4.12 Cantidad de cadmio adsorbido en función del tiempo de contacto con una solución enriquecida con cadmio	127
Figura 4.13 Cantidad de cadmio adsorbido en función de la raíz cuadrada del tiempo de contacto ($t^{1/2}$) en los suelos Mariara y El Tigre	129
Figura 4.14 Conversión fraccional en equilibrio de iones $Cd^{2+}(U_{(t)})$, en función del tiempo, ajustada a los modelos de Vermeulen y Paterson, para el suelo Mariara	132
Figura 4.15 Conversión fraccional en equilibrio de iones $Cd^{2+}(U_{(t)})$, en función del tiempo, ajustada a los modelos de Vermeulen y Paterson, para el suelo El Tigre	132
Figura 4.16 Adsorción de cadmio en función del tiempo, ajustada al modelo de Pseudo Primer Orden, para el suelo Mariara	135
Figura 4.17 Adsorción de cadmio en función del tiempo, ajustada al modelo de Pseudo Primer Orden, para el suelo El Tigre	136
Figura 4.18 Adsorción de cadmio en función del tiempo, ajustada al modelo de Elovich, para el suelo Mariara	138
Figura 4.19 Adsorción de cadmio en función del tiempo, ajustada al modelo de Elovich, para el suelo El Tigre	138
Figura 4.20 Adsorción de cadmio en función del tiempo, ajustada al modelo de Potencia Fraccionaria, para el suelo Mariara	139
Figura 4.21 Adsorción de cadmio en función del tiempo, ajustada al modelo de Potencia Fraccionaria, para el suelo El Tigre	140
Figura 4.22 Adsorción de cadmio en función del tiempo, ajustada al modelo de Difusión Parabólica, para el suelo Mariara	141
Figura 4.23 Adsorción de cadmio en función del tiempo, ajustada al modelo de Difusión Parabólica, para el suelo El Tigre	141
Figura 4.24 Cadmio disponible en suelo Mariara	145
Figura 4.25 Cadmio disponible en suelo El Tigre	145
Figura 4.26 Cadmio disponible en los suelos Mariara y El Tigre ($P=0 \text{ mg.kg}^{-1}$)	147
Figura 4.27 Cadmio disponible en los suelos Mariara y El Tigre ($P=50\text{mg.kg}^{-1}$)	148

	Página	
Figura 4.28	Cadmio disponible en los suelos Mariara y El Tigre (P=150 mg.kg ⁻¹)	148
Figura 4.29	Siembra y emergencia de planta de maíz en los Suelos Mariara y El Tigre. Ensayo en Invernadero. Días 0 y 5	151
Figura 4.30	Cultivo de maíz en invernadero. Suelos Mariara y El Tigre. Día 7	151
Figura 4.31	Cultivo de maíz en invernadero. Suelos Mariara y El Tigre. Día 15.	152
Figura 4.32	Cultivo de maíz en invernadero. Suelos Mariara y El Tigre. Día 30	152
Figura 4.33	Relación entre el contenido de cadmio absorbido por plantas de maíz y el cadmio disponible en los suelos	161
Figura 4.34	Distribución porcentual de cadmio en función del tiempo en cinco fracciones del suelo Mariara, extraídas por extracción secuencial. Dosis Sin P	164
Figura 4.35	Distribución porcentual de cadmio en función del tiempo en cinco fracciones del suelo Mariara, extraídas por extracción secuencial. Dosis P=50 mg.kg ⁻¹	164
Figura 4.36	Distribución porcentual de cadmio en función del tiempo en cinco fracciones del suelo Mariara, extraídas por extracción secuencial. Dosis P=150 mg.kg ⁻¹	165
Figura 4.37	Distribución porcentual de cadmio en función del tiempo en cinco fracciones del suelo El Tigre, extraídas por extracción secuencial. Dosis Sin P	168
Figura 4.38	Distribución porcentual de cadmio en función del tiempo en cinco fracciones del suelo El Tigre, extraídas por extracción secuencial. Dosis P=50 mg.kg ⁻¹	168
Figura 4.39	Distribución porcentual de cadmio en función del tiempo en cinco fracciones del suelo El Tigre, extraídas por extracción secuencial. Dosis P=150 mg.kg ⁻¹	169
Figura 4.40	Supuesto de Normalidad de los residuales del modelo de Regresión Múltiple planteado para la determinación de cadmio intercambiable	172
Figura 4.41	Supuesto de homogeneidad de la varianza del modelo de Regresión Múltiple planteado en la determinación de cadmio intercambiable	173

	Página	
Figura 4.42	Relación entre cadmio intercambiable experimental y cadmio intercambiable estimado por el modelo	178
Figura 4.43	Diagrama del flujo de cadmio en tres compartimientos que representan los sistemas: Suelo Mariara y Suelo El Tigre	180
Figura 4.44.	Diagrama simplificado del flujo de cadmio en los sistemas:Suelo Mariara y Suelo El Tigre	181
Figura 4.45.	Dinámica del cadmio en el suelo Mariara. Escenario N°1. Modelo Lineal. Salida de Polymath 5.0	184
Figura 4.46.	Dinámica del cadmio en el suelo Mariara. Escenario N°2. Modelo Lineal. Salida de Polymath 5.0	184
Figura 4.47.	Dinámica del cadmio en el suelo Mariara. Escenario N°3. Modelo Lineal. Salida de Polymath 5.0	185
Figura 4.48.	Dinámica del cadmio en el suelo Mariara. Escenario N°4. Modelo Lineal. Salida de Polymath 5.0	185
Figura 4.49.	Dinámica del cadmio en el suelo El Tigre. Escenario N°1. Modelo No Lineal. Salida de Polymath 5.0	186
Figura 4.50.	Dinámica del cadmio en el suelo El Tigre. Escenario N°2. Modelo No Lineal. Salida de Polymath 5.0	186
Figura 4.51.	Dinámica del cadmio en el suelo El Tigre. Escenario N°3. Modelo No Lineal. Salida de Polymath 5.0	187
Figura 4.52.	Dinámica del cadmio en el suelo El Tigre. Escenario N°4. Modelo No Lineal. Salida de Polymath 5.0	187

Introducción

Introducción

En la medida que el hombre se hizo más sedentario, se desarrollaron centros poblados que dieron origen al desarrollo de la agricultura no itinerante. Una de las áreas del mundo que evidencia la presencia de las primeras civilizaciones es Mesopotamia, situada entre los ríos Éufrates y Tigris, en lo que hoy es Irak. Escrituras datadas 2500 años a.C. mencionan la fertilidad de la tierra. El historiador griego Herodotus reseñó en sus viajes a través de Mesopotamia unos 2000 años después, los altos rendimientos en la producción en trigo y cebada, obtenidos por esa población, debido posiblemente al empleo de sistemas de riego bien desarrollados y la alta fertilidad de esos suelos, atribuible en parte a las inundaciones ocurridas por la crecida de los ríos. Theophrastus, unos 300 años a.C., se refirió a la riqueza de las tierras aluviales del Tigris y señaló que se permitía que las aguas permanecieran sobre la tierra el mayor tiempo posible, para que se depositara una mayor cantidad de limo .

El uso de fertilizantes minerales o enmiendas de suelo no era muy conocido en esos años. Theophrastus sugirió mezclar diferentes suelos para agregar lo que él llamaba “corazón” al suelo. Esta práctica bien pudo ser beneficiosa si se adicionaban suelos fértiles a suelos infértiles y así aumentar la fertilidad, las mezclas también pudieron mejorar la estructura del suelo y la relación agua-aire en los mismos. El tiempo de los griegos, desde 800 años a.C. hasta 200 años

d.C., fue una época dorada ya que se desplegaron genialidades no igualadas en siglos siguientes. Sus escritos, cultura y agricultura fueron copiados por los romanos y la filosofía de muchos de los griegos de éste período dominó el pensamiento humano por más de 2000 mil años.

Todos los señalamientos precedentes tienen como intención destacar algunas experiencias del sistema agrícola a través de la historia del ser humano sobre la Tierra. En la actualidad hay déficit de alimentos en grandes áreas del planeta en donde las técnicas y sistemas de producción y de transporte de alimentos son inadecuados, a esto se agrega la presencia de suelos con baja disponibilidad de nutrimentos, escasez de agua en algunas regiones, inundaciones en otras y un incremento acelerado de la población.

De acuerdo con las proyecciones de la Organización de las Naciones Unidas (ONU) 2007, la población mundial aumentará a nueve mil millones de personas en el año 2050, lo que hace necesario un aumento en la producción de alimentos mediante un plan de agricultura que permita satisfacer los requerimientos de los países, sobre todo los de aquellos en vías desarrollo. El mayor déficit de alimentos y producción de fertilizantes lo tienen las regiones más pobladas de Asia. Los mayores importadores del mundo son China y la India con un 70% de la población asiática. En cuanto a la producción mundial de fertilizantes, el 55% es consumido por Asia, 16% América Latina, 15% Norteamérica, 9% Europa y 2% Oceanía (ONU, 2007).

La necesidad del uso de fertilizantes se explica por el agotamiento de los nutrimentos en los suelos aunado al aumento de la población, lo que hace insostenible la producción agrícola. Sin embargo, una actividad agrícola mal manejada se asocia al deterioro de la calidad del suelo, entre otras cosas, por la presencia de contaminantes como el cadmio, un metal pesado, presente en las rocas fosfóricas utilizadas en la elaboración de los fertilizantes fosfatados, además de las descargas atmosféricas provenientes de áreas densamente pobladas e industrializadas y el empleo de aguas superficiales y/o aguas subterráneas contaminadas con este metal para el riego de los cultivos.

En Venezuela, debido a su condición intertropical, están presentes diversos ambientes naturales con una gran diversidad de suelos, que representan los diez (10) órdenes definidos en la Taxonomía de Suelos a nivel mundial. Esta situación es muy favorable, pues permite una amplia diversidad de cultivos y usos. En la zona norte del país, las actividades urbanas e industriales en los últimos 50 años han deteriorado las dos mayores reservas lacustres del país (Lago de Maracaibo y Lago de Valencia), además de promover la destrucción y abatimiento de quebradas y ríos de flujo permanente. También, la quema de bosques protectores, disposición inadecuada de efluentes no tratados y la colocación de desechos sólidos en los suelos son actividades que han contribuido al deterioro de este recurso.

En la Cuenca del Lago de Valencia, ubicada en la Cordillera Central del país, predominan suelos, por lo general, ácidos y de baja fertilidad, donde los

principales cultivos, como el café, pastos, frutales y hortalizas; particularmente estos dos últimos, requieren de altos insumos de fertilizantes.

El consumo de fertilizantes en el país está directamente relacionado con la política de precios y subsidios que el estado aplica a los mismos, y se observa un crecimiento de las tasas de uso cuando entra en vigencia el subsidio. Algunos agricultores incorporan el fertilizante al suelo sin realizar previamente una evaluación del contenido de nutrimentos en el mismo, y posiblemente añaden dosis inapropiadas, superiores o inferiores, a las requeridas por los cultivos con miras a mejores rendimientos en las cosechas. En virtud de ello, cuando la cantidad de fertilizante aplicado resulta superior al requerido por el cultivo se contribuye a la contaminación potencial de los recursos suelo y agua. Además del uso de fertilizantes de síntesis, se emplean residuos orgánicos como acondicionadores de suelos, en algunos de los casos, con un contenido elevado de metales pesados.

Son muchos los estudios que han abordado el problema de contaminación de suelos con metales pesados, y hay unanimidad en la comunidad científica en lo que respecta al carácter tóxico de los mismos en los seres vivos. La disponibilidad y toxicidad potencial de estos metales está relacionada con las características propias del metal, de su asociación con las distintas fases del suelo y de la habilidad de éste último de liberar los iones del metal; desde la fase sólida a la solución del suelo y de ahí, ser absorbidos por el sistema radical de los cultivos. Las características del suelo como el pH, potencial de óxido-reducción, contenido y tipo de arcillas, materia orgánica, óxidos de hierro y

manganeso y los procesos que tienen lugar en el mismo, como adsorción-desorción, intercambio iónico, precipitación-disolución y formación de complejos; procesos que juegan un papel muy importante en la dinámica de los metales pesados en este sistema.

El cadmio es uno de los metales pesados más señalado como asociado a los problemas de contaminación de los sistemas agua, suelo y aire, debido a que presenta características que provocan efectos adversos en el medio ambiente y en la salud de los seres humanos. Este metal al ser absorbido por el organismo, interfiere en procesos enzimáticos causando patologías tales como trastornos renales, edema pulmonar, daño a huesos e hígado y cáncer de próstata (Santamaría et al., 2001). En particular, el óxido de cadmio está clasificado como una sustancia carcinogénica, mutagénica o tóxica para la reproducción (UE, 2002). En suelos agrícolas las principales fuentes que originan la presencia de cadmio en el suelo son el material parental, las actividades de origen urbano e industrial que representan fuentes difusas de emisión de este metal, difíciles de controlar y en la mayoría de los casos, imposible de localizar y, el uso de fertilizantes fosfatados, debido al contenido de Cd en las rocas fosfóricas empleadas en su elaboración. Este contenido varía entre 8 y 500 mg.kg⁻¹ de roca fosfórica (Laegreid et al, 1999), vinculados al origen geográfico de la misma. A nivel mundial estos contenidos están entre 0,2-100 mg.kg⁻¹ (Mc Laughlin et al., 1997) mientras que en Venezuela, está entre 15 y 32 mg.kg⁻¹ (Casanova, 2005a).

En general el contenido de Cd en la superficie de los suelos contaminados, fluctúa entre 1 a 3 mg.kg⁻¹, se ha establecido que en suelos no contaminados, el

contenido de Cd debe ser menor a 1 mg kg^{-1} (EPA, 1999). En alimentos, la comisión del Codex Alimentarius de la Organización Mundial de la Salud (Codex Alimentarius, 2007) afirma que la cantidad de cadmio no debe exceder de niveles que puedan representar un riesgo para la salud humana, y la ingesta semanal tolerable de $7 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ de peso corporal para adultos, fue establecida provisionalmente para este elemento por el Comité Mixto de Expertos en Aditivos Alimentarios (FAO/OMS, 1999).

Por lo tanto, determinar las formas potencialmente activas del cadmio, tanto en la solución como en las distintas fracciones del suelo, es de importancia relevante dado que estas estarían directamente relacionadas con su solubilidad y movilidad a través del perfil del suelo y su desplazamiento en las cadenas tróficas.

Capitulo I

El Problema

1. El problema

1.1 Planteamiento del problema

Las actividades urbanas e industriales, así como, las actividades agrícolas asociadas a la aplicación excesiva de fertilizantes, especialmente rocas fosfóricas e incorporación de residuos orgánicos; pueden elevar el contenido de cadmio en suelos, y constituirse en una de las causas del deterioro de este recurso.

Si se considera que las limitaciones más relevantes de los suelos venezolanos son su baja fertilidad y acidez; no resulta extraño las aplicaciones frecuentes de fertilizantes fosfatados que podrían incrementar el contenido de cadmio en los mismos. Además, el uso de lodos residuales de origen urbano e industrial como mejoradores de suelos, sin un tratamiento ambientalmente seguro, sería otro de los factores asociados a la presencia de Cd en el suelo.

El propósito de este estudio es describir la dinámica del Cd en dos suelos venezolanos de uso agrícola, aledaños a zonas de crecimiento urbano y de actividad industrial y por lo tanto, sensibles a problemas de contaminación ambiental y de salud pública. Para ello se plantea realizar el fraccionamiento del metal en estos suelos y elaborar un modelo matemático para su análisis. Allí radica la importancia de los resultados de esta investigación, por cuanto generará una herramienta, el o los modelos, que permitirán simular, diferentes escenarios que lleven a inferir acerca de los riesgos actuales y futuros del cadmio presente

en suelos de uso agrícola y que podría eventualmente comprometer el manejo sostenible de los agrosistemas.

1.2 Justificación de la investigación

El propósito fundamental del estudio es generar información sobre el comportamiento del Cd en dos suelos de uso agrícola, con texturas contrastantes, que estén ubicados cerca de fuentes de emisión de metales pesados y que además, requieran de la incorporación de materiales orgánicos (lodos) para mejorar sus propiedades físicas, así como una fertilización continua con fosfatos para satisfacer los requerimientos del cultivo desarrollado en los mismos.

Las actividades antropogénicas constituyen los principales factores responsables del incremento del contenido de Cd presente en los suelos al producir modificaciones en las variables pH y contenido de materia orgánica, que influyen en la dinámica del Cd en los mismos. En Venezuela este aspecto aún no ha sido abordado para las distintas condiciones edafoclimáticas del país por lo que no se han dimensionado sus efectos a largo plazo. Con este trabajo se intenta generar escenarios prospectivos de la dinámica del Cd en el suelo, basados en la utilización de data experimental recolectada de suelos venezolanos de uso agrícola, obtención y manipulación de información multivariante, el uso de métodos de estadística clásica o modelos de inteligencia artificial para el procesamiento de esta información y la generación de modelos predictivos.

La elaboración de modelos de predicción es un proceso constante y aditivo de elaboración de conocimiento, donde se pueden incorporar variables ambientales no consideradas en este estudio y que ayuden a explicar sus efectos sobre el sistema suelo y viceversa. Modelizar los diferentes escenarios, llevar la realidad de lo que ocurre en el suelo a modelos matemáticos para su análisis representa un primer paso para la búsqueda de soluciones a esta problemática. Cabe destacar que no existen soluciones definitivas, ni expertos absolutos del tema, sino investigaciones importantes que se deben abordar desde el rigor del conocimiento en un entorno de discusión permanente y que cuente con el apoyo de un equipo multidisciplinario.

Un argumento adicional a favor de esta investigación, es que el trabajo está enmarcado en los principios de desarrollo sostenible, que buscan satisfacer las necesidades del presente sin comprometer las necesidades de las futuras generaciones.

1.3 Objetivo general

El objetivo general de este trabajo es desarrollar un modelo que permita describir la dinámica del cadmio en dos suelos de uso agrícola de Venezuela, mediante el establecimiento de relaciones entre las distintas fracciones del suelo en las que se encuentra el metal y las características físicas y químicas del suelo.

1.4. Objetivos específicos

1. Caracterizar dos suelos venezolanos con base en su importancia desde el punto de vista agrícola, mediante análisis físicos y químicos, para

establecer la línea base del estudio de la dinámica del cadmio en el suelo.

2. Determinar la capacidad de adsorción de cadmio de cada suelo, mediante la elaboración de isothermas de adsorción.
3. Evaluar el efecto del fósforo sobre la adsorción de cadmio en los suelos bajo estudio.
4. Reproducir el estudio de la dinámica del cadmio mediante un ensayo de incubación de los suelos con cadmio, con distintas dosis de fósforo, en presencia y ausencia de cultivo.
5. Describir la dinámica del cadmio en los suelos seleccionados de acuerdo al contenido del metal en las distintas fracciones del suelo.
6. Proponer un modelo matemático que permita simular la dinámica del cadmio, con el objeto de inferir acerca de la disponibilidad y movilidad de este contaminante en los suelos.

Capitulo II

Marco conceptual

2. Marco conceptual

Generalidades

Todos los organismos vivientes mantienen una continua y compleja interacción con el medio en el cual se insertan, bien sea el sistema suelo, agua o aire, donde desarrollan todos sus procesos vitales. Como consecuencia de su evolución y desarrollo, han logrado adaptarse a ese medio y generar mecanismos adecuados de defensa y protección para enfrentar las diversas situaciones a las que el entorno los pueda someter. Sin embargo, debido a los cambios que ha experimentado el medio ambiente, producto de la actividad del hombre, el ecosistema ha comenzado a plantear problemas ante los cuales muchos de estos mecanismos resultan ineficientes.

Esto es, básicamente, el aspecto central de los problemas que plantea la creciente contaminación ambiental, en donde la mano del hombre ha alterado el ciclaje de los elementos en los sistemas agua, suelo y aire.

En todos los procesos que involucran la obtención de una determinada materia prima, su transformación, depósito, transporte y posterior utilización, se producen materiales residuales que llegan al medio ambiente e interaccionan con alguno de sus componentes para alcanzar finalmente, a través de la cadena alimentaria, al hombre.

Los elementos químicos que entran en el medio ambiente pueden ser clasificados como tóxicos y no tóxicos, no obstante, ciertos elementos esenciales absorbidos en exceso por los organismos pueden transformarse en tóxicos o perjudiciales. Por otra parte, es interesante destacar que varios de los elementos reconocidos como tóxicos para casi todos los organismos, en particular los metales pesados, están ubicados, en la tabla periódica, muy cerca de otros que son esenciales, por lo que se inferiría que uno de los principales mecanismos de acción de estos elementos se originaría por competencia con los elementos esenciales, que son químicamente similares.

2.1 Metales pesados

El término metal pesado hace referencia a los metales del sistema periódico cuyo peso atómico es superior a 20 o tienen una densidad mayor de 5 g.cm^{-3} . La Tabla Periódica incluye unos 70 elementos metálicos, y de ellos se consideran como metales pesados aquellos con masa molar superior a la del hierro ($55,85 \text{ g.mol}^{-1}$). Sin embargo, esta definición excluye metales con pesos inferiores al del hierro, que con frecuencia pueden ser contaminantes como el V (50,95), Mn (54,44) y Cr (52,01) por lo que resulta conveniente hablar de contaminación por metales traza, presentes en la corteza terrestre en concentraciones relativamente bajas (Galán y Romero, 2008).

Actualmente no se dispone de una definición oficial aceptada, sin embargo, existen varios criterios que clasifican a los metales en esenciales y no esenciales (Cuadro 2.1).

Cuadro 2.1 Macronutrientes y micronutrientes para el óptimo funcionamiento de los organismos

Metales pesados que son micronutrientes esenciales (unos pocos mg o µg/día)	As, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Se, V, Zn
Otros micronutrientes esenciales	F, I, Si
Macronutrientes (100 mg o más por día)	Ca, Cl, Mg, P, K, Na, S
Metales pesados no esenciales*	Be, Cd, Cr, Hg, (Ni), Pb, Sb, (Sn), Ti

*Los metales en paréntesis pueden ser esenciales

Fuente: Siegel, 2002: Environmental geochemistry potentially toxic metals.

Los metales esenciales son imprescindibles para el desarrollo de las funciones vitales de los organismos como por ejemplo el Fe, Mg, Zn, Co, Cu y Mo, pero en cantidades excesivas son perjudiciales para los seres vivos. Por otra parte, los metales no esenciales comúnmente se asocian a problemas de contaminación ambiental, son altamente tóxicos incluso, en dosis muy pequeñas. Entre ellos se encuentran el Pb, Hg, Cr, Cd y As.

Para evaluar el grado de toxicidad que un metal pesado presenta en el medio ambiente se debe considerar diversos factores, algunos de los más relevantes son la propia naturaleza del metal, las diversas fuentes que los introducen en el medio ambiente y su biodisponibilidad que depende de la forma física y química en que se encuentra en el medio y la capacidad de los organismos para absorberlo o ingerirlo. Estos elementos pueden ser acumulados en el organismo hasta tres, cuatro o cinco órdenes de magnitud mayores que la concentración del medio en donde se encuentran, lo que conlleva a alteraciones fisiológicas que se pueden evidenciar en el crecimiento y reproducción de las plantas e incluso puede conducir a la muerte (Ruiz y Armienta, 2012). Díaz (2001) propone un método gráfico para evaluar la toxicidad de los metales pesados basado en la

procedencia y composición del metal. Este método, (figura 2.1) presenta la intersección de tres elipses; en la elipse 1 figuran los metales procedentes de vertidos exógenos, en la elipse 2 aparecen los metales considerados tóxicos y peligrosos y en la elipse 3 se muestran los metales que se encuentran normalmente en el suelo. Según el análisis gráfico, la triple intersección de las elipses muestra que el Cd, Cr, Cu, As y Pb son los metales más relevantes en contaminación de suelos por su elevada toxicidad y peligrosidad.

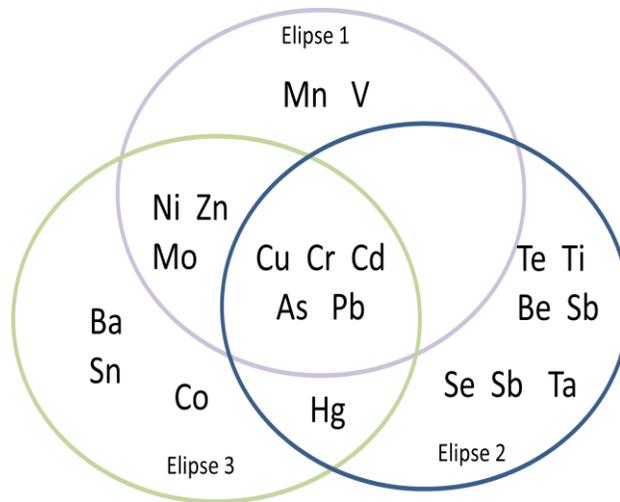


Figura 2.1 Método gráfico para la evaluación de la toxicidad de los metales pesados (Díaz, 2001).

Los metales pesados presentes en el medio ambiente pueden ser de origen geogénico o antropogénico. Se habla de origen geogénico cuando la fuente del metal se atribuye a la meteorización del material parental y a su presencia en los distintos minerales del suelo. Por otra parte, los metales de origen antropogénico son el resultado de las actividades industrial, minera y agrícola realizadas por el hombre.

Estos metales, aun cuando se encuentren presentes en cantidades bajas o no detectables por la mayoría de los instrumentos de rutina, la inexistencia de vías naturales para su asimilación implica su bioacumulación en los seres vivos. Esto se debe a que la acumulación del metal es más rápida que su metabolización o excreción; lo cual genera un problema ecológico importante ya que estos elementos entran en la cadena trófica. En el caso del mercurio se produce un proceso conocido como biomagnificación, el cual hace que en los compartimientos superiores de la cadena, por ejemplo, en los seres humanos, la concentración de este metal pueda llegar a ser tan elevada que empiece a ser tóxica, mientras que en el ambiente más próximo no existe un problema de contaminación por el mismo (Sharma et.al., 2006).

El ciclo de los metales pesados en el suelo se muestra en la figura 2. Las características del suelo como el pH, potencial redox, contenido y tipo de arcillas, materia orgánica, presencia de óxidos de Fe, Mn y Al y los procesos de intercambio iónico, adsorción-desorción, precipitación, disolución y formación de complejos; afectan la biodisponibilidad de los diferentes metales pesados (Basta et al., 2005; Silviera, 2003).

Cuando los metales se encuentran en solución o adsorbidos en los sitios activos de intercambio de los constituyentes inorgánicos y orgánicos del suelo, están realmente disponibles para que las plantas los extraigan (Silviera, 2003).



Figura 2.2 Vías de incorporación y dinámica de los metales pesados en el suelo

2.2 El cadmio en el suelo

En 1817 el químico y farmacéutico alemán Fridrix Stromeyer descubre el elemento número 48 al analizar algunos medicamentos a base de zinc. Es un elemento metálico que fue llamado cadmio por su descubridor, del vocablo griego cadmeia, con que se denominaban a las menas y óxido de zinc. Este elemento pertenece al Grupo IIB de la Tabla Periódica, con peso atómico de 112,411 g.mol⁻¹ y densidad de 8,65 g.cm⁻³ y características muy parecidas a las

del Zn y el Hg. En el Cuadro 2.2 se muestran algunas características y propiedades del cadmio. El cadmio sólido es de color blanco, maleable y está constituido por cristales hexagonales.

Cuadro 2.2 Características físicas y químicas del cadmio

Propiedades y características	Valor
Radio atómico (Å)	1,40
Potencial de ionización (kJ.mol ⁻¹)	868
Densidad (g.cm ⁻³)	8.65
Punto de fusión (K)	594
Punto de ebullición(K)	1038
Electronegatividad	1,69
Afinidad electrónica (kJ.mol ⁻¹)	0

Fuente: ACD/ChemBasic. Version 11.0 for Microsoft Windows

Se conocen siete isótopos naturales (106, 108, 110, 111, 112, 113, 114 y 116) de los cuales el 113 es el más ávido de electrones. La fuente natural de cadmio en el suelo es la meteorización del material parental y de las rocas que contienen el elemento.

En la naturaleza se encuentra asociado con el azufre, como sulfuro de cadmio (CdS) y su contenido varía con la naturaleza del material parental, alto en suelos que provienen de rocas basálticas y bajo en suelos formados por rocas graníticas

(Kabata-Pendias y Pendias, 2001). Aunque se conocen algunos minerales raros del cadmio, son las menas de zinc la fuente industrial de extracción de este metal.

El sulfuro de cadmio, por su color amarillo canario e insolubilidad en agua se emplea como pigmento destinado a la industria textil, papel, caucho y pintura artística. El rojo de cadmio es una mezcla de CdS y CdSe. El litopón es otro pigmento a base de sulfuro de cadmio, sulfuro de zinc y sulfuro de bario, de color crema o marfil. Puesto que en presencia de este elemento la flama se torna azul, se utiliza en la industria pirotécnica. El vidrio color rubí resulta de la combinación del selenio con el sulfuro de cadmio.

Las actividades antropogénicas asociadas a la minería, uso de lodos y fertilizantes fosfatados y riego de cultivos con aguas residuales han sido señaladas como fuentes de ingreso de este metal al suelo (Li et al., 2011; Jakud et al., 2008; McBride, 1995).

La presencia de Cd en el suelo se determina cualitativamente mediante la precipitación como sulfuro y se le separa del Zn, debido a que es insoluble en los hidróxidos de los metales alcalinos (Herrera, 2002). El Cd liberado de los minerales es rápidamente particionado entre la solución del suelo y las fases minerales y orgánicas, y la movilidad del elemento entre estas fases dependerá de las características físicas, químicas y biológicas del suelo. En el suelo, el Cd se encuentra en diferentes formas. Además de la forma Cd^{2+} , también puede formar varios iones complejos (CdCl^+ , CdOH^+ , CdHCO_3^+ , CdCl_3^- , CdCl_4^{2-} y

$\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$) y quelatos orgánicos. Sin embargo algunos autores destacan que el estado de oxidación más importante es el 2+.

La distribución y disponibilidad del cadmio en el suelo está determinada por las características físicas, químicas y biológicas de este sistema, dado que influyen sobre la actividad y concentración de este metal en el suelo. El tipo de arcilla, los óxidos e hidróxidos y el contenido de materia orgánica forman parte de la fase sólida del suelo y proporcionan cargas permanentes y variables responsables de la adsorción de este metal. También el pH y el potencial de oxidación son algunos de los factores que afectan la disponibilidad del cadmio en el suelo. Cuando el pH aumenta, la concentración de cadmio en la solución del suelo disminuye (Kabata-Pendias y Pendias , 2001; McLaughlin et al., 2000; Jinadasa et al., 1997; McBride, 1991).

El contenido promedio de cadmio en la superficie del suelo, a una profundidad de 20 cm, está entre $0,07 \text{ mg.kg}^{-1}$ y $1,1 \text{ mg.kg}^{-1}$. Niveles de cadmio superiores a $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$, reflejan el impacto antropogénico en el contenido del elemento (Puga et al., 2006; Kabata-Pendias y Pendias, 2001). En los cuadros 2.3 y 2.4, se muestran los rangos y contenidos totales promedio de algunos metales traza en la superficie de los suelos, y los niveles señalados en varios países (Kabata-Pendias y Pendias, 2001). Las regulaciones sobre los límites admisibles de cadmio en suelos de distintos países se basan en el contenido total del metal en el suelo. Estos valores son reconocidos como una medida del riesgo potencial que el elemento ejercería en el suelo. Sin embargo, se ha encontrado que en el suelo la actividad de los iones del metal (McBride et al., 1997) es un indicador de

Cuadro 2.3 Rangos y contenidos totales promedio de algunos metales traza en la superficie del suelo (mg.kg⁻¹)

Metal	Podsol		Cambisol		Histosoles	
	Rango	Promedio	Rango	Promedio	Rango	Promedio
As	<0,1-30	4,4	1,3-24	8,4	<0,1 -66,5	9,3
Cd	0,01-2,7	0,37	0,08-1,61	0,45	0,19-2,2	0,78
Cr	1,4-530	47	4-1100	51	1-100	12
Ni	1-110	13	3-110	26	0,2-119	12
Pb	2,3-70	22	1,5-70	28	1,5-176	44
Ti	200-17000	2600	500-24000	3300	80-6700	2300
V	10-260	67	15-330	76	6,3-150	18
Zn	3,5-220	45	9-362	60	5-250	50

Tomado de : Kabata-Pendias y Pendias (2001).

Cuadro 2.4 Niveles máximos de metales traza en la superficie de suelos en varios países. (mg.kg⁻¹)

Elemento	País	Fuente	
		Agricultura	Industrial
As	Japón	400	2470
	Canadá	290*	2000
Cd	Reino Unido	167	336
	Polonia	107	270
Hg	Canadá	11,5*	2
	Alemania	24	
Ni	Reino Unido	850	600
	Canadá		26000
Pb	Alemania	800	3075
	Reino Unido	390	4560

*Después de la aplicación de pesticidas

Tomado de : Kabata-Pendias y Pendias (2001).

la disponibilidad del metal, que refleja la fracción del metal que estaría más disponible para ser absorbida por las plantas, la biota del suelo o perderse por lixiviación a las aguas subterráneas. Por lo tanto, la fracción disponible es un indicador que aporta información de mayor interés con respecto a los riesgos de la presencia de cadmio en el suelo.

Las reacciones más frecuentes del cadmio en el suelo son las siguientes:

- a) Precipitación: $\text{Cd}^{2+}_{(ac)} + \text{CO}_3^{2-}_{(ac)} \rightleftharpoons \text{CdCO}_{3(s)}$
- b) Disolución: $\text{CdCO}_{3(s)} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+}_{(ac)} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_{2(g)}$
- c) Acomplejamiento: $\text{Cd}^{2+}_{(ac)} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CdSO}_4$
- d) Óxido reducción: $\text{CdS} + 2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$

La absorción de cadmio por un cultivo no solo depende de la actividad del ion metálico en la solución del suelo, sino también de las relaciones que existan entre los iones en la solución y los iones en la fase sólida.

Por otra parte, se ha señalado que la transferencia de un elemento entre el suelo y la planta no siempre pasa por la fase de solución (Kabata-Pendías y Pendías, 2001), dado que el metal podría estar disponible para la planta desde la fase sólida del suelo, mediante el proceso de difusión.

Se ha constatado la influencia de las propiedades del suelo en la retención de metales pesados, así como el efecto sinérgico que ejerce la presencia de algunos metales sobre la movilidad de los mismos en el suelo.

Por ejemplo se ha encontrado que la presencia del zinc favorece la movilidad y disponibilidad de cadmio en el suelo (Estevez et al., 2000).

2.3 Factores del suelo que afectan la disponibilidad del cadmio

A continuación se describen algunos de los factores que influyen en los diferentes mecanismos de transporte del cadmio en el suelo.

2.3.1 Acidez del suelo

El pH es uno de los factores que determina la mayor o menor facilidad con que los metales son transportados a través del perfil del suelo, por su influencia en la especie química del metal predominante en el suelo.

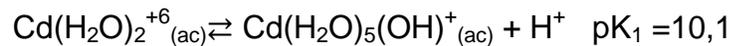
Por lo general, las condiciones ácidas favorecen el mantenimiento de las formas solubles del Cd y suponen un elevado potencial de lixiviación de metales, que se acentúa en aquellas zonas en donde predominan suelos de texturas gruesas y minerales primarios como la caolinita, con escasa capacidad de adsorción.

La acidez del suelo tiene dos efectos sobre la disponibilidad del cadmio en el suelo, uno es el cambio en la especie del metal que predomina bajo estas condiciones de pH y el otro, está relacionado con la competencia de los iones hidronio por los sitios activos del suelo.

En algunas investigaciones se ha observado que a valores bajos de pH la capacidad de adsorción del metal decae debido a que la concentración de iones hidronio (H_3O^+) aumenta y compite con los iones metálicos por los sitios activos del suelo (Navarro et al., 2006; Martínez et al., 2006). De esta manera el protón

reduciría la disponibilidad de sitios de enlace del suelo con el metal, jugando un papel de protección o inhibición dependiendo de si el metal es nutriente o es tóxico. Además, se incrementa la fracción de Cd soluble (Cd^{2+}) por disolución de los carbonatos y sulfatos, que aumentan su solubilidad a valores de pH bajos.

También, bajo estas condiciones de pH, el metal tiende a formar complejos con los ligandos orgánicos e inorgánicos del suelo que tienden a disociarse, favoreciendo la formación de acu complejos de Cd (Campbell y Tessier, 1987). En solución, el Cd^{2+} , al igual que el Zn^{2+} , se hidrata para formar un ion hidratado que al disociarse libera un protón, comportándose como un ácido de Lewis (Mc Laughlin et al., 1997).



El valor de pK_1 indica que en aquellas soluciones del suelo con pH entre 4 y 8, la concentración del complejo $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^+{}_{(\text{ac})}$ es de 100 a un millón de veces menor que la del ion libre, el cual puede formar iones complejos al asociarse a otros ligandos como por ejemplo el amonio del fosfato diamónico presente en los gránulos de los fertilizantes fosfatados.

Por otra parte, al aumentar el pH del suelo disminuye la carga positiva en la superficie de adsorción lo que ocasiona una disminución de la repulsión electrostática entre el ion metálico y la superficie del suelo, favoreciendo la adsorción. Bajo estas condiciones se producen compuestos de cadmio en forma de precipitados insolubles y altamente estables.

La precipitación del Cd como hidróxido, ocurre a pH entre 8 y 11. También, bajo estas condiciones la concentración de iones oxhidrilo aumenta, y con ello la posibilidad de formación de hidroxicomplejos de cadmio. Este metal se caracteriza por la formación de complejos de coordinación con ligandos que poseen pares de electrones libres, en la búsqueda de estabilizar sus orbitales d, parcialmente llenos.

En presencia de carbonatos, se forman precipitados de carbonato de cadmio, de menor solubilidad. En el cuadro 2.5 se muestran los valores de solubilidad del hidróxido y del carbonato de cadmio. Otros iones como el cloruro, sulfato, bicarbonato y los ácidos orgánicos también forman complejos con el Cd.

Cuadro 2.5 Solubilidad de algunos compuestos del cadmio

Precipitado	Condiciones		Solubilidad (mg.L ⁻¹)
	pH	Concentración (mol.L ⁻¹)	
Cd(OH) ₂	8	4.10 ⁻³	1,000
Cd(OH) ₂	11	4.10 ⁻⁹	0,050
CdCO ₃	-	0,01	0,001

En la figura 2.3 se muestra la distribución de las especies acuosas del Cd en función del pH del suelo. En suelos con pH menor a 6, todo el Cd disuelto está

bajo la forma de la especie Cd^{2+} , mientras que en suelos con pH básico el Cd disponible está bajo la forma de la especie CdCO_3 .

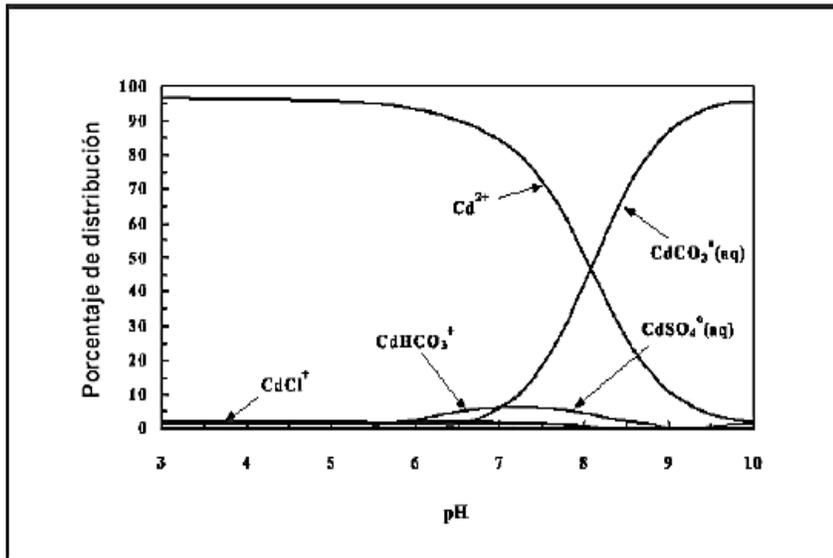


Figura 2.3 Distribución de las especies acuosas de Cd según el pH del suelo. EPA-U.S., 1999^a.

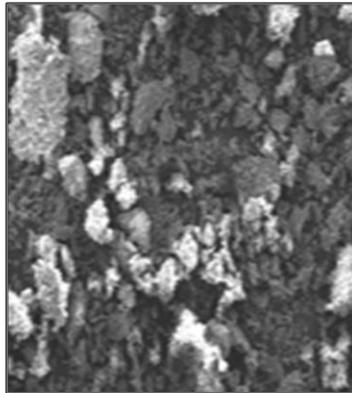
2.3.2 Textura

Las proporciones de arena, limo y arcilla en el suelo, determinan la textura del suelo y de ella dependen algunas características de los suelos. La superficie de las partículas del suelo aumenta con la disminución del tamaño de las mismas, por lo que las arcillas (Figura 2.4), conjuntamente con la materia orgánica, aumentan la capacidad de los suelos para retener cationes en los sitios de cambios. La vermiculita y la esmectita presentan la mayor superficie entre 600-800 m^2 por gramo. La illita presenta superficies entre 50-100 m^2 por gramo (Fassbender, 1975). En suelos arenosos destaca la presencia de poros grandes

(macroporos) y son suelos generalmente permeables al agua, aire y raíces, sin embargo, tienen ciertas limitaciones. Entre ellas están la baja capacidad de retención de nutrientes y agua aprovechable para las plantas, por lo que deben recibir aplicaciones frecuentes de agua y nutrientes para ser altamente productivos. En estos suelos la retención de metales pesados es baja.

Los suelos con un alto contenido de arcilla, materiales con un área superficial elevada, tienen una mayor capacidad de retención de agua y nutrientes en forma disponible para los cultivos. En estos suelos, la retención de metales pesados es mayor que en los suelos de textura arenosa.

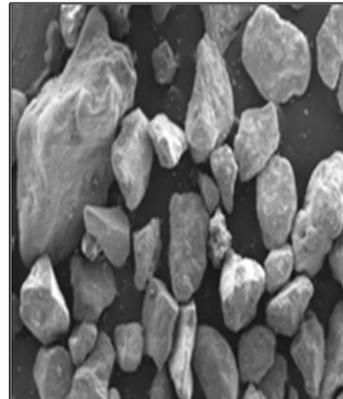
Suelo Arcilloso



Poros más pequeños

Mayor espacio poroso

Suelo Arenoso



Poros más grandes

Menor espacio poroso

Figura 2.4 Espacio poroso en suelos arcillosos y arenosos

2.3.3 Capacidad de intercambio catiónico

El proceso de intercambio catiónico es reversible, en el cual las partículas sólidas del suelo adsorben iones de la fase acuosa y simultáneamente liberan cantidades equivalentes de otros cationes y establecen un equilibrio entre ambas fases. En este proceso intervienen básicamente: la materia orgánica, los oxihidróxidos y los minerales arcillosos que funcionan como cambiadores y los cationes disueltos en la solución del suelo que funcionan como componentes cambiables.

Los cationes intercambiables en el suelo son principalmente Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} e H^+ . La suma de los cationes Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ se denomina bases cambiables. El Fe^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} y H^+ se agrupan como los cationes responsables de la acidez cambiabile. La suma de las bases y acidez cambiables constituye la capacidad de intercambio catiónico (Casanova, 2005^a).

Los iones presentes en la solución del suelo a través de sus cargas eléctricas atraen las moléculas polares del agua, y se cubren de una determinada cantidad de agua de hidratación. Los cationes divalentes pueden ser retenidos con mayor fuerza por los sitios de intercambio del suelo que los cationes monovalentes, debido a que estos últimos poseen un mayor grado de hidratación.

La cantidad de cationes intercambiables en un suelo dependerá del tipo y cantidad del mineral presente en el mismo, de la superficie específica, de las cargas del complejo coloidal y de las características de los iones presentes en la solución del suelo.

En el complejo coloidal del suelo existen cargas permanentes y cargas variables. Las primeras son cargas negativas que se originan por sustitución isomórfica de Al y Si en los tetraedros u octaedros de los minerales arcillosos, cuanto mayor sea el grado de sustitución isomórfica mayor será la carga permanente y la capacidad de cambio del catión y la fracción mineral.

La carga variable, por el contrario, se refiere a cargas dependientes del pH, originadas por el carácter anfótero de algunos grupos funcionales localizados en la superficie de la materia orgánica o en los óxidos y minerales arcillosos, que presentan por encima de su punto isoeléctrico, cargas negativas y por debajo, cargas positivas, lo cual les confiere la capacidad de adsorber cationes y aniones, respectivamente (Casanova, 2005^a).

Tipos y propiedades de los cambiadores

a. Cargas electronegativas de los minerales arcillosos.

En los minerales arcillosos predomina la carga permanente como fuente de carga electronegativa para la adsorción de cationes. Las arcillas del tipo 1:1 como la caolinita y similares no muestran sustitución isomórfica, por lo que su capacidad de intercambio es baja. Las arcillas del tipo 2:1 y 2:2 presentan mayor sustitución isomórfica y mayor capacidad de intercambio catiónico.

b. Cargas electrostáticas de los óxidos e hidróxidos de Si, Fe y Al

La participación de estos cambiadores es limitada. Sólo a valores de pH altos, por encima de su punto isoeléctrico, presentan cargas negativas, de

intercambio catiónico. Mientras que a valores de pH inferiores a su punto isoeléctrico presentan cargas positivas que dan lugar a la adsorción de aniones.

c. Cargas electrostáticas de la materia orgánica

La materia orgánica del suelo tiene una marcada influencia sobre la capacidad de intercambio catiónico, ya que contribuye a incrementar las cargas negativas en el complejo de cambio. La capacidad de intercambio de la materia orgánica se debe a los grupos funcionales carboxílicos (-COOH), fenólicos (-OH), alcohólicos (-OH) y metoxílicos (-OCH₃) presentes en los ácidos húmicos y fúlvicos; y su magnitud dependerá de la cantidad y grado de acidez de estos grupos.

La materia orgánica presenta un área superficial específica entre 560-800 m² por gramo (Fassbender, 1975) lo que le confiere una alta reactividad. En este sentido, una de las reacciones del cadmio en el suelo es la formación de estructuras químicas cíclicas (quelatos) con la materia orgánica. En estas estructuras, el Cd metálico como catión coordinador satisface las cargas negativas de ligandos orgánicos de las sustancias húmicas, a través de enlaces covalentes e iónico simultáneamente.

Por lo tanto, la fuerte tendencia de la materia orgánica a formar complejos organometálicos y su elevada superficie específica le confieren a este componente del suelo un papel muy importante en los procesos de adsorción, solubilidad y disponibilidad del cadmio en el suelo.

2.3.4 Macronutrientos

La adición de nitrógeno y fósforo a los suelos en distintas cantidades y formas químicas, afecta la absorción de cadmio por las plantas debido a que se producen cambios en el pH y en la capacidad de intercambio catiónico de los suelos (Li et al., 2011). Los cambios de pH producto de la aplicación de los fertilizantes y la consecuente modificación en la fracción Cd-disponible, dependerá en parte de la dosis y la frecuencia de aplicación del fertilizante.

En lo que se refiere a la aplicación de fertilizantes fosfatados, la materia prima es la roca fosfórica, constituida principalmente por apatita, que además de fósforo contiene cadmio, en cantidades variables. La adsorción de fósforo en suelos en donde predominan cargas positivas en el complejo de cambio, aumenta la carga negativa del suelo y promueve la adsorción de cationes metálicos (Guilherme y Anderson, 1998), mientras que en suelos con predominio de cargas negativas, el efecto sobre la adsorción de cationes es menor (Lima et al., 2000).

Krishnamurti et al. (1999) señalan que la adsorción de Cd en suelos con pH de 6,1 y 7,8 y contenidos de materia orgánica (3,9% y 3%) medio y bajo respectivamente; disminuyó al incrementar las dosis de fósforo añadido bajo la forma de fosfato diamónico $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Esta disminución la atribuyeron a la formación de iones complejos de cadmio con el fósforo, tales como el $\text{CdH}_2\text{PO}_4^+$.

En el cuadro 2.6 se muestran las concentraciones de Cd y porcentaje de fósforo (P) en algunas rocas fosfóricas del mundo (McLaughlin et al., 1997). En el país existen yacimientos de rocas fosfóricas en las regiones de Navay, Monte Fresco

y Lobatera en el Edo. Táchira, Riecito y Lizardo en el edo. Falcón. Las características químicas de estas rocas se muestran en el cuadro 2.7 (Casanova, 2005^a). El contenido de Cd más elevado corresponde a las rocas fosfóricas del yacimiento de Navay, actualmente en explotación para la aplicación directa al suelo. Desafortunadamente en el país aún no están vigentes normas que regulen el contenido de Cd en los fertilizantes y la calidad de los suelos, en lo que se refiere a niveles límites permitidos de metales pesados.

Para evaluar la contaminación de los suelos se utilizan con frecuencia criterios internacionales como los empleados por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA, 1999). Con respecto a cifras del contenido de Cd en el suelo, producto de la aplicación de fertilizantes en Venezuela, no se tiene información.

Se han realizado estudios del contenido de Cd disponible en suelos bajo cultivo de cacao, en los Estados Aragua y Miranda, y se ha indicado que el Cd disponible en el suelo oscila entre 0,25 y 1,25 mg de Cd.kg⁻¹ respectivamente (Izquierdo y Ramírez, 2000). También se determinó el contenido de Cd en las almendras de cacao, el cual varió entre 0,5 mg de Cd.kg⁻¹ hasta más de 10 mg de Cd.kg⁻¹ en los cultivos del estado Miranda (Izquierdo y Ramírez, 2000), mientras que en los cultivos de Aragua, el contenido de Cd estuvo dentro de los niveles establecidos (Adams, 1996). Es importante señalar que el cacao es un cultivo artesanal y en esta práctica no se emplean fertilizantes, motivo por el cual los investigadores atribuyen la presencia de cadmio en el suelo y en las almendras a la génesis de esos suelos.

Cuadro 2.6 Concentraciones de cadmio y fósforo en algunas rocas fosfóricas del mundo

Roca Fosfórica	Cd (mg kg ⁻¹)	P (%)
USSR	0.2	17,2
Sudafrica (Phalaborwa)	4	17,2
Chatham Risephosphorite	2	8,9
China (Yunan)	5	14,4
Jordan	6	14,8
Australia (Duchess)	7	13,9
México	8	14,0
Egipto (Quseir)	8	12,7
Makatea	10	13,0
Perú (Sechura)	11	13,1
Israel (Arad)	12	14,1
Tunisia (Gafsa)	38	13,4
Israel (Zin)	32	14,0
Marruecos	38	15,7
Christmas Island	43	15,3
Carolina del Norte	47	15,1
Banaba (Ocean Island)	99	17,6
Nauru	100	15,6

Fuente: McLaughlin et al. (1997).

Cuadro 2.7 Características químicas de las rocas fosfóricas en Venezuela

Nutrimiento	Monte Fresco	Navay	Navay Mejorado	Riecito	Lizardo Ca	Lizardo Al
P ₂ O ₅ %	19-33	18-22	35	25-30	20	14
CaO %	40	23-32	48	38	25	6
SiO ₂ %	20	23-47	6	22	36	46
F %	2,7	1.8	3	2	0.4	0.17
Cd mg.kg ⁻¹	15	32	-	17	-	-
U mg.kg ⁻¹	50-100	-	-	-	-	-

Fuente: Casanova E. (2005)

En general, se asocia la acumulación de cadmio en suelos y plantas a la aplicación de fertilizantes fosfatados (Herrera, 2002; Kabata-Pendías y Pendías, 2001). En estos estudios, la textura y el pH del suelo son algunos de los factores que incidieron en la disponibilidad de este metal en el mismo. Los autores mencionados también sugieren que la disponibilidad de los metales traza para las plantas estaría relacionada con la concentración y forma química bajo la cual se encuentra el metal en el suelo, temperatura del suelo, contenido de materia orgánica, interacciones con otros elementos, requerimientos del cultivo, además de otros factores como el contenido de materia orgánica en el suelo.

En el país, al igual que en los países desarrollados, la existencia de suelos con baja fertilidad y problemas de acidez conducen a las aplicaciones reiteradas de fertilizantes fosfatados en la búsqueda de altos rendimientos de producción en los cultivos, lo que podría elevar el contenido de cadmio en estos suelos. El estudio de la dinámica del cadmio en el suelo y la determinación de la cantidad del metal absorbida por los cultivos permitiría hacer recomendaciones de manejo del suelo que lleven a la obtención de productos de consumo con un contenido reducido de cadmio. Esto minimizaría riesgos de salud asociados con la producción de cultivos en suelos moderadamente contaminados.

2.3.5 Micronutrientos.

Se han realizado investigaciones que muestran la competencia entre micronutrientos como el Cu, Zn con el Cd por los sitios de adsorción del suelo. En este sentido, y como se indicó previamente, la presencia de Zn en el suelo

controla la biodisponibilidad de Cd para las plantas. Tiller (1989) refiere estudios que demuestran que la aplicación de pequeñas cantidades de zinc ($<10\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$) tiende a disminuir el contenido de Cd en algunos cultivos.

Para esta situación el autor ha sugerido dos explicaciones posibles: en primer lugar, la deficiencia de zinc genera una situación de estrés en la planta, que daría lugar a una reducción de la membrana de las raíces facilitando la absorción del Cd. En segundo lugar, la deficiencia de zinc induce la liberación de agentes quelantes hacia la rizosfera, con el objeto de atrapar iones zinc, lo que indirectamente aumenta la disponibilidad del Cd.

2.3.6. Presencia de la planta

Las especies de plantas difieren en su captación y tolerancia al cadmio, debido a las diferencias en los mecanismos de absorción y a las relaciones que se establecen en el sistema suelo-planta-clima. Según Guo y Marschner (1996), la translocación de Cd de las raíces a los retoños varía considerablemente entre las diferentes especies de plantas y entre variedades de la misma especie. No todos los órganos de la planta tienen la misma tendencia a la acumulación de Cd; normalmente la raíz es el órgano prioritario de entrada y de acumulación. En un estudio realizado por Lorenz et al. (1996), en suelos europeos contaminados con metales pesados y cultivados con rábanos, se obtuvo que las concentraciones de Cd, Zn y otros elementos en el suelo generalmente, disminuían durante el crecimiento del cultivo, probablemente porque los mismos eran absorbidos por la planta o redistribuidos en los sitios de intercambio del suelo. A juicio de los

autores, la proporción de Cd era más alta en la solución cercana a la rizósfera, y lo atribuyeron a un incremento en la cantidad de materia orgánica disuelta durante el crecimiento de la planta, capaz de formar quelatos solubles con el cadmio y pueden ser absorbidos por estos cultivos. En el cuadro 2.8 se muestra la relación entre el contenido de Cd en plantas alimenticias como función del contenido de Cd en el suelo a pH 6.0. Las diferentes especies de plantas exhiben un comportamiento distinto en suelos con altos contenidos de cadmio. La translocación del metal en la planta origina una concentración más alta del metal en las hojas que los frutos y tubérculos (Kloke, 1979).

Cuadro 2.8 Cadmio en plantas alimenticias en función del contenido de cadmio en el suelo (mg.kg^{-1}) pH=6,0

Planta	Cd en el suelo		
	7,3	54	209
Papa			
Hojas	16,2	45,4	20,8
Tubérculo	0,8	1,6	1,8
Tomate			
Hojas	11,5	52,4	172,3
Frutos	1,6	2,3	5,6
Repollo			
Hojas			
Externas	1,6	11,1	67
Internas	0,7	4,6	27,7
Lechuga			
Hojas			
Externas	27,4	71,4	262,5
Internas	4,2	14,3	34

Fuente: Kloke (1979)

Barcelo y Poschenreider (1992) señalan la presencia de un mecanismo de transporte de los metales a través del xilema que los transloca hasta las hojas y órganos reproductivos, además señalan como principales mecanismos de tolerancia a los metales, la exclusión selectiva del metal en el proceso de absorción, la excreción de compuestos por la raíz, la disponibilidad del metal, la retención en la raíz e inmovilización del metal en la pared celular y vacuolas. En un trabajo realizado por Ortiz et al., 2009 se encontró la existencia de una correlación positiva entre la concentración de Cd en tejidos de plantas silvestres de quelite (*Amaranthus hibrydus*) en simbiosis con micorrizas y la edad de la planta, lo que indicaría el efecto de este tipo de asociaciones.

Niveles excesivos de metales en forma biodisponible pueden alterar el desarrollo de las plantas y causar cambios en su metabolismo. Las plantas tolerantes tienen la habilidad de desarrollarse en suelos contaminados con metales y constituyen un riesgo potencial de transferencia del metal a la cadena alimentaria, porque acumulan metales sin mostrar síntomas visuales de fitotoxicidad.

2.4 Mecanismos de transporte de contaminantes en el suelo

Los procesos involucrados en la migración y transporte de contaminantes en el suelo están relacionados con el movimiento del agua mediante los procesos de advección, difusión, y dispersión así como también, por la transferencia de masa que ocurre en la interfase agua-suelo, mediante los procesos de adsorción, intercambio iónico y precipitación del contaminante. El predominio de uno de estos mecanismos dependerá de las características del sistema suelo y del

contaminante, por lo que las expresiones de velocidad para las reacciones químicas que ocurren en este sistema, han de tener en cuenta estos procesos, que tienden a ofrecer resistencia a la reacción.

El proceso de adsorción en superficies porosas tiene lugar a través de los siguientes pasos (Cortes, 2007; Bedient et al., 1994):

- Advección, consiste en el transporte del soluto o adsorbato en el líquido a la velocidad promedio con que pasa a través de un medio poroso.
- Difusión del adsorbato desde la solución del suelo hasta la superficie externa del mismo (difusión de película).
- Difusión del adsorbato dentro de los poros del adsorbente (difusión de poro).
- En su desplazamiento en el interior del poro, el adsorbato se fija en algunos de los sitios activos de la superficie de las paredes del poro (difusión superficial).
- Por último, ocurre la adsorción del soluto en la superficie interna del adsorbente.

Para el estudio de cinética de adsorción de un metal en el suelo se considera que los dos primeros pasos son rápidos; por lo que existen tres resistencias en el transporte de materia; la difusión de película, la difusión superficial y la etapa de difusión en los poros.

El transporte de materia desde el líquido hacia la superficie externa del sólido está limitado por el flujo del adsorbato hasta la superficie, y se rige por el

coeficiente de transporte de materia k_f , mientras que el transporte de materia desde la superficie del sólido hasta el interior de las partículas del adsorbente se rige por el coeficiente de difusión intraparticular, D_s .

Este último proceso, ocurre por el gradiente de concentración del metal en el suelo. El transporte por difusión puede ocurrir en ausencia de velocidad. El transporte de masa para este proceso puede ser descrito por la primera Ley de Fick de difusión (Ecuación 1). Para el flujo de masa en la dirección de la difusión se tiene:

$$F_x = -D_s \frac{dC}{dx} \quad (\text{Ecuación 1})$$

En donde F_x es el flujo o transporte de masa a través de una sección transversal (Figura 2.5) por unidad de tiempo, D_s representa el coeficiente de difusión y $\frac{dC}{dx}$ el gradiente de concentración. (Bedient et al., 1994).

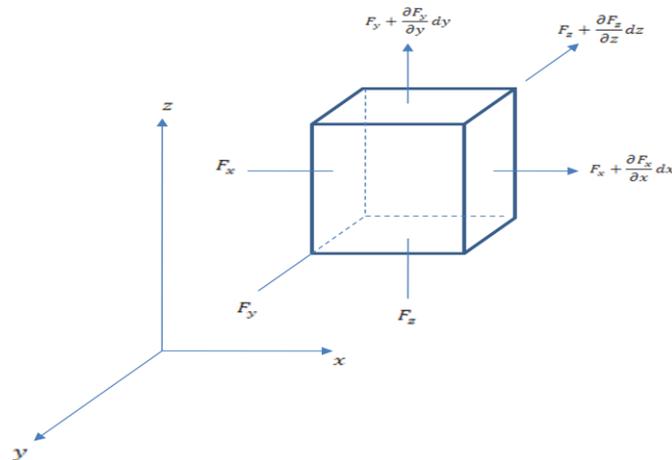


Figura 2.5 Flujo de masas en un elemento de volumen.

El proceso de difusión es sólo un factor en el caso de velocidades muy bajas del contaminante, como en el caso de suelos con un elevado contenido de limo y de arcilla, o en el caso de transporte de masa que involucran largos períodos de tiempo. Los valores típicos de D_s en suelos son relativamente constantes, y están en un rango entre 1×10^{-9} hasta $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (Bedient et al., 1994). Para una difusión unidimensional en un adsorbente poroso, el proceso de velocidad se determina mediante la evaluación del parámetro de difusión. La energía libre que controla la distribución del soluto entre el suelo y el agua del suelo debe ser favorable, y esto se logra solo si hay una atracción entre el soluto y el suelo o una repulsión entre el soluto y el agua del suelo. Para ello, la velocidad del movimiento del soluto desde el exterior hasta el interior de las partículas del suelo puede ser afectada por varias fuerzas moleculares, de las cuales el gradiente de concentración $\frac{dC}{dx}$ es uno de ellos.

Cuando la difusión está acompañada por un fenómeno de superficie como la adsorción, la evaluación de las difusividades se obtiene mediante una modificación de la Ley de Fick, que incluye un término para el proceso de adsorción si hay una relación lineal entre la concentración de soluto adsorbido y el soluto libre a difundir. Si no es lineal, se emplean los métodos numéricos para la obtención del coeficiente de difusión, D_s (Weber, 1972).

El proceso de adsorción puede ser físico o químico. La adsorción física se produce principalmente por fuerzas de interacción tipo Van der Waals entre el adsorbato y los átomos que componen la superficie del adsorbente. El ión es

adsorbido por el sólido dependiendo de la carga relativa entre ambos. Este proceso puede ser lento o rápido, y depende de las propiedades del adsorbente, del adsorbato y de la temperatura.

Por otro lado, en la adsorción química o quimiadsorción las partículas se unen en la superficie formando un enlace químico y tienden a buscar posiciones que maximicen sus números de coordinación con el adsorbente (Atkins, 1991). Este proceso depende de la temperatura, la naturaleza química del sólido y la concentración de la especie química a adsorber. Estas dos formas de adsorción no necesariamente se dan de forma independiente; así, en los sistemas naturales es frecuente que ambos se den en la misma superficie sólida. En este caso se utiliza el concepto de partición que se refiere a la distribución del contaminante entre la solución y la fase sólida del suelo en términos de la afinidad respectiva (Bedient et al., 1994).

Los procesos de adsorción y desorción están relacionados con el intercambio iónico, dado que la velocidad de intercambio depende de las velocidades asociadas al:

- ✓ Transporte de iones intercambiables desde la solución hasta la superficie externa del adsorbente.
- ✓ Transporte de iones a través de la película formada en la superficie de las partículas del adsorbente.
- ✓ Transporte de iones intercambiables hacia los sitios activos de intercambio.
- ✓ Proceso de intercambio iónico.

- ✓ Transporte en el poro de los iones intercambiados hacia fuera de los sitios activos de intercambio.
- ✓ Transporte a través de la película superficial de las partículas del adsorbente.
- ✓ Transporte de los iones desde la superficie externa del adsorbente hacia la solución del suelo.

La velocidad de la reacción de intercambio iónico rara vez depende del proceso de intercambio iónico. Generalmente, las velocidades de reacción en adsorbentes porosos y resinas son controladas por procesos de transporte de masa por difusión y la expresión matemática del mecanismo de difusión de película constituye la representación más próxima al proceso de intercambio real ya que considera el contacto entre el ion y la superficie del adsorbente (Cortés, 2007).

Como la velocidad de una reacción química varía entre una reacción y otra, y además, depende de la temperatura, frecuentemente se encuentra que una de las dos etapas, difusión o difusión acompañada por un proceso de adsorción, ofrezca la mayor resistencia al transporte de materia. Por lo tanto, se dice que la etapa más lenta es la determinante de la velocidad y se considera como la única que influye sobre la misma (Ho et al., 2002).

2.4.1. Modelo de difusión de película

El modelo de difusión de película expresa la disminución de la concentración de un ion cambiante C con respecto al tiempo t . Se describe mediante la Ecuación 2:

$$d\bar{q}/dt = k_f \frac{a_0}{V} (C - C_i) \quad (\text{Ecuación 2})$$

donde:

\bar{q} : concentración promedio del soluto en el sólido, (mg.m⁻³)

k_f : coeficiente de transferencia de masa en la película (m.s⁻¹)

a^0 : área externa de las partículas del adsorbente o suelo (m²)

v : volumen de la solución en el reactor (m³)

C : concentración del soluto en la solución del suelo (mg.L⁻¹)

C_i : concentración de la solución en el equilibrio(mg.m⁻³)

t : tiempo (s)

Debido a la dificultad de determinar la relación a^0/v , que representa el área superficial de la partícula adsorbente por unidad de volumen de la partícula adsorbente, se reemplaza esta expresión por el término S_0 (Cooney, 1999):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_f S_0 (C - C_i) \quad (\text{Ecuación 3})$$

La ecuación 3 se conoce como ecuación de velocidad de fuerza de inducción lineal (FIL) y expresa la diferencia de las concentraciones del adsorbato entre la solución del suelo y la superficie externa del suelo. El parámetro S_0 se representa, algunas veces, como la cantidad equivalente a la expresión señalada en la ecuación 4.

$$S_0 = \frac{a}{(1-\varepsilon_p)} \quad (\text{Ecuación 4})$$

donde:

a : área superficial interfacial por unidad de volumen del suelo

ε_p : porosidad del suelo

El coeficiente de transferencia de masa en la película se relaciona con la difusividad del soluto en el líquido, D_i y con el espesor de la capa límite, δ

(Ecuación 5). En la práctica, se utilizan valores promedio, conocidos como coeficientes de película promedio (Slejko, 1985).

$$k_f = \frac{D_i}{\delta} \quad (\text{Ecuación 5})$$

2.4.2 Modelo de difusión intraparticular

El modelo de difusión intraparticular es una combinación de los procesos de difusión en los poros y la difusión superficial. El modelo para la difusión en los poros considera que el soluto se difunde dentro del espacio poroso y se adsorbe, en forma inmóvil, en los sitios vacantes de la pared del poro.

Se asume que la estructura del adsorbente es homogénea y los factores de tortuosidad y constricción son constantes e independientes de la posición radial.

Además, la ecuación de difusión no contiene un término para el flujo del metal en el líquido intersticial de los poros, por lo que se consideran soluciones diluidas.

Para una geometría esférica de las partículas del adsorbente se tiene la siguiente ecuación 6, (Slejko, 1985).

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + \rho_s \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\varepsilon_p}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_p \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) = D_p \varepsilon_p \left(\frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) \dots \dots (\text{Ecuación 6})$$

donde:

ε_p : espacio poroso

C_p : concentración del soluto en los vacíos de poro

ρ_s : densidad de la partícula

q : concentración del soluto en la fase sólida

t : tiempo
 D_p : difusividad del ion a través del poro
r : radio de la partícula del adsorbente

Para esta ecuación, las condiciones iniciales y frontera son:

$$-D_p \frac{\partial C_p}{\partial r} \Big|_{r=a_p} = k_f (C - C_p|_{r=a_p})$$

$$\frac{\partial C_p}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (\text{para todo } t)$$

$$C_p = 0 \quad \text{y} \quad q = 0 \quad \text{at} = 0$$

En el caso del modelo de adsorción de superficie, se considera que el adsorbato puede migrar a través de la superficie hacia otros sitios de adsorción vacantes. Este tipo de adsorción ocurre cuando las fuerzas de atracción de superficie no son lo suficientemente fuertes para prevenir la movilidad del adsorbato en la superficie. Existe la posibilidad de que el modelo de adsorción de superficie sea significativo en adsorbentes con un área superficial elevada. La ecuación de continuidad en la fase sólida para una geometría esférica viene dada por la Ecuación 7 (Slejko, 1985).

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + \rho_s \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\rho_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_s(q) \frac{\partial q}{\partial r} \right) = \rho_s \left[D_s(q) \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} + \left(\frac{\partial q}{\partial r} \right)^2 \frac{dD_s(q)}{dq} \right) \right] \quad (\text{Ecuación 7})$$

donde:

$D_s(q)$: coeficiente de difusión de superficie.

C_p : concentración del soluto en la fase líquida.

La transferencia de masa intraparticular puede ser descrita por un modelo que combine los mecanismos de difusión en poro y superficie. Sin embargo, algunas investigaciones han mostrado que cuando predomina el flujo de superficie, el flujo de poro puede ser despreciado (Slejko, 1985).

Con base a esto, se asume que la difusión de superficie es el principal mecanismo de transporte intraparticular, con un coeficiente de difusión de superficie independiente de la concentración.

La ecuación de continuidad en la fase sólida está descrita por la Ecuación 8, conocida como Modelo de Difusión Sólida Homogénea (MDSH). :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (\text{Ecuación 8})$$

El valor del coeficiente de difusión de superficie D_s , se obtiene a partir de la representación gráfica de datos experimentales de concentración del adsorbato en el adsorbente en función del tiempo, y mediante ajustes estadísticos.

El coeficiente de difusión de superficie, D_s , se determina mediante la representación gráfica de $\frac{\bar{q}}{q_\infty}$ vs $t^{1/2}$ (Cooney, 1999). La concentración promedio del adsorbato en el adsorbente en un tiempo dado \bar{q} , relacionada con la concentración promedio del adsorbato en el adsorbente en un tiempo infinito q_∞ viene dada por la ecuación de Crank, Ecuación 9, (Cooney, 1999).

$$\frac{\bar{q}}{q_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D_s n^2 \pi^2 t}{R^2}\right) \quad (\text{Ecuación 9})$$

Para $\frac{\bar{q}}{q_{\infty}} < 0,3$, que se refiere a tiempos cortos, la expresión se describe mediante la Ecuación 10.

$$\frac{\bar{q}}{q_{\infty}} = 6 \left(\frac{D_s t}{R^2} \right)^{1/2} [\pi^{1/2} + L] \quad (\text{Ecuación 10})$$

Esta representación deberá generar una línea recta de pendiente $6 \left(\frac{D_s}{\pi R^2} \right)^{1/2}$.

Los valores de \bar{q} se obtienen a partir de la concentración del adsorbato en el suelo en función de tiempo de contacto adsorbato-adsorbente, mediante un balance de masas representado por la ecuación (Ecuación 11):

$$V(C_0 - C) = W\bar{q} \quad (\text{Ecuación 11})$$

donde:

C_0 : concentración inicial en la fase líquida

C : concentración en la fase líquida en un tiempo posterior t.

V: volumen del líquido

W: masa del adsorbente sólido

El valor de q_{∞} se obtiene una vez que el sistema adsorbato-adsorbente alcanza el equilibrio, mediante la medición de la concentración final del soluto en la fase líquida (Cooney, 1999).

2.4.3 Modelo intraparticular en intercambiadores iónicos

En materiales porosos la velocidad de adsorción está controlada en su mayor parte por el transporte de masa en el espacio poroso del material (modelo de difusión de poro), más que por la cinética de intercambio iónico (modelo de adsorción de superficie).

En estos casos, el parámetro más importante para describir el proceso es el coeficiente de difusión de partícula. Este coeficiente se puede determinar mediante la consideración de los modelos de intercambio isotópico y no isotópico (Cortés, 2007).

Intercambio isotópico

La expresión básica, en coordenadas esféricas viene dada por la Ecuación 12 (Helfferich, 1995) y se asume que el coeficiente isotópico de difusión de superficie, \bar{D} es constante.

$$\frac{\partial \bar{C}_A}{\partial t} = \bar{D} \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) \quad (\text{Ecuación 12})$$

Las condiciones iniciales vienen dadas por:

$$\bar{C}_A(r) = 0 \quad \text{para } r > r_0 \quad \text{y} \quad t=0$$

$$\bar{C}_A(r) = \bar{C} = \text{constante} \quad \text{para } 0 < r < r_0 \quad \text{y} \quad t=0$$

donde:

\bar{C}_A : concentración en la fase sólida del ion A^+ , ($\text{milimol}_c \cdot \text{cm}^{-3}$).

\bar{D} : coeficiente isotópico de difusión de superficie, ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

t: tiempo, (s).

r: distancia desde el centro de la partícula, (cm).

\bar{C} : concentración inicial en la fase sólida del ion A^+ , ($\text{milimol}_c \cdot \text{cm}^{-3}$).

r_0 : radio de la partícula, (cm).

Para realizar la conversión de iones B^+ a iones A^+ se utiliza la capacidad de intercambio catiónico efectiva (CICE) del material en su forma homoiónica, esta

capacidad corresponde a la concentración inicial de iones intercambiables en la fase sólida \bar{C} .

Por lo tanto, por diferencia de los iones B^+ intercambiados en el material (obtenidos a nivel experimental) con la CICE, se obtendrá la concentración de iones A^+ en la fase sólida en el tiempo t (Inglezakis y Grigoropoulou, 2003).

Para ello, se consideran dos condiciones frontera:

1. Volumen de la solución infinito: se supone que la concentración de A en la solución es despreciable en todo el proceso. Esto es verdadero si una solución de concentración constante se hace pasar a través de una capa delgada de partículas o si el volumen de la solución es tan grande que la relación entre los iones intercambiables en la fase sólida y los iones en la fase líquida (w) es mucho menor que la unidad (Cortés, 2007).

Bajo estas consideraciones, la solución de la ecuación anterior queda representada por la Ecuación 13.

$$U(t) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 \pi^2 T) \quad (\text{Ecuación 13})$$

En donde $U(t)$ es la conversión fraccional del equilibrio en el intercambiador iónico en un tiempo t , definido por la Ecuación 14:

$$U(t) = (\bar{Q}_A^0 - \bar{Q}_A^t) / (\bar{Q}_A^0 - \bar{Q}_A^\infty) \quad (\text{Ecuación 14})$$

donde:

\bar{Q}_A^t : cantidad de A en el intercambiador para un tiempo t , ($\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$).

\overline{Q}_A^∞ : cantidad de A en el intercambiador en el equilibrio, (mmol.cm⁻³).

$T = \frac{\overline{D}t}{r_0^2}$, adimensional.

r_0 : radio de la partícula, (cm)

La relación entre los iones intercambiables en la fase sólida y los iones intercambiables en la fase líquida (w) viene expresada por la Ecuación 15

$$w = \frac{\overline{c}\overline{V}}{cV} \quad (\text{Ecuación 15})$$

donde:

V : volúmen de la solución, (cm³).

\overline{V} : volúmen del intercambiador iónico,(cm³).

C : concentración inicial de B en el líquido, (milimol_c.cm⁻³).

\overline{C} : concentración inicial de cationes cambiables, (milimol_c.cm⁻³).

No obstante, es posible usar la aproximación de Vermeulen, que ajusta todo el intervalo de $U(t)$ y da un error máximo de 5% para $U(t)>0,1$ comparada con la solución analítica. Esta aproximación está representada por la Ecuación 16 (Helfferich, 1995).

$$U(t) = [1 - \exp(-\pi^2 T)]^{0,5} \quad (\text{Ecuación 16})$$

2. Volumen finito de la solución: en este caso se considera que el coeficiente de difusión permanece constante y se asume que la concentración de A cambia a través del proceso. Esta situación está representada por la Ecuación 17.

$$U(t) = 1 - \frac{2}{3w} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-s_n^2 T)}{1+s_n^2/9w(w+1)} \dots\dots (\text{Ecuación 17})$$

donde:

S_n : raíz cuadrada de la Ecuación 18

$$S_n \cot S_n = 1 + S_n^2 / 3w \dots\dots (Ecuación 18)$$

La serie funcional representada por la ecuación 18, converge muy lentamente en el rango $t < 0,1$, más allá del tiempo de intercambio.

En este caso se puede emplear la ecuación de Paterson, representada por la Ecuación 19 (Helfferich, 1995).

$$U(t) = \frac{w+1}{w} \{1 - F_1[F_2(1 + F_3) - F_4(1 + F_5)]\} \quad (Ecuación 19)$$

donde:

$$F_1 = 1/(\alpha - b)$$

$$F_2 = \alpha \exp(\alpha^2 T)$$

$$F_3 = \operatorname{erf}(\alpha T^{1/2})$$

$$F_4 = b \exp(bT)$$

$$F_5 = \operatorname{erf}(b T^{1/2})$$

erf : función de error.

α y b : raíces de la Ec.: $t^2 + 3wt - 3w = 0$ ($|\alpha| > |b|$)

La comparación entre las soluciones exacta y la aproximada muestran que es posible usar la ecuación de Paterson para todo el intervalo $U(t)$ con un error máximo de un 2% (Inglezakis y Grigoropoulou, 2003).

2.4.4 Modelos empíricos de cinética de reacción

En la actualidad se emplean diversos modelos matemáticos empíricos en la obtención de los parámetros cinéticos para el estudio de la cinética de reacción de la adsorción de un adsorbato sobre una superficie adsorbente. Uno de ellos es el modelo de Lagergren, basado en una ecuación de pseudo primer orden de una reacción superficial representada por la Ecuación 20 (Mathialagan y Viraraghavan, 2003):

$$q_{(t)} = q_e(1 - e^{(-K_L t)}) \quad (\text{Ecuación 20})$$

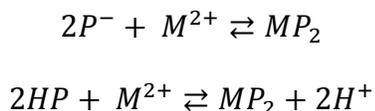
donde:

K_L : constante de velocidad de adsorción de Lagergren, (h^{-1}).

q_e : concentración del ion adsorbido en el equilibrio, (mg.g^{-1}).

q_t : concentración del ion adsorbido a un tiempo t , (mg.g^{-1}).

Por otra parte, Ho et al. (2000) utilizaron un modelo basado en una ecuación de pseudo segundo orden para describir la cinética de remoción de metales pesados en un adsorbente en particular. Para derivar la ecuación de este modelo se consideraron las siguientes reacciones (Ho y McKay, 2002):



Allí, M es un ion metálico, mientras que P y HP son sitios polares del adsorbente, de donde se obtiene el modelo matemático de pseudo segundo orden representado por la Ecuación 21. Este modelo se basa en la capacidad de

adsorción en el equilibrio y asume que la capacidad de adsorción es proporcional al número de sitios activos en el adsorbente.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Ecuación 21})$$

donde:

k_2 : constante de velocidad de adsorción de segundo orden, ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$).

q_e : concentración del ion adsorbido en el equilibrio, ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

q_t : concentración del ion adsorbido en un tiempo t (h), ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

Esta ecuación ha sido modificada por los mismos autores, mediante la incorporación de un nuevo parámetro, t_0 . La ecuación de pseudo segundo orden modificada viene expresada por la Ecuación 22.

$$\frac{t+t_0}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t+t_0}{q_e} \quad (\text{Ecuación 22})$$

La incorporación de este parámetro es justificada por los autores porque se requiere de cierto tiempo para humedecer el adsorbente antes del inicio de la adsorción uniforme a través de la interfase sólido-solución, debido a la resistencia a la quimisorción de iones metálicos por la película de la capa límite. Después de los primeros minutos del proceso de adsorción esta resistencia se hace despreciable (Ho et al., 2000).

Otra ecuación empleada en la descripción de la cinética de adsorción es la ecuación de Elovich, desarrollada para procesos de sorción heterogénea de gases en sólidos. Recientemente se ha empleado esta ecuación en procesos de

adsorción de metales en suelo (Vistoso et al., 2012; Krishnamurti et al., 1999). La ecuación de Elovich viene representada por la Ecuación 23.

$$q_{(t)} = \alpha e^{-\beta q} \quad (\text{Ecuación 23})$$

donde:

α : velocidad inicial de adsorción, (mg.g⁻¹.h⁻¹).

β : constante de adsorción, (g.mg⁻¹).

t : tiempo, (h).

q_(t) : concentración del ion adsorbido, (mg.g⁻¹).

Para $\alpha\beta t \gg 1$ y al aplicar las condiciones frontera q=0 a t=0 y q=q a t=t, la ecuación de Elovich se simplifica a la Ecuación 24 (Cheung et al., 2001):

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{Ecuación 24})$$

Otros modelos empíricos:

✓ *Modelo de Freundlich modificado* (Schnabel y Potter, 1991)

$$q_{(t)} = kC_0 t^{1/m} \quad (\text{Ecuación 25})$$

donde:

q_(t) : concentración de soluto en el adsorbente, (mg.g⁻¹).

C₀: concentración inicial de soluto en la solución, (mg.L⁻¹).

k, m: constantes.

A partir de la linealización de la expresión, las constantes (1/m) y k se determinan a partir de la pendiente y la ordenada respectivamente. El valor (1/m) es independiente de la concentración y de la temperatura; mientras que el valor de k depende de la concentración de la solución (Kuo y Lotse, 1974).

✓ *Modelo de difusión parabólico* (Schnabel y Potter, 1991)

Este modelo está representado en las Ecuación 26 y 27.

$$q_{(t)} = q_{\infty} \left[\frac{4}{\pi^2} \left(\frac{Dt}{r^2} \right)^{1/2} - \frac{Dt}{r^2} \right] \quad (\text{Ecuación 26})$$

$$q_{(t)} = K_1 t^{1/2} + K_2 t \quad (\text{Ecuación 27})$$

donde:

$$K_1 = q_{\infty} \left[\frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{D}{r^2} \right)^{1/2} \right] \quad (\text{Ecuación 28})$$

$$K_2 = q_{\infty} \frac{D}{r^2} \quad (\text{Ecuación 29})$$

donde:

q : concentración de soluto en el adsorbente, (mg.g⁻¹).

q_{∞} : capacidad de retención, (mg.g⁻¹).

D : coeficiente de difusión, (m².s⁻¹).

r : radio de partícula, (m).

✓ *Modelo de potencia fraccionaria o modelo de Freundlich modificado*

La expresión que describe este modelo está señalada en la Ecuación 30

$$q = K C_0 t^{1/m} \quad (\text{Ecuación 30})$$

donde:

q : concentración de soluto en el adsorbente, (mg.g⁻¹).

C_0 : concentración inicial de soluto en la solución, (mg.L⁻¹).

k y m : constantes

Los parámetros cinéticos k y m se determinan a partir de la pendiente y ordenada respectivamente, de la recta que se obtiene de la linealización de la ecuación. El valor de la constante k depende de la concentración de la solución, mientras que el valor de m es independiente de la concentración y de la temperatura.

2.5 Mecanismos que describen el proceso de adsorción de cadmio en los suelos

Con la finalidad de identificar el mecanismo que controla el proceso de adsorción es necesario conducir experimentos en donde se determinen variables del sistema adsorbente-adsorbato requeridas por las distintas ecuaciones matemáticas para analizar y ajustar la data con mayor precisión a los mecanismos descritos por un modelo cinético o por un modelo de difusión.

Los coeficientes de correlación entre los datos experimentales y los ajustados a los distintos modelos serán los parámetros a considerar para seleccionar el modelo que mejor explica la adsorción del metal.

2.5.1 Diferencia entre el modelo de reacción cinética y el modelo de difusión

La distinción entre estos dos procesos es difícil de discernir. Sin embargo, Ho y McKay (2002), establecieron que, si el equilibrio en un proceso de adsorción se alcanza en tres (03) horas, el modelo cinético es el que controla la adsorción del metal en el suelo, mientras que si el equilibrio se alcanza a las veinticuatro (24) horas, el modelo de difusión es el que controla el proceso de adsorción. Entre tres (03) y veinticuatro (24) horas, ambos modelos pueden estar controlando el proceso de adsorción.

Una aproximación cuantitativa más apropiada para distinguir entre un modelo cinético y uno de difusión como etapa que controla el proceso de adsorción es mediante la representación gráfica de la ecuación de difusión intraparticular (Weber y Morris, 1963), en donde se obtiene la cantidad del metal adsorbido en función de la raíz cuadrada del tiempo de contacto entre el adsorbato y el adsorbente.

Este gráfico genera una línea recta de pendiente K_d que representa un parámetro de difusión. Si la línea recta pasa a través del origen, el proceso de difusión intraparticular controla el proceso.

Para superficies adsorbentes con distintos tamaños de poros (micro, meso y macro poros), la difusión de película externa y la cinética de reacción son responsables del proceso de adsorción.

2.5.2 Diferencia entre el modelo de reacción cinética y el modelo de transporte de masa combinado

Para distinguir entre estos dos modelos es necesario realizar un ajuste de los datos bien por regresión lineal o regresión no lineal, junto con el uso de un análisis estadístico que reporte los coeficientes de correlación entre los datos experimentales y los datos ajustados a los distintos modelos cinéticos.

Estos permitirán seleccionar el modelo que mejor explique el proceso de adsorción del metal en el suelo. Las ecuaciones que describen el modelo de reacción cinética están descritas por las ecuaciones desde la 20 hasta la 30.

2.5.3 Modelo de difusión de película externa

Cuando en la gráfica descrita en el apartado 2.5.1, la línea recta no pasa por el origen, es un indicador de que el proceso de transferencia de masa de película externa controla ligeramente el proceso de adsorción.

En un estudio realizado por McKay y Allen (1980) se encontró evidencia de la resistencia que ofrece esta película en la primera fase del proceso de adsorción, dado que el gradiente de concentraciones entre el adsorbente y el adsorbato disminuye rápidamente

La difusión de a través de la película externa puede ser descrita por una ecuación de pseudo primer orden, que contempla las reacciones en la interfase solución-partículas de la superficie del suelo (Cortés, 2007).

Los parámetros de transferencia de masa de película pueden ser determinados a partir de la Ecuación 20. Para ajustar los datos experimentales a la ecuación de pseudo primer orden es necesario conocer la capacidad de adsorción máxima en el equilibrio de cada suelo. Este valor se determina a partir de las isothermas de adsorción de cadmio en cada caso particular.

2.6 Proceso de adsorción

El proceso de adsorción implica la transferencia de una sustancia de una fase a la acumulación o concentración en la superficie de otra. Por lo tanto, da como resultado la remoción de un soluto de una solución y su concentración en la superficie de un sólido. En este proceso, la cantidad de soluto remanente en la

solución se encuentra en equilibrio dinámico con la cantidad que se concentra en dicha superficie y existe una distribución definida del soluto entre las fases sólida y líquida.

2.6.1 Isotermas de Adsorción

La adsorción se suele estimar a partir del agotamiento de la sustancia adsorbida, comparando su concentración inicial en solución cuando está en contacto con una cantidad conocida de superficie adsorbente y su concentración en solución cuando se alcanza el equilibrio en la misma sustancia adsorbente (Porta, 2008).

Dada la complejidad de la dinámica de un soluto en el suelo, el mecanismo de adsorción a menudo se analiza a partir de la interacción de los componentes individuales de interés como son las distintas formas del soluto presentes en la solución del suelo (adsorbato) y los constituyentes de la fase sólida del suelo (adsorbente) que representan la superficie activa, mientras se mantiene constante la cantidad de sustancia adsorbente y las condiciones ambientales bajo las que ocurre el proceso de adsorción. Los experimentos en columnas de suelos, la determinación de equilibrios en sistemas por carga, acompañados de la elaboración de modelos de adsorción constituyen los métodos más extendidos para describir la adsorción de contaminantes en los suelos a escala de laboratorio.

En los experimentos en columnas, el suelo no contaminado es empacado en una columna y se introduce agua. La concentración en el efluente es medida en

determinados lapsos de tiempo. Los datos se representan mediante la relación entre la concentración del efluente y el afluente (C/C_0) y el tiempo.

En los experimentos por carga se establecen mezclas de suelo no contaminado con agua contaminada o suelos contaminados con distintas dosis del metal con agua. El agua y el suelo son mezclados en una relación constante y se agitan durante un tiempo hasta que el sistema alcance el estado de equilibrio. Seguidamente el agua es analizada para determinar la concentración del metal. La disminución de la concentración del metal en la solución es atribuida a la adsorción del metal por el suelo.

Este proceso se describe mediante una gráfica donde se plotea la cantidad del soluto adsorbido por unidad de masa de suelo versus la concentración del soluto remanente en la solución del suelo. A esta representación se le conoce como isothermas de adsorción.

Suelen presentarse diferentes tipos de isothermas de adsorción. La isoterma de Langmuir propone que la adsorción en la monocapa y define un límite finito de adsorción. Está basada en que el sólido posee un número finito de sitios de adsorción. Cuando todos los sitios de adsorción son ocupados la superficie no estará en capacidad de adsorber soluto de la solución. Esta isoterma se describe mediante la ecuación 31.

$$q_e = \frac{q_0 a_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (\text{Ecuación 31})$$

Donde q_e es la masa del soluto adsorbido por unidad de masa de suelo seco (mg.kg^{-1}), C_e es la concentración del soluto en la solución del suelo y en equilibrio con soluto adsorbido al suelo (mg.L^{-1}), q_0 es la concentración de soluto adsorbido por unidad de masa de suelo para la capacidad de la monocapa, y a_L es una constante relacionada con el calor de adsorción. Esta ecuación también se puede expresar de la siguiente manera (Ecuación 32):

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (\text{Ecuación 32})$$

Donde K_L es la constante de Langmuir, constante empírica que expresa la intensidad de la adsorción.

Las consideraciones básicas del modelo de Langmuir son:

- ✓ Las moléculas son adsorbidas en sitios definidos de la superficie del material adsorbente.
- ✓ Cada sitio del material adsorbente sólo puede acomodar una sola molécula (monocapa).
- ✓ El área de cada sitio es constante y se determina por la geometría de la superficie.
- ✓ En todos los sitios, la energía de adsorción es la misma.
- ✓ Las moléculas adsorbidas no pueden interactuar con moléculas vecinas o migrar a través de la superficie.

La isoterma de Freundlich se cumple para un amplio rango de concentraciones, si bien no prevé un máximo de adsorción. La expresión matemática de la isoterma de Freundlich viene dada por la ecuación 33.

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (\text{Ecuación 33})$$

donde q_e es la concentración de soluto adsorbido por unidad de masa de suelo, K_F es la constante de adsorción de Freundlich, n_F es el exponente de Freundlich, C_e es la concentración del soluto en la solución (mg.L^{-1}).

La isoterma de Reidlich-Peterson (Ecuación 34) combina elementos de las isotermas de Langmuir y Freundlich; por lo que el proceso de adsorción es híbrido y no sigue el comportamiento ideal de monocapa (Wang et al., 2008; Ho y McKay, 2002).

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \quad (\text{Ecuación 34})$$

donde:

K_R y a_R son constantes de Reidlich-Peterson, con unidades (L.g^{-1}) y ($\text{L}^\beta \cdot \text{mg}^{-\beta}$) respectivamente y β es exponente de Reidlich-Peterson (adimensional).

Otras isotermas empleadas en el estudio de los procesos de adsorción son la isoterma de Sips:

$$q_e = \frac{q_m (a_s C_e)^{n_s}}{1 + (a_s C_e)^{n_s}} \quad (\text{Ecuación 35})$$

Y la isoterma de Langmuir- Freundlich

$$q_e = \frac{K_{LF} (C_e)^{n_{LF}}}{1 + (a_{LF} C_e)^{n_{LF}}} \quad (\text{Ecuación 36})$$

donde K_{LF} , n_{LF} y a_{LF} son constantes empíricas.

Con estos modelos es posible determinar la presencia de diferentes lugares de adsorción, las máximas capacidades de retención y constantes asociadas a las energías involucradas en la retención.

2.7 Adsorción superficial del cadmio

El proceso de adsorción de Cd por los suelos depende de la naturaleza y carga de la superficie de las partículas que lo constituyen, conocida como fenómeno de superficie.

Los elementos químicos en el suelo, el almacenamiento y la liberación de nutrientes y elementos tóxicos, la capacidad de amortiguación de los cambios de pH y concentración, los procesos de floculación-dispersión, la estructura del suelo, entre otros, son algunos de los factores que intervienen en este proceso, el cual puede ser explicado por medio de tres mecanismos (Sposito y Shindler, 1986), que dependen de la afinidad que exista entre el adsorbato y la superficie adsorbente: acomplejamiento de esfera interna, acomplejamiento de esfera externa y atracción electrostática de un ion fuertemente solvatado.

En la formación de complejos de esfera interna no existen moléculas de agua interpuestas entre el ion adsorbido y la superficie adsorbente, por lo que los iones quedan retenidos fuertemente, y se hace más difícil su desplazamiento. En los complejos de esfera externa existen una o dos moléculas de agua interpuestas entre el ion adsorbido y la superficie adsorbente. En estos complejos, los iones son fijados de manera reversible y representan los iones intercambiables de los suelos.

En la atracción electrostática de iones fuertemente solvatados, estos neutralizan cargas de superficie de forma deslocalizada, y constituyen un enjambre de iones difusos en la doble capa (Porta, 2008). En el caso específico del cadmio, el mecanismo que predomina es el primero, debido a la presencia de sitios de adsorción de elevada energía y de preferencia por el elemento.

Miranda et al. (2002) señalaron que suelos en donde predominan arcillas del tipo esmectitas, con una monocapa de agua, presentan afinidad por el Cd^{2+} . Las isotermas de adsorción de cadmio de estos suelos, en presencia de ligandos orgánicos, muestran menores niveles de retención del elemento que para el mismo suelo en ausencia de ligandos orgánicos, lo que indica que el metal tiende a permanecer preferentemente en solución en lugar de ser adsorbido.

En las zonas próximas al sistema radical de algunos cultivos pueden existir altas concentraciones de ligandos orgánicos, provenientes de los exudados radicales o de la actividad microbiana, que podrían resultar de importancia en la formación de organocomplejos. No obstante, Holmgren et al. (1993), han señalado que el ion libre y los complejos inorgánicos son las especies predominantes en la solución de los suelos agrícolas con altos contenidos de materia orgánica o que han sido tratados con lodos.

Algunos estudios señalan que conforme el pH del suelo aumenta, la adsorción de cadmio se incrementa rápidamente (Miranda et al., 2002; Garcia-Miragaya y Page 1978); en suelos con presencia de arcilla del tipo esmectita y presencia de aluminio. En las interacciones Al^{3+} -arcilla y Cd^{2+} -arcilla, el incremento del pH, al

mismo tiempo que provoca la formación y la precipitación de $\text{Al}(\text{OH})_3$, permite liberar sitios de adsorción que serían ocupados por iones como el Cd^{2+} . En esas arcillas la región interlaminar es muy “abierta” debido a la expansión de la arcilla y prácticamente inexistente en suelos húmedos. Pero, bajo un régimen seco la arcilla se contrae y esta región colapsa, y al aumentar el pH de 6 a 9, la baja actividad química del ion Al^{3+} disminuye drásticamente, dejando que los sitios de adsorción sean ocupados por los cationes divalentes y monovalentes del sistema.

La presencia de grupos hidroxilos en los óxidos de hierro hace que el pH sea una variable a tomar en cuenta, estos grupos exhiben cargas negativas dependientes del pH del suelo, aumentando o disminuyendo los sitios de adsorción de Cd (Miranda et al., 2002).

Con un aumento del pH existe una menor competencia del Cd^{2+} con los H^+ por los grupos funcionales, cada vez más ionizados del ligando, incrementándose la estabilidad del complejo metal-ligando. Esto se debe también a un cambio en la estructura del ligando que muestra un aumento en el número de grupos de coordinación simples, cambiando de di, tri y tetradentados a tetra, penta y hexadentados.

Los ligandos se encuentran protonados, lo que significa que, aunque la competencia favorece en principio al protón, la constante de estabilidad de estos ligandos es mayor, permitiendo el desplazamiento de los iones H^+ por los iones Cd^{2+} (Miranda, 2002).

Asimismo, se produce competencia por los sitios de adsorción con otros iones como el calcio divalente, que retarda la inmovilización del metal pesado (Alloway, 1990; Christensen, 1984).

2.8 Extracción secuencial de metales pesados

La concentración total de metales traza en el suelo es un indicador del nivel de contaminación del mismo, más no provee información acerca de la movilidad o disponibilidad del metal.

La distribución de los metales pesados entre las distintas fracciones del suelo es importante para evaluar el potencial del mismo para suministrar aquellos que sean micronutrientes en las cantidades suficientes para el desarrollo de los cultivos o de retener los metales pesados en cantidades tóxicas.

En la actualidad existe una amplia variedad de protocolos de extracción química secuencial que se aplican para lograr la especiación de los metales pesados en el suelo y entender los procesos que influyen en su disponibilidad (Förstner, 1993; Shuman, 1991; Tessier et al., 1979).

En un procedimiento de extracción secuencial la muestra de suelo es tratada en forma progresiva con una variedad de soluciones extractantes que disuelven una forma específica del metal en el suelo. Estas soluciones son seleccionadas de forma tal que realicen un ataque selectivo de un compartimiento específico del suelo, con un mínimo de disolución de las otras fases del mismo. Sin embargo, en la práctica, es inevitable la extracción mínima del metal de cualquiera de las

otras fases o la baja eficiencia de extracción, debido a las condiciones bajo las cuales se ejecutan los métodos o a la selectividad del solvente (Tessier et al., 1979).

Son muchos los investigadores que han propuesto técnicas para la extracción secuencial de metales pesados en el suelo (Krishnamurti y Naidu (2008); Rauret et al. (2000^a); Förstner, (1993)). Sin embargo, estas propuestas son esencialmente modificaciones de los protocolos introducidos Tessier et al. (1979), quienes describen las especies químicas del metal en el suelo en forma secuencial como: la fracción intercambiable, unida a los carbonatos, unida a los óxidos de Fe y Mn, unida a la materia orgánica y la fracción residual.

A pesar de los inconvenientes metodológicos, este tipo de procedimiento constituye la mejor aproximación para dilucidar los mecanismos de transformación de los metales pesados en el suelo y describir su asociación con las distintas fracciones del mismo.

Un objetivo general de todos los estudios que involucran extracción química secuencial es la determinación exacta de la partición de los elementos de interés ambiental entre las diferentes fases discretas de una muestra.

El fraccionamiento se realiza generalmente a través de una secuencia de técnicas de extracción química selectiva, que incluyen la eliminación sucesiva de estas fases y del metal asociado a la misma. Las principales fracciones del suelo en la que puede encontrarse las distintas formas químicas del metal pesado se pueden resumir como:

- fracción soluble del suelo: el metal se encuentra en forma iónica, molecular o formando quelatos.
- fracción intercambiable: los iones se encuentran en los sitios de intercambio de las fracciones orgánicas e inorgánicas del suelo. Es conocida como la más móvil, en donde el metal está biodisponible. Esta fracción es comúnmente extraída con una solución diluida de sales de magnesio o calcio (Shuman, 1991)
- fracción ligada a los carbonatos del suelo: forma compuestos poco solubles. Se usa una solución 0,1 M de acetato de sodio (CH_3COONa) a pH 5,0 como método establecido para la disolución de los carbonatos del suelo. Sin embargo, el efecto de este reactivo no está limitado a la disolución de los carbonatos, ya que cantidades considerables de metales traza adsorbidos en el suelo pueden ser solubilizados a pH 5,0 (Ainsworth et al., 1994). La formación de complejos del metal con el acetato juega un papel importante en esta etapa (Tessier et al., 1979).
- fracción ligada a los óxidos de Fe y Mn: es la fracción reducible, en donde el metal se une, inicialmente, en forma intercambiable con los oxihidróxidos de Fe, Mn y Al, hasta formar especies menos móviles y adsorbidas en esta fracción. El solvente extractor comúnmente usado para disolver los óxidos reducibles es clorhidrato de hidroxilamina.
- fracción ligada a la materia orgánica, o fracción oxidable, comúnmente se emplea H_2O_2 acidificado con HNO_3 para la oxidación de la materia orgánica.
- fracción residual: el metal se encuentra ocluido en los silicatos de las redes cristalinas de los minerales secundarios del suelo.

Extracción secuencial y biodisponibilidad de metales traza

La movilidad y biodisponibilidad de los elementos traza se producen principalmente a través de la solución del suelo. Sin embargo, la absorción por la planta de un elemento no sólo depende de su actividad en la solución, sino también de la relación que existe entre los iones en la solución y los iones en fase sólida.

Tal como se indicó previamente la transferencia de un elemento del suelo y de la planta no tiene por qué pasar por la fase de solución. Los oligoelementos pueden ser biodisponibles directamente de la fase sólida, posiblemente a través del proceso de difusión. La actividad de estos metales traza en la fase sólida del suelo se desconoce.

Numerosos estudios han tratado de relacionar los resultados de la biodisponibilidad con el fraccionamiento de metales en el suelo para identificar la fracción específica que participa activamente en la liberación del metal traza denominado biodisponible (Krishnamurti y Naidu, 2008).

Krishnamurti y Naidu (2008), en trabajos conducidos para entender la importancia de las fracciones del suelo en la biodisponibilidad de Cu, Zn y Cd, encontraron que la fitodisponibilidad de los mismos en varios suelos estudiados era debida principalmente a las fracciones en fase sólida. Sin embargo, se necesita más

investigación para entender los mecanismos implicados en la movilidad y la biodisponibilidad y desarrollar modelos de predicción racional.

2.9 Modelaje de sistemas ambientales y análisis estadísticos de datos

Para el uso de procedimientos de modelaje en una investigación científica es necesario precisar con exactitud los objetivos del trabajo y delimitar la naturaleza del modelo a plantear. Las relaciones entre las variables pueden ser determinísticas o estocásticas. En el primer caso, es conocido por el investigador la relación entre una variable respuesta y las variables independientes que la afectan. Son relaciones matemáticas.

El caso de las estocásticas, se refiere a situaciones en las cuales algunas variables independientes o explicativas no pueden ser controladas por el investigador, son variables aleatorias o estocásticas, variables que pueden tomar cualquier conjunto de valores, positivos o negativos, con una probabilidad dada (distribución de probabilidad), por lo que se emplean modelos predictivos, que permiten obtener nuevas perspectivas acerca del problema estudiado.

Investigar el efecto simultáneo de varios factores con base en las técnicas del análisis de la varianza requiere suponer que los datos se han colectado en arreglos balanceados y se aplicaron efectivamente los procedimientos de aleatorización adecuados.

Sin embargo, en la realidad, el experimento genera un conjunto de datos que por lo general, no se han observado bajo condiciones estrictamente controladas, y

los que salvo en ciertas ocasiones, no contienen una réplica real que permita una estimación apropiada del error experimental (Canavos, 1992).

Bajo estas condiciones, los métodos más apropiados son el de mínimos cuadrados y el análisis de regresión, más no el análisis de varianza.

2.9.1 Análisis de Regresión

Permite examinar las asociaciones cuantitativas entre un número de variables. El propósito es extraer de grandes cantidades de datos las características principales de una relación que no es evidente. De manera específica, se examinan las técnicas que permiten ajustar una ecuación de algún tipo al conjunto de datos dado, con el propósito de obtener una ecuación empírica, de predicción razonablemente precisa y que proporcione un modelo teórico que no está disponible.

Se supondrá la existencia de un conjunto de n mediciones $y_1, y_2, y_3, \dots, y_n$ de una variable respuesta Y , las cuales se han observado bajo un conjunto de condiciones experimentales $(x_1, x_2, x_3, \dots, x_k)$, que representan los k valores de las k variables de predicción.

El interés consiste en determinar una función matemática, que describa apropiadamente, el comportamiento de la variable respuesta, dados los valores de las variables predictivas, y de esta manera, proporcionar una adecuada capacidad de predicción para la respuesta en el interior de una región especificada de las variables de predicción.

Es importante destacar que el análisis de regresión sólo descubre una asociación entre la variable respuesta y las variables de predicción, en lugar de detectar una relación causa-efecto. La causalidad implica que un cambio en las variables de predicción (x) causará uno correspondiente en la variable respuesta.

2.9.1.1 Significado de la regresión y suposiciones básicas

Las técnicas de regresión lineal proporcionan medios legítimos a través de los cuales pueden establecerse asociaciones entre las variables de interés en las cuales la relación usual no es causal. La palabra “regresión” se usó por primera vez por Francis Galton (1822-1911) en sus estudios biológicos sobre la herencia. En dichos estudios observó que las características promedio de la siguiente generación de un grupo en particular tendían a moverse en la dirección de las características promedio de la población general, más que hacia las de la generación previa de ese grupo. Esta tendencia fue referida como una regresión hacia la media de la población.

La regresión tiene dos significados, uno surge de la distribución conjunta de probabilidad de dos variables aleatorias y el otro, es empírico y surge de la necesidad de ajustar alguna función a un conjunto de datos. Bajo estas situaciones, la variable respuesta es una variable aleatoria cuyos valores se observan mediante la selección de los valores de las variables de predicción en un intervalo de interés. Por lo tanto, las variables de predicción no se consideran como variables, sino que éstas son un conjunto de valores fijos que representan los puntos de observación para la variable respuesta. Si la representación gráfica

de la variable respuesta contra la variable de predicción revela una tendencia lineal, deberá suponerse un modelo de regresión lineal, si no, deberá suponerse un modelo de mayor grado para ajustarse a los datos.

Una vez seleccionado el modelo, el próximo paso es obtener estimaciones de los parámetros que intervienen en el mismo. Una técnica es el empleo del método de mínimos cuadrados. Este método encuentra las estimaciones para los parámetros en la ecuación seleccionada mediante la minimización de la suma de los cuadrados de las diferencias entre los valores observados de la variable respuesta y de aquellos proporcionados por la ecuación de predicción. Un modelo es lineal, si el modelo seleccionado es lineal en los parámetros, es decir que ningún parámetro en el modelo aparece como un exponente o es multiplicado por o dividido entre cualquier otro parámetro (Canavos, 1992).

La regresión no lineal es un método para encontrar un modelo no lineal que ajuste la relación entre la variable dependiente y un conjunto de variables independientes. Esta regresión estima modelos con relaciones arbitrarias entre las variables independientes y dependiente. Esto se lleva a cabo, utilizando métodos numéricos, entre los cuales se encuentran el de programación cuadrática secuencial y el método de Levenberg-Marquardt. Este último contempla los beneficios del método de Descenso Rápido y el método de Newton, aproximación inicial precisa y convergencia rápida, respectivamente. Estos métodos contemplan algoritmos de estimación iterativos, que requieren de la introducción de parámetros iniciales del modelo matemático a estudiar, así como también las restricciones o limitaciones sobre los valores permitidos para

un parámetro durante la búsqueda iterativa de una solución (Burden y Faires, 2002) .

En un análisis de regresión múltiple se estudia la dependencia de una variable en más de una variable independiente. Son relaciones estadísticas entre la variable respuesta o dependiente (Y_i) y las variables explicativas ($X_1, X_2, X_3, \dots, X_i$) como la que se muestra a continuación en la Ecuación 37.

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \dots + \beta_i X_i + \varepsilon_i \quad (\text{Ecuación 37})$$

En esta relación se observan dos componentes:

- ✓ Componente determinístico: $\beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \dots + \beta_i X_i$, donde β_i son los coeficientes de la regresión. Sus valores serán estimados a partir de los datos disponibles de Y_i e X_i . Los subíndices i denotan la observación o valor i -ésimo de la variable Y y X .
- ✓ Componente estocástico: ε_i

Fuentes de error ε_i

- Variables omitidas: variables no consideradas que puedan influir sobre la variable respuesta.
- Error de medición: la variable explicativa no puede ser medida exactamente, bien por la dificultad de recolectar los datos o porque es imposible de medir.

- Indeterminación humana: acciones de la conducta humana bajo iguales circunstancias difieren de manera aleatoria (sesgo de respuesta o prejuicio).

2.9.2 Planeamiento del proceso de construcción del modelo

El proceso de construcción del modelo, según Draper y Smith (1981), sigue a grandes rasgos el siguiente esquema:

2.9.2.1 Definición del problema

Mientras el problema esté definido con gran precisión, en lo referente a sus objetivos, se desarrollarán con mayor facilidad las fases posteriores, ya que se identificarán claramente la variable respuesta y las variables regresoras. En la fase inicial, se sugiere una variable que se supone tiene efecto sobre el problema. La experimentación y revisión bibliográfica del problema a menudo permite reducir una lista extensa de variables a un número razonable.

2.9.2.2 Accesibilidad de las variables fundamentales propuestas

Puede ocurrir que algunas de las variables seleccionadas no sean medibles o que requieran de instrumentación costosa para ser examinada. Por lo tanto se plantea la opción de hacer mediciones en una variable altamente correlacionada con la propuesta y sustituirla en el modelo.

Con los resultados obtenidos en ensayos de incubación deben realizarse algunos cálculos iniciales para obtener los estadísticos principales, la matriz de

correlación y su inversa para estudiar los elementos de la diagonal principal, que vienen a ser los valores inflados de la varianza (V.I.F). Drapper y Smith (1981) señalaron que estos valores deben ser mayores que 1, pero no encima de 10, pues de ser así los coeficientes de mínimos cuadrados correspondientes estarían pobremente estimados por problemas de multicolinealidad. También es importante analizar las correlaciones entre la variable respuesta y las regresoras, estas deben mostrar valores altos como indicadores de la asociación entre las variables planteadas y la respuesta y en consecuencia, el valor predictivo del modelo (Chacín, 1998).

2.9.2.3 Establecimiento de Metas

Obtenida la aproximación del problema es posible precisar las metas a lograr en cuanto a nivel de variación explicada (coeficiente de determinación), número de variables predictoras a considerar, además de establecer los niveles de significación de los coeficientes, reducción de multicolinealidad y solucionar problemas de autocorrelación, si los hubiere. Si el proyecto es aceptable bajo estos términos, se pasa a la fase de desarrollo del modelo.

2.9.2.4 Desarrollo del modelo matemático

En esta fase se plantean las siguientes etapas:

✓ *Recolección de datos*

El proceso de recolección de datos debe realizarse con la mayor organización para evitar la aparición de errores que invaliden el modelo. Desde la toma de muestras en el campo, análisis físico y químico de la muestra y su introducción

en la computadora en trabajos como este. Luego de esta fase se debe analizar si el modelo cumple con las expectativas planteadas. De no ser así, debe repetirse otra fase de desarrollo, hasta que finalmente el modelo esté listo para ser validado.

✓ ***Validación del modelo matemático***

Los procedimientos más utilizados para la validación y mantenimiento del modelo son:

- a) Comparación de los valores predichos por el modelo con experiencias previas, valores teóricos y otros modelos, junto con un análisis de coeficientes de regresión. Se debe considerar si son estables, y si sus signos y magnitudes son razonables.
- b) La recolección de datos nuevos es el método más efectivo para validar un modelo de regresión. Si el modelo genera valores precisos de los datos nuevos, se puede tener confianza en dicho modelo y del proceso empleado para construirlo. Se requieren de 15 a 20 nuevas observaciones para obtener una validación confiable.
- c) No siempre es posible coleccionar datos nuevos, sobre todo por limitaciones financieras, o por cambio en las condiciones de campo o laboratorio, entre otras razones; por lo que se recomienda dividir el conjunto de datos en dos grupos: uno para construir el modelo (datos de estimación) y el otro, para validarlo (datos de predicción). Este sistema se denomina validación cruzada. Una de las formas de realizar este procedimiento es por medio del estadístico PRESS (suma de cuadrados del error de predicción).

Capítulo III

Marco metodológico

3. Marco Metodológico

El trabajo realizado se organizó en seis etapas, tal como se describe en el diagrama mostrado en la figura 3.1

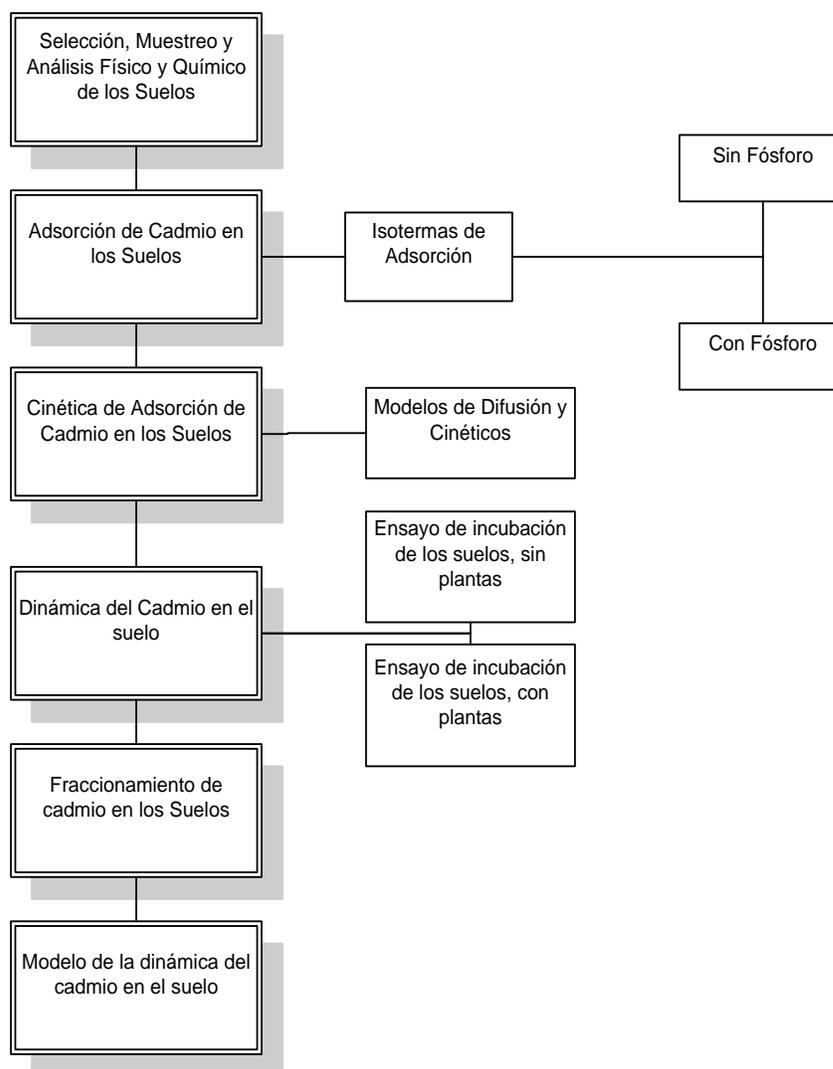


Figura 3.1 Esquema de la fase experimental del estudio de adsorción de cadmio en los suelos

3.1 Selección de los suelos y muestreo preliminar.

En esta etapa se realizaron visitas de campo y se recolectó información del área a muestrear (registros, mapas, entre otros.), se identificaron sectores, que a simple vista presentaban condiciones diferentes (pendiente, cambios de vegetación, drenaje), con el objeto de separar lotes homogéneos y realizar la toma de muestras representativas. Además se recolectó información acerca del tiempo y forma de aplicación de fertilizantes en esos cultivos, así como también del sistema de rotación de cultivos que se ha manejado en las fincas seleccionadas para el estudio.

Para seleccionar los suelos se consideraron las siguientes especificaciones: dos suelos venezolanos de uso agrícola, en los que las acciones desarrolladas por el hombre fueran derivadas del uso de agroquímicos y abonos, y además, con características físicas y químicas contrastantes. Con base en la variabilidad de los suelos y el tamaño del área a muestrear, se realizó un muestreo preliminar para su caracterización y establecer de esta manera la línea base que permitió la posterior selección del número de muestras a recolectar.

La información básica determinada comprendió la concentración de cadmio en el suelo, la textura, el pH del suelo, la temperatura mensual promedio requerida por el cultivo así como también las temperaturas máximas y mínimas esperadas, los niveles de nutrientes en el suelo (N,P,K), el contenido de materia orgánica, la humedad del suelo, las bases cambiabiles (Ca, Mg, K y Na), la capacidad de

intercambio catiónico y la cercanía del suelo a fuentes antrópicas de contaminación con metales pesados.

3.2 Análisis físicos y químicos de las muestras colectadas en el muestreo preliminar.

3.2.1 Textura y Humedad

La textura de los suelos se determinó por el método de Bouyoucos (Bouyoucos, 1962). Las constantes de humedad del suelo, capacidad de campo y punto de marchitez permanente, se determinaron con la olla y membrana de presión de acuerdo a lo descrito por Pla (1997).

3.2.2 Caracterización química y morfológica de los dos suelos

La caracterización química de los dos suelos se realizó mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido acoplado a un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (MEB-EDX) para determinar la composición química de los elementos presentes en el suelo. El funcionamiento del espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (EDX) acoplado al microscopio electrónico de barrido está basado en la captación de fotones de alta energía que emite cada elemento al ser bombardeado por emisiones de rayos X.

Este tipo de señales son exclusivas para cada elemento presente en la muestra y es captada por un sensor especial, que convierte la señal en un pulso específico, que es comparado con el elemento correspondiente en un banco de datos que contiene los diferentes elementos de la tabla periódica.

Un programa genera un espectro de energía correspondiente a cada uno de los elementos que constituyen el área estudiada y se realiza un análisis de toda el área bajo observación con el microscopio electrónico acoplado. Para este análisis se utilizó un microscopio electrónico de barrido modelo JSMG390 que tiene integrado un sistema de microanálisis por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS), marca OXFORD modelo INCA x-sight 7582.

3.2.3 Acidez y aluminio intercambiable

El pH, la conductividad eléctrica y el aluminio intercambiable de los suelos se midieron en suspensiones suelo:agua (1:2,5) utilizando un potenciómetro, según la metodología descrita por Van Reeuwijk (2002). Estas mediciones se realizaron al inicio y en cada muestreo.

3.2.4 Determinación de carbono orgánico

Se determinó el carbono orgánico según el método de Heanes (1984), mediante la oxidación del carbono orgánico con dicromato de potasio $K_2Cr_2O_7$, 8%: y ácido sulfúrico concentrado.

La cuantificación se realizó empleando el equipo Spectronic 20, a una longitud de onda de 590 nm.

3.2.5 Nitrógeno total

El contenido total de nitrógeno se determinó por el método de Kjeldahl (Bremner, 1996). El principio de este método es transformar el nitrógeno orgánico en sulfato

de amonio por ebullición con ácido sulfúrico concentrado y utiliza un catalizador de selenio. Luego, se separa por destilación añadiendo hidróxido de sodio concentrado que permite la liberación del NH_3 producido, el cual se recibe en una solución de ácido bórico y se valora con ácido sulfúrico $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$.

3.2.6 Fósforo disponible

Para la determinación de fósforo por el método de Bray I, descrito por Gilabert et al. (1990), se realizó una extracción del fósforo disponible con una solución de fluoruro de amonio $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$ en ácido clorhídrico $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ con el propósito acelerar la disolución de los fosfatos de hierro y aluminio e impedir la precipitación posterior del fósforo disuelto. Para realizar la curva de calibración, se colocaron 0, 1, 2, 4, 6, 8 y 10 mL de una solución estándar de fósforo de 25 ppm en balones aforados de 50 mL y se enrasó con la solución Bray I. Luego, en tubos de ensayo se colocaron alícuotas de 2 mL de cada una de las soluciones anteriores y se le agregaron 20 mL de la solución de trabajo formada por una mezcla de $(\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$. Se agitó y se dejó reposar por 30 minutos. Al cabo de este tiempo se hicieron las lecturas correspondientes en el espectrofotómetro de luz visible a longitud de onda de 882 nm. Para las muestras de suelo, se tomaron 2 g de suelo seco y se añadieron 20 mL solución extractora de Bray I ($\text{NH}_4\text{F} - \text{HCl}$), se agitó por un minuto y se filtró. Seguidamente se midieron 2 mL del extracto y se realizó el mismo procedimiento utilizado para los puntos de la curvas de calibración. El contenido de fósforo disponible en la muestra se determinó a partir de la curva de calibración.

3.2.7 Bases de intercambio

La extracción química de las bases cambiables del suelo, se realizó empleando NH_4Cl $0,2 \text{ molc.L}^{-1}$ como solución extractante (Rodríguez y Rodríguez, 2002) y los cationes cambiables (Ca^{+2} ; Mg^{+2} ; Na^+ ; K^+ ;) por la metodología descrita por Rhoades (1982). La determinación de la concentración de cada elemento se realizó por espectrofotometría de emisión y por absorción atómica, usando una llama de acetileno-aire. La capacidad de intercambio catiónico (CIC), se obtuvo mediante la suma de los cationes cambiables.

3.2.8 Cadmio total

La extracción del cadmio total se realizó por el método 3050B (EPA, 1996) y la cuantificación de Cd en el extracto mediante la técnica de plasma acoplado inductivamente (ICP), en la línea de emisión 228,802 nm. Todos los análisis se realizaron por triplicado.

3.3 Recolección de las muestras

Para la fase de caracterización inicial de cada suelo, se tomaron muestras en lotes lo más homogéneos posibles de 0,5 - 1 ha, se siguió como patrón el recorrido en forma de zig-zag. Se colectaron un total de 18 submuestras con la ayuda de un barreno a una profundidad de 20 cm.

Para obtener una muestra representativa del suelo, se mezclaron las submuestras colectadas y se formó una muestra compuesta. Dicha muestra se secó al aire y se pasó a través de un tamiz de 2 mm de diámetro para evaluar

sus características físicas y químicas. Para el análisis de metales pesados en el suelo se pasó la muestra por un tamiz de 1 mm (McLaren y Crawford, 1973).

3.4 Adsorción de cadmio en los suelos

El estudio de adsorción de cadmio en los suelos se realizó mediante pruebas de ensayo por carga a escala de Laboratorio. En estas pruebas se establecieron ensayos de equilibrio entre una cantidad definida de un suelo no contaminado con un volumen determinado de una solución enriquecida con una dosis de cadmio. Las condiciones del ensayo, tiempo de agitación de las muestras y relación suelo-solución enriquecedora, se determinaron en una fase inicial, tal como se describe a continuación.

3.4.1 Determinación del tiempo óptimo de equilibrio para cada suelo

Se realizaron experimentos de adsorción mediante la agitación de mezclas de suelo no contaminado con soluciones enriquecidas con Cd durante diferentes tiempos de contacto, con la finalidad de establecer el tiempo en el cual se alcanzaba el equilibrio en el proceso de adsorción de este metal en el suelo.

Se ensayaron con distintos tiempos de agitación (30, 60, 120 y 240 min), tomando como referencia tiempos evaluados en otros estudios (Christensen, 1984; Ahumada et al. (1995)). En el ensayo se colocó 1 g de muestra de suelo y 20 mL de solución enriquecedora de CdCl_2 , equivalente a 20 mg Cd.L^{-1} preparada en una matriz de 0,01M de CaCl_2 para mantener constante la fuerza iónica del medio durante el estudio de adsorción, en tubos de centrífuga de

polipropileno de 50 mL. El pH de la solución se ajustó de acuerdo al pH de cada suelo, con una variación de $\pm 0,03$ unidades, para ello se añadieron pequeñas cantidades de HCl $0,1 \text{ M.L}^{-1}$ ó NaOH $0,1 \text{ M.L}^{-1}$, según el caso.

Se agitaron las muestras a 480 rpm, y se separaron del sólido una vez finalizado el tiempo de contacto establecido. Los sobrenadantes se filtraron a través de papel de filtro Whatman N° 42. La concentración de Cd en los sobrenadantes se determinó mediante espectroscopia de absorción atómica, en un equipo Perkin-Elmer 310 a una longitud de onda de 228,8 nm, con una relación de flujo aire:acetileno de (13,5:2). La concentración de Cd adsorbido se calculó como la diferencia entre la cantidad de Cd en la solución inicial y la cantidad de Cd remanente en la solución después de haberse alcanzado el equilibrio (García-Miragaya y Page, 1978). Cada uno de los experimentos se realizó por triplicado. Los datos obtenidos permitieron realizar el análisis de varianza y la prueba de medias de Tukey para determinar la presencia o no de diferencias significativas entre los distintos tiempos de agitación evaluados y la adsorción de Cd en los suelos.

3.4.2 Determinación de la relación suelo-solución enriquecedora

Para cada suelo, se evaluaron distintas relaciones suelo-solución enriquecedora: 1:5, 1:20 y 1:50 (Krishnamurti et al., 1999; Ramachandran y D`Souza, 1999; Ahumada et al., 1995; Christensen, 1984). Para ello se pesaron 2 g, 1 g y 0,4 g de cada suelo y se equilibraron con 10, 20 y 20 mL de la solución de Cd respectivamente, ajustando el pH de la solución en cada suelo. Las muestras se agitaron durante 120 minutos en un agitador horizontal a 480 rpm. La

suspensión se centrifugó a 10000 rpm por 10 minutos y el sobrenadante se filtró a través de papel Whatman N° 42.

3.4.3 Isotermas de adsorción de cadmio

Con base en las condiciones de ensayo, relación suelo-solución enriquecedora de Cd y tiempo de equilibrio, se realizó el ensayo de adsorción de cadmio como se describe a continuación. El experimento se realizó bajo un arreglo factorial 2X6, en donde se evaluaron dos dosis de fósforo que corresponden a las dosis de 0 y 70 kg.ha⁻¹ P₂O₅ y seis dosis de cadmio. Las pruebas de ensayo por carga se realizaron en tubos de centrífuga, en donde se mezclaron una cantidad de suelo no contaminado con un volumen de solución enriquecedora de Cd, en la relación 1:50. Cada unidad experimental, contiene una dosis creciente del metal, y en la experiencia se evaluaron seis dosis distintas de Cd y un blanco. La experiencia se realizó por triplicado. Las muestras se agitaron por 120 minutos y seguidamente fueron sometidas a centrifugación y filtración. En los filtrados se determinó el contenido de Cd por espectrometría de absorción atómica. El Cd adsorbido se determinó por diferencia entre el contenido de Cd inicial –Cd en el filtrado.

3.4.4 Isotermas de adsorción de cadmio. Efecto del fósforo

Para medir el efecto de la adición de fósforo sobre la adsorción de cadmio se incubaron por duplicado 10 g de muestras de cada suelo, con la cantidad de fósforo (KH₂PO₄) correspondiente a la dosis de 70 kg.ha⁻¹ P₂O₅, durante diez días. La cantidad de suelo incubada con fósforo es suficiente para realizar las pruebas de ensayo por carga y la dosis de fósforo aplicada se corresponde con la

cantidad de fósforo requerido por el cultivo de maíz en esos suelos, cultivo que se utilizó en el ensayo de incubación de los suelos con cadmio y distintas dosis de fósforo en el estudio de la dinámica del cadmio en los mismos. Posteriormente, las muestras de suelos fueron secadas, mezcladas y tamizadas en una malla de 1 mm.

Seguidamente, considerando el tiempo de equilibrio y la relación suelo-solución enriquecedora de cadmio determinadas previamente, se realizó la prueba de ensayo por carga, en donde se tomaron por triplicado 0,4 g del suelo incubado con fósforo y 20 mL de solución enriquecida con cadmio.

Las muestras del suelo El Tigre se equilibraron con 20 mL de solución de Cd con concentraciones crecientes de 0.5, 0.75, 1, 2.5, 5, 7,5 y 10 mg.L⁻¹ preparadas en a partir de una solución CaCl₂ 0,001M como fuerza iónica y las muestras del suelo Mariara se equilibraron con 20 mL de solución de Cd con concentraciones crecientes de 5, 10, 20, 40, 80 y 160 mg.L⁻¹. Las diferentes concentraciones de las soluciones enriquecedoras de cadmio, se obtuvieron luego de realizar ensayos previos en donde a partir de una dosis de cadmio fijada, se evaluaron dosis inferiores y superiores a ese valor, que permitieran observar cambios significativos en el proceso de adsorción del metal por los suelos.

Se ajustó el pH de cada solución al pH de cada suelo, con una variación de ±0,03 unidades, utilizando HCl 0,1 N o NaOH 0,1 N. Las muestras fueron agitadas durante 120 minutos en un agitador horizontal a 480 rpm. La suspensión fue centrifugada a 10000 rpm por 10 minutos y el sobrenadante se

filtró a través de papel de filtro Whatman N° 42. La concentración de Cd en el sobrenadante se determinó mediante Espectroscopia de Absorción Atómica, en un equipo Perkin-Elmer 380, utilizando una llama aire-acetileno, con la línea de absorción de 228,8 nm. Los datos de adsorción de cadmio en cada suelo se analizaron según las isothermas de Langmuir y van Bemelen-Freundlich (Atkins, 1991).

3.5 Dinámica del cadmio en el suelo

En esta parte de estudio se realizaron dos ensayos de incubación de los suelos colectados: uno sin cultivo y otro con cultivo. En el primero, se evaluó el efecto del fósforo sobre el contenido de cadmio disponible en los suelos durante un lapso de treinta y dos (32) días, mientras que en el segundo, se evaluó el efecto del fósforo y la presencia de un cultivo indicador (maíz) sobre el contenido de cadmio disponible en los suelos en un lapso de treinta (30) días.

Además, en este último ensayo se determinó la correlación entre la cantidad de cadmio disponible en el suelo y el contenido de Cd en el tejido vegetal.

3.5.1 Ensayo de incubación de los suelos con cadmio (sin cultivo), a nivel de laboratorio

Este se realizó en el Laboratorio de Investigación y Tecnología de Suelos y Ambiente (LITSA), de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo, bajo condiciones controladas de temperatura (25-30°C) y humedad a capacidad de campo.

Preparación de las unidades experimentales

Se ejecutó un ensayo por triplicado, bajo un diseño de bloques al azar completamente aleatorizado, en donde se estudió el efecto de tres dosis de fósforo sobre el contenido de cadmio disponible en el suelo durante un lapso de 32 días.

Cada unidad experimental estaba conformada por envases plásticos de 6,0 cm de diámetro y 9,5 cm de profundidad, sin drenaje, en donde se mezclaron suelo, solución enriquecida con Cd (CdCl_2 grado analítico, con 76,02% de Cd) y nutrimentos (úrea como fertilizante nitrogenado, dihidrógeno fosfato de potasio (grado analítico) como fertilizante fosfatado y cloruro de potasio como fertilizante potásico) con base en los requerimientos del maíz (*Zea mays*). Además se añadió agua desionizada para mantener la humedad de los suelos a capacidad de campo.

Con base en los resultados de la caracterización preliminar, los suelos fueron preadsorbidos con una solución enriquecida con cadmio. Las dosis de cadmio aplicadas se establecieron considerando una concentración de Cd que superara las concentraciones promedio en el suelo para un caso inminente de contaminación (250 mgCd.kg^{-1} suelo).

Se ajustaron los nutrientes N y K a los requerimientos del cultivo de maíz (*Zea mays*), cultivo indicador empleado en el estudio realizado en el invernadero. En el suelo Mariara, la dosis de nitrógeno se ajustó a 120 kg.ha^{-1} mientras que el suelo El Tigre, se ajustó a 100 kg.ha^{-1} , considerando la cantidad de N disponible en

cada suelo. El contenido de potasio disponible en el suelo Mariara fue de 200 mg.kg⁻¹ y en El suelo El Tigre fue de 136 mg.kg⁻¹, cantidades que según los requerimientos de maíz en esos suelos son altos. Las dosis de fertilizante fosfatado aplicadas se muestran en el Cuadro 3.1.

Cuadro 3.1. Dosis de fertilizante fosfatado aplicadas a los suelos

Tratamiento	Cantidad de KH ₂ PO ₄ por añadir a cada unidad experimental (g)	
	Suelo Mariara	Suelo El Tigre
Dosis 1: 0 mg.kg ⁻¹ de fertilizante fosfatado	0,0000	0,0000
Dosis 2: 50 mg.kg ⁻¹ de fertilizante fosfatado	0,1554	0,1745
Dosis 3: 150 mg.kg ⁻¹ fertilizante fosfatado	0,7176	0,7367

Fertilizante fosfatado: dihidrógeno fosfato de potasio

Fertilizante nitrogenado: urea; 0,1466 g

Fertilizante potásico: análisis preliminares señalan contenido alto de este nutriente en los suelos

En el diseño experimental, los bloques corresponden a lapsos de tiempo del ensayo y los tratamientos, a las dosis de fósforo evaluadas, P1 (0 mg.kg⁻¹), P2 (50 mg.kg⁻¹) y P3 (150 mg.kg⁻¹). El ensayo se montó por triplicado y se colocó un blanco por cada día de muestreo. En total, se establecieron 120 unidades experimentales (60 unidades para cada suelo). El muestreo se realizó en forma destructiva a los 0, 4, 8, 16 y 32 días.. A cada muestra se le determinó el contenido de cadmio disponible. Para el análisis de varianza, se usó como herramienta el programa Statistix 8.0 y la prueba de comparación de medias de Tukey a los tratamientos que mostraron diferencias significativas en el contenido de cadmio.

3.5.2 Ensayo de incubación de los suelos en invernadero (con cultivo)

Este estudio se realizó en el invernadero empleando muestras de la capa superficial (0-20 cm) de los dos suelos seleccionados en el estudio. Se establecieron incubaciones con una dosis de cadmio y tres dosis de fósforo en la forma de dihidrógeno fosfato de potasio (grado analítico), con maíz (*Zea mays*) como cultivo indicador. La finalidad del experimento fue determinar el efecto de la aplicación del fósforo sobre el contenido de cadmio disponible y el contenido de Cd en el tejido vegetal. El ensayo se realizó bajo condiciones controladas de temperatura (25-30°C) y humedad a 70% de la capacidad de campo.

Preparación de las unidades experimentales

El ensayo se realizó bajo un diseño completamente aleatorizado, con cuatro repeticiones por tratamiento. Se emplearon envases plásticos de 35 cm. de diámetro y 17 cm. de profundidad, sin drenaje; en los que se colocaron muestras de 10 kg. de suelo y se añadieron manualmente urea (NH₂)₂CO como fertilizante nitrogenado (N), cloruro de potasio (KCl) como fertilizante potásico (K), con base en los requerimientos del maíz, tres semillas del híbrido de maíz (*Zea mays*) CARGILL 4004 y se enriquecieron artificialmente con cadmio a partir de una solución de CdCl₂, con una concentración equivalente a 250 mg.kg⁻¹, superior a concentraciones promedio en el suelo para un caso inminente de contaminación.

Estos suelos se incubaron por espacio de 768 h (32 días) con cuatro tratamientos de fósforo: blanco (sin P y sin Cd) (TC), sin fósforo (T1), dosis de fósforo requerida por el cultivo (T2) y una dosis que duplique los requerimientos del

cultivo (T3). Se utilizó dihidrógeno fosfato de potasio (KH_2PO_4) grado analítico como fertilizante fosfatado (P). Durante esta fase se mantuvo la humedad al 70% de la capacidad de campo, con agua desionizada. Cada 15 días se tomaron muestras de los suelos y se realizaron los análisis químicos para determinar el contenido de Cd disponible. A los 30 días después de la siembra, las plantas se cosecharon al ras del suelo y se secaron en estufa a 60°C hasta peso constante. Seguidamente se determinó el contenido de Cd en el tejido vegetal aéreo del cultivo. Posteriormente se realizó un análisis de la varianza (ANAVAR) y la prueba de medias de Tukey para determinar diferencias significativas entre el contenido de cadmio disponible en el suelo para cada tratamiento evaluado.

3.5.3 Análisis químico de las muestras colectadas en el ensayo de incubación en el laboratorio y en el invernadero.

Cadmio disponible

El contenido de cadmio disponible en el suelo se determinó mediante el uso de EDTA 0,05M a pH 7,0 en una relación suelo extractante 1:2. Esta solución tiene la habilidad de formar complejos con el metal, lo que permite desplazarlo de las fracciones orgánica insoluble y complejos organometálicos del suelo así como también, el metal adsorbido a los carbonatos del suelo (Berrow y Mitchell, 1980; McGrath, 1996; Ure y Davidson, 2001).

Las muestras se agitaron por 2 horas y posteriormente se centrifugaron y filtraron. En el filtrado se determinó el Cd disponible por espectrofotometría de absorción atómica (Guo et al., 2006).

Cadmio en tejido vegetal

Para el análisis de tejido vegetal se empleó el método de digestión húmeda en medio ácido, empleando ácido nítrico y peróxido de hidrógeno al 30%, siguiendo la metodología descrita en el Plant Analysis Handbook (Benton et al.,1991).

3.6 Fraccionamiento de cadmio en los suelos

Para estudiar la distribución del metal en el suelo a lo largo del tiempo, el experimento se realizó bajo un diseño de bloques al azar completamente aleatorizado en donde se estudió el efecto de tres dosis de fósforo sobre el contenido de cadmio en las fracciones hidrosoluble, intercambiable, unida a los carbonatos, óxidos de Fe y Mn, materia orgánica y fracción residual. Durante un lapso de 192 horas. Cada unidad experimental estaba conformada por envases plásticos de sin drenaje; en los que se mezclaron de 10 g de suelo+ Cd (250 mg.kg⁻¹), nutrientes, agua desionizada y la dosis respectiva de fertiliz P. Se aplicó urea como fertilizante nitrogenado, dihidrógeno fosfato de potasio como fertilizante P y KCl como fertilizante potásico), con base en los requerimientos del maíz (*Zea mays*), cultivo indicador que se utilizó en el ensayo en el invernadero. Se evaluaron 3 dosis de fósforo: P1 (0 mg.kg⁻¹), P2 (50 mg.kg⁻¹) y P3 (150 mg.kg⁻¹). El muestreo se realizó en forma destructiva a las 4, 8, 24, 48, 96, 192 horas. El ensayo se realizó bajo condiciones controladas de temperatura (25-30°C) y humedad al 70% de la capacidad de campo.

Para la extracción secuencial de cadmio en el suelo se empleó el método de Salbu y Oughton (1995) para la fracción hidrosoluble y el método de Tessier et al. (1979) para el resto de las fracciones. En el cuadro 3.2 se muestran las condiciones de extracción del metal de cada fracción del suelo. Estas se realizaron en tubos de centrifuga para minimizar las pérdidas de material sólido. El método de Tessier es ampliamente utilizado y está validado para las distintas soluciones extractantes empleadas, proporción suelo-solución, y concentración de la solución extractante. Además, es recomendado para la evaluación de suelos con una concentración elevada de metales pesados.

Para la agitación se empleó un agitador mecánico horizontal. La centrifugación se realizó a 8000 rpm por 15 minutos. El sobrenadante se filtró por gravedad, con papel equivalente a Whatman No 42.

El residuo se lavó dos veces con 10 mL de agua desionizada. La solución de lavado se unió con el filtrado y se llevó a sequedad en una plancha de calentamiento y se disolvió en HNO_3 0,1M hasta completar un volumen de 100 mL. para la fracción hidrosoluble y a 25 mL para el resto de las fracciones.

Los extractos obtenidos se acidificaron para garantizar una mejor conservación (Ianni et al., 2001) y guardaron refrigerados en envases de polietileno hasta su análisis.

Dee manera secuencial el residuo de cada fracción, contenido en los tubos de centrifuga, se sometió al proceso de extracción con los reactivos y condiciones señaladas.

Cuadro 3.2 Fraccionamiento de cadmio en el suelo

Fracción	Extractante	Relación Suelo- Extractante (g:mL)	Condición
Hidrosoluble	H ₂ O (Salbu y Oughton, 1995)	3:25	Ajustar pH=5.5. Agitación: 1 h. T ambiente
Intercambiable	MgCl ₂ 0,1M, pH=7 (Tessier et al., 1979)	1:8	Agitación continua, 1h T ambiente
Unida a los carbonatos	CH ₃ COONa 1M, pH 5, con CH ₃ COOH (Tessier et al.,1979)	1:8	Agitación continua, a T ambiente, por 5 h, centrifugación y filtrado
Óxidos	Solución 0,04 M de hidroxilamina, NH ₂ OH HCl en 25% de HAc (Tessier et al.,1979)	1:20	Agitación intermitente, 6 h. a 96 °C
Enlazada a la materia orgánica	HNO ₃ 0,02M y H ₂ O ₂ al 30%, pH 2 con HNO ₃ (Tessier et al., 1979)	1:3,5	T=85±2°C por 2 h, con agitación ocasional, centrifugación y filtrado. 2 ^a extracción con agitación intermitente por 3 h y unión de los extractos.
Residual y total	HNO ₃ concentrado. 25 mL de HAcO/NaAcO (pH 4,5) (Tessier et al., 1979)	1:7	En baño de María a 90 °C, por 16 h., centrifugación y filtrado. Filtrar y diluir a 100 mL.

Por cada extracción, se realizó un blanco con el mismo extractante usado para las muestras, para determinar cualquier contaminación en el reactivo.

La concentración del metal en cada uno de los extractos se midió en un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer modelo 3100, del Laboratorio de Ambiente de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo. Se empleó una lámpara de cátodo hueco de Cd, cabezal de impacto y la llama de aire/acetileno en la atomización y vaporización de las muestras.

Para la calibración del equipo antes de la cuantificación de la concentración de los metales en los extractos, se utilizaron soluciones patrones preparadas a partir de una solución estándar de multielemento a 1000 mg/L. Los patrones se prepararon con agua desionizada con cantidades conocidas de la solución estándar de acuerdo a la concentración requerida.

3.7 Análisis Estadístico

El procesamiento estadístico de los datos contempló diferentes herramientas, tales como técnicas para estudiar relaciones entre variables y el modelaje de sistemas ambientales. El análisis de los datos se realizó empleando el programa SPSS Statistics 17.0. A continuación se describen las técnicas aplicadas.

3.7.1 Técnicas para estudiar las relaciones entre variables

La evaluación de las relaciones entre las propiedades físicas y químicas del suelo se realizó mediante análisis de correlación y regresiones lineales.

a) Correlaciones

Permitieron establecer relaciones entre las variables. Si la relación entre las variables es lineal se emplea el coeficiente de correlación de Pearson, y si la relación es no lineal, se utiliza el coeficiente de correlación de Spearman. Ambos coeficientes presentan valores entre -1 y 1 y diferentes grados de significación al nivel de 0,01 y 0,05.

Además el coeficiente de correlación de Pearson es válido para una distribución normal de la población, mientras que el coeficiente de distribución de Spearman no requiere que la media de la población cumpla con el criterio de normalidad (Pérez, 2005).

b) Análisis de Regresión

Mediante el análisis de regresión, primero se determinarán:

- ✓ Asociaciones cuantitativas entre las variables con el fin de extraer de grandes cantidades de datos, las características principales de una relación que no es evidente.

- ✓ Mediante técnicas de ajuste de una ecuación al conjunto de datos dado se formulará una ecuación empírica, de predicción razonablemente precisa y que proporcione un modelo teórico que no está disponible. El polinomio generado permitió describir el comportamiento de la variable respuesta, dados los valores de las variables de predicción

3.7.2 Modelaje de sistemas ambientales. Construcción de un modelo de predicción del contenido de cadmio en suelos

Se construyó un modelo útil y práctico para predecir el contenido de cadmio en los suelos seleccionados, en un lapso de 32 días después de haber aplicado una dosis de Cd equivalente al 70% de la capacidad máxima de adsorción de cadmio en cada suelo.

Metas del Modelo

1. Obtener una ecuación matemática final que explique más del 70 por ciento de la variación.
2. Todos los coeficientes estimados en el modelo, deben ser estadísticamente significativos a un nivel α igual a 0.10 (Chacín, 1998).
3. Los residuales no deben presentar patrones discernibles

Materiales y métodos

En la figura 3.2 se muestra el esquema de los pasos empleados para el desarrollo y validación del modelo

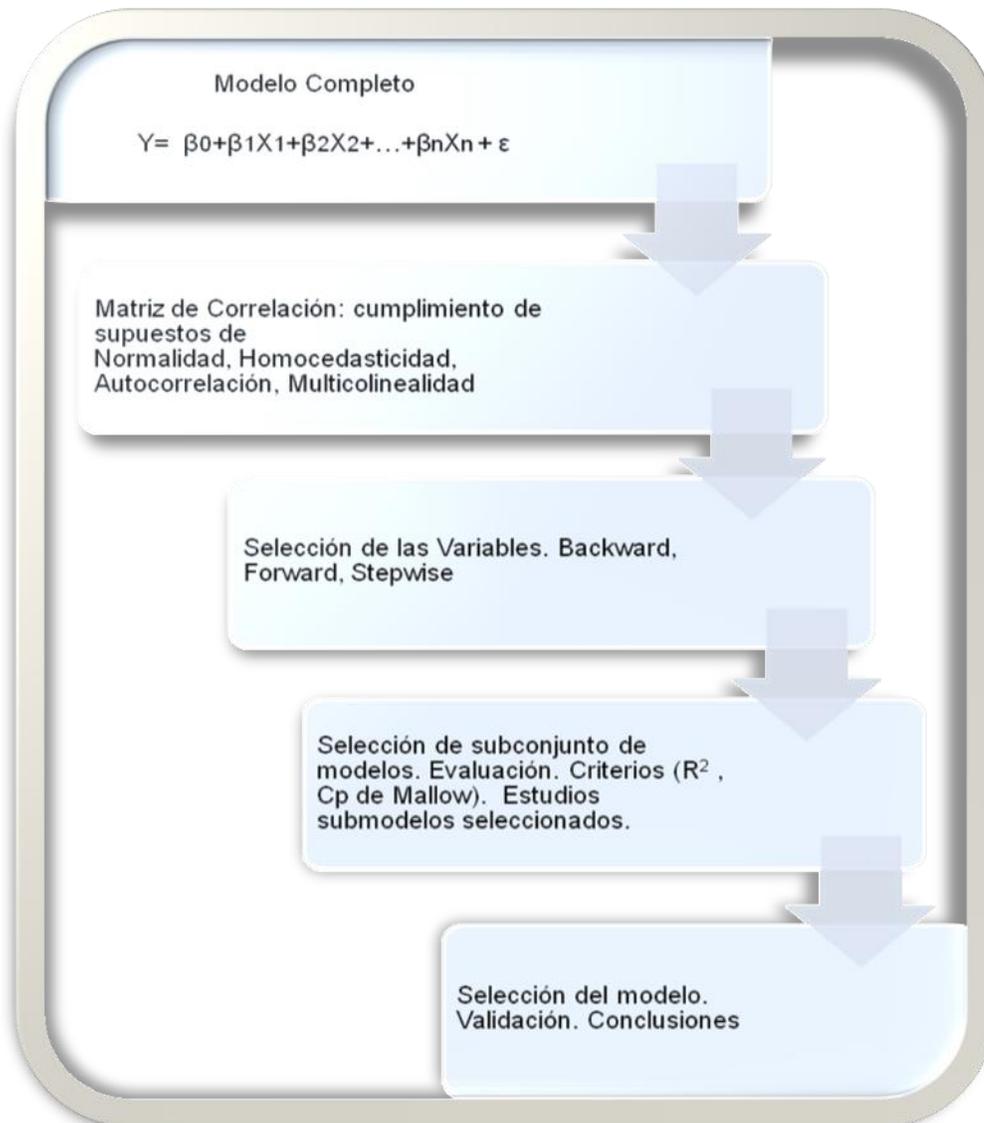


Figura 3.2 Esquema del desarrollo y validación del modelo

Se utilizaron 100 datos al azar, del conjunto de observaciones provenientes del estudio realizado sobre la dinámica del cadmio en el laboratorio y en el invernadero, para cada uno de los suelos.

Capitulo IV

Resultados y discusión

4. Resultados y discusión

4.1 Descripción de la zona de muestreo

La selección de los suelos para el desarrollo del presente trabajo, se realizó mediante la consideración de variables como el uso del suelo, la clase textural, la importancia del cultivo en la zona, la cercanía a centros urbanos, industriales u otras fuentes de emisión de metales pesados, además de la accesibilidad para la toma de muestras.

Los suelos seleccionados se identifican en el trabajo como suelo Mariara (1) y suelo El Tigre (2). En la figura 4.1 se observa la ubicación de los mismos. El suelo Mariara está ubicado en la región centro-norte de Venezuela, específicamente en la cuenca del Lago de Valencia (Mariara 10° 16' 14,88" N 67° 44' 54,24" W), cercano a la Autopista Regional del Centro, zona de gran actividad vehicular. La formación geológica de estos suelos se caracteriza por depósitos del cuaternario reciente. La temperatura media anual en la zona es de 27 °C y la precipitación media anual es de 909,5 mm., con un régimen bimodal y período lluvioso de Mayo a Octubre, en donde se descarga el 91% de la precipitación total, y en los meses de Junio, Julio y Septiembre se presentan los máximos en todo el año. La población asentada en la cuenca asciende a unos 2.106.264 habitantes (INE, 2007). La agricultura principal en la zona, por más de 50 años, ha estado basada en el cultivo de caña de azúcar, en un área que

abarca unas 2000 hectáreas. En cuanto a la actividad industrial desarrollada en la zona, está relacionada con la elaboración de bebidas, alimentos y empresas metalmeccánicas.

El suelo identificado como El Tigre está ubicado en la carretera San Tomé-Oritupano (El Tigre 8° 58' 55,2" N 63° 49' 1,92" W), estado Anzoátegui, en un área de unas 1000 ha aproximadamente, rodeado de pozos de extracción de petróleo de la compañía Petróleos de Venezuela, PDVSA.

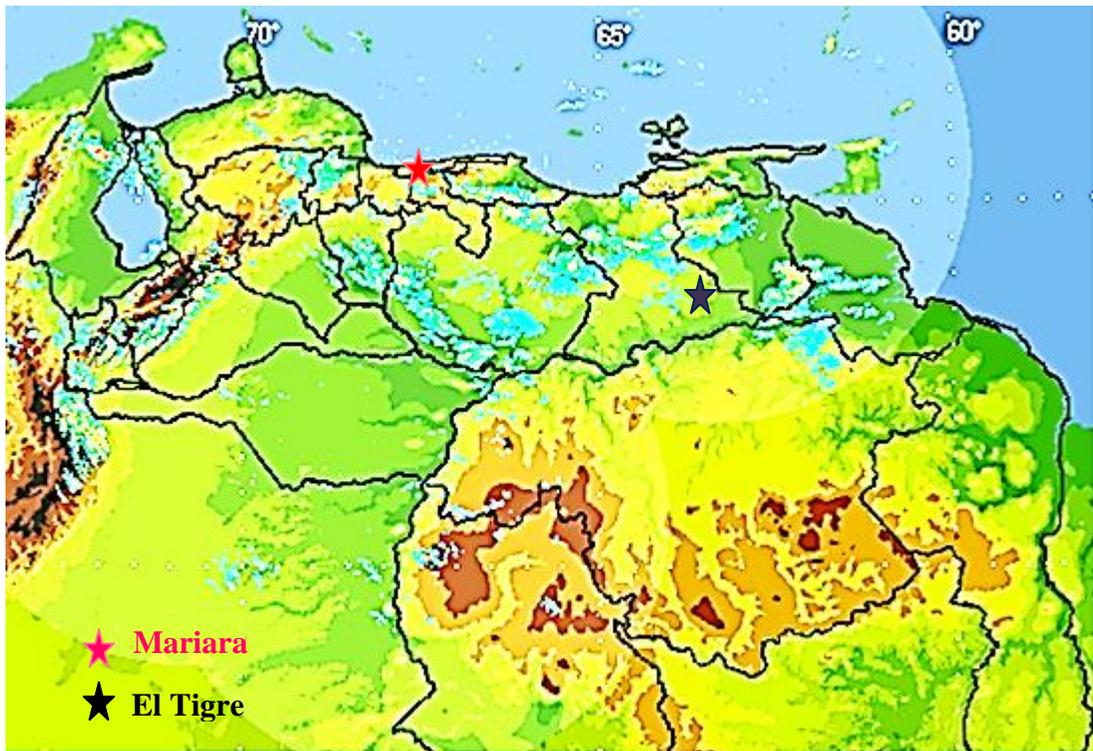


Figura 4.1 Ubicación geográfica de los suelos muestreados
Fuente: INAMEH, 2012

La formación geológica de ambos suelos data del Pleistoceno. El suelo El Tigre presenta una composición litológica constituida por una secuencia espesa de

gravas y arenas asociadas a depósitos clásticos. El clima es de sabana y se caracteriza por presentar altas temperaturas todo el año, con una temperatura promedio anual de 26,2°C y precipitación promedio de 1095,2 mm. anuales, donde el período lluvioso se desarrolla de Mayo a Noviembre y se descarga el 87% de la lluvia, siendo en el mes de Julio cuando se presenta la máxima descarga anual. El relieve varía de plano a muy suave ondulado, con pendientes entre 1-4% (INE, 2007). En los suelos de la zona se desarrollan la actividad ganadera y la agrícola. En esta última se practica la rotación de cultivos: maní y sorgo. Actualmente, estos suelos están cultivados con Pasto Pangola, cultivo utilizado en la alimentación animal.

4.2 Caracterización física y química de los suelos evaluados

En el Cuadro 4.1 se muestran las características físicas y químicas de los horizontes superficiales de los suelos seleccionados, los cuales presentaron diferencias de textura, materia orgánica y capacidad de intercambio catiónico. Esto les confiere diferente capacidad de adsorción y fijación de cadmio (Titova et al., 1996). En cuanto a la textura de los suelos se observa que el suelo El Tigre presenta un alto contenido de partículas gruesas (arena) mientras que en el suelo Mariara, predominan partículas finas (arcillas); que le confiere una alta superficie específica y con ello una amplia superficie de reacción.

Ambos suelos presentan valores medios de pH muy parecidos e inferiores a la neutralidad, y se clasifican como suelos ligeramente ácidos. La presencia de acidez en los suelos ha sido atribuida a diversas razones entre las cuales

Cuadro 4.1 Análisis físicos y químicos de los suelos estudiados

Análisis	Suelo	
	Mariara	El Tigre
Arcilla (%)	50	14
Limo (%)	42	11
Arena (%)	8	74
Textura*	AL	aF
pH (1:1)	6,2	6,0
pH (suelo-KCl 1:1)	4,9	4,4
pH (suelo-K ₂ SO ₄ 1:1)	5,6	4,8
Al intercambiable (cmol.kg ⁻¹ suelo)	0	0
Acidez total intercambiable (cmol.kg ⁻¹ suelo)	0,21	0,21
Materia orgánica (M.O) (g.kg ⁻¹)	3,3	0,4
Ca (mg.kg ⁻¹)	6712	1440
Mg (mg.kg ⁻¹)	645	64
K(mg.kg ⁻¹)	35	7
Na (mg.kg ⁻¹)	8	12
CICE (cmol ₍₊₎ .kg ⁻¹ suelo)	19,6	3,9
Cd(mg.kg ⁻¹)	0,08	0,02
P (mg.kg ⁻¹)	6,8	5,6

* AL: arcillo limoso, aF: areno francoso

podría indicarse la actividad biológica de los organismos en el suelo que tienden a favorecer la liberación de formas metálicas no lábiles (Adamo et al., 2002; Adriano, 2001), así como también a reacciones químicas de descomposición y mineralización de la materia orgánica o meteorización de minerales del suelo.

La acidez del suelo debido a procesos de meteorización está asociada a climas húmedos y a la presencia de materiales geológicos que no tienen restricción de drenaje. En el suelo se lleva a cabo la reacción de hidrólisis y el proceso de lixiviación, este último debido a que el movimiento predominante del agua y de los productos de reacción, es descendente. Del perfil del suelo los iones más solubles, como el Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+ , no causan hidrólisis ácida, sin embargo, el Al^{3+} , Fe^{3+} y Mn^{4+} son básicamente los iones que le confieren acidez al suelo (Zapata, 2006). La composición de la fracción arcilla guarda cierta relación con la lixiviación y acidez del suelo. Se ha observado que en la medida en que la precipitación es mayor, el lavado del silicio aumenta y con ello, la secuencia de la formación de las arcillas en el suelo: minerales primarios seguido por arcilla 2:1, arcilla 1:1 y por último formación de óxidos de Fe y Al (Zapata, 2006).

En cuanto al contenido de materia orgánica, se destaca un contenido medio (2,1 – 4,0 %) en el suelo Mariara, que es ocho veces superior al que presentó el suelo El Tigre, el cual presentó un contenido de 0,4 %.

También, la capacidad de intercambio catiónico efectiva (CICE) del suelo Mariara, fue cinco veces mayor que en el suelo El Tigre, posiblemente debido a

que en este último suelo hay un contenido bajo de materia orgánica (0,4 %) y de coloides inorgánicos (textura arenosa francosa).

En general, un contenido alto de materia orgánica en el suelo y porcentaje de arcillas, además de una alta capacidad de intercambio catiónico, le confieren al suelo una alta capacidad de adsorber cationes metálicos (Kabata-Pendias y Adriano, 1995).

En las figuras 4.2 y 4.3 se muestran las imágenes de la evaluación de la microscopía electrónica de barrido (SEM) obtenidas para la micromorfología del suelo Mariara y el análisis de dispersión de rayos X (EDX) para conocer la composición química de los minerales presentes en las muestras.

En la figura 4.3 se aprecian los porcentajes en masa de cada elemento y el porcentaje de átomos de los elementos presentes en dichas muestras. El microanálisis indicó que los principales elementos presentes en las muestras del

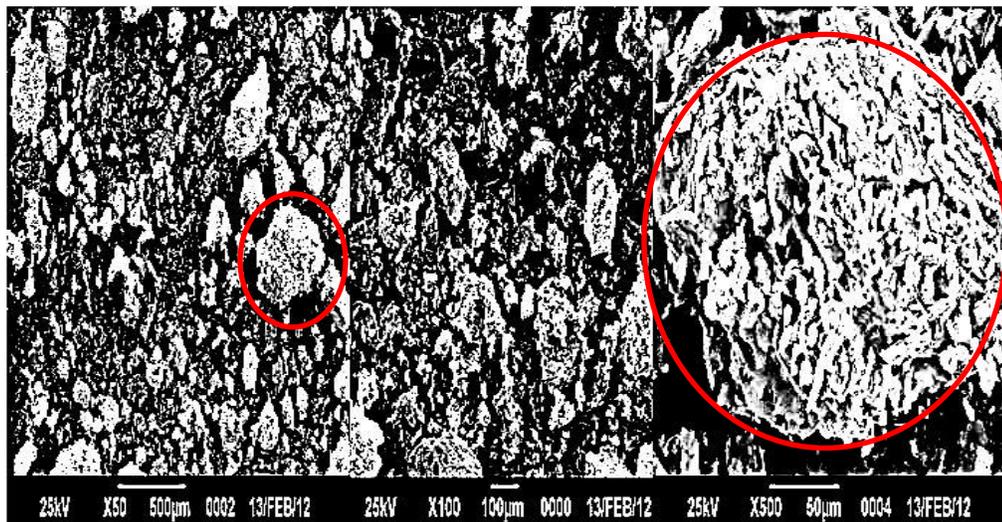


Figura 4.2 Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de muestra del suelo Mariara (50x, 100x, 500x).

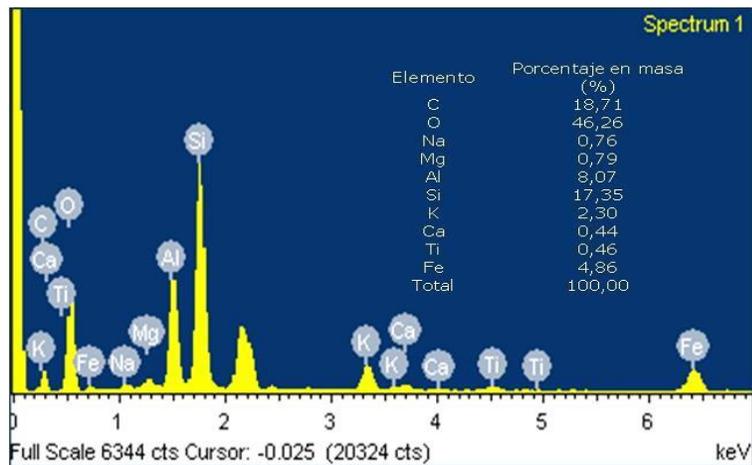


Figura 4.3 Microanálisis elemental de muestra del Suelo Mariara

suelo Mariara son: oxígeno, carbono, silicio, aluminio, hierro, potasio, magnesio, sodio, titanio y calcio.

Dado que el análisis textural de este suelo indica que el porcentaje de arcilla es de 50%, seguido con 42% de limo y 8% de arena; se infiere que el 50% de los componentes inorgánicos de este suelo son minerales secundarios (fracción arcilla) y, la otra mitad, minerales primarios (fracciones arena y limo). La figura 4.2 ilustra la presencia de partículas dispersas de distintos tamaños, entre las que destacan aquellas de colores claros, caracterizadas por una estructura formada por la unión de múltiples láminas alargadas y distinta orientación, con bordes irregulares. Al relacionar esto, el alto contenido de silicio con la micrografía electrónica del suelo Mariara se sugiere la presencia de silicatos laminares (forman hojas) en la fracción fina de este suelo. Además, los análisis químicos indicaron que este suelo tiene una CIC de 20, por lo que, se infiere que

en este suelo predominan, específicamente, silicatos laminares del tipo 2:1. Por otra parte, los contenidos de Al, Fe y Ti indican que dicho suelo está enriquecido con óxidos de Al, Fe, Ti.

En las figuras 4.4 y 4.5 se muestran las imágenes de la evaluación de microscopía electrónica de barrido (SEM) obtenidas para la micromorfología del suelo El Tigre, así como el análisis de dispersión de rayos X (EDX). El microanálisis del mineral muestra que los principales elementos presentes son: oxígeno, carbono, silicio, aluminio y hierro.

El análisis textural de este suelo arrojó un porcentaje elevado de arena (74%), seguido con 14% de arcilla y 11% de limo, lo que sugiere el predominio de minerales primarios. En la micrografía del suelo (figura 4.4) se observan granos grandes bien definidos, de aristas redondeadas, y el análisis elemental arroja un alto contenido de Si y O, por lo que se infiere que el mineral primario que predomina en este suelo es cuarzo. Además se observan partículas más pequeñas, posiblemente asociadas a granos de cuarzo producto del intemperismo, a las arcillas o a la presencia de óxidos de Fe y Al en el suelo, por los resultados del análisis elemental. Estos óxidos exhiben un alto poder de adsorción de cationes metálicos (Adriano, 1986; Schewertman y Taylor, 1977). En cuanto al contenido basal de Cd en los suelos evaluados, el valor obtenido es inferior al contenido promedio de cadmio en suelos agrícolas ($0,8 \text{ mg.kg}^{-1}$) (Guía de Protección Ambiental, 1995).

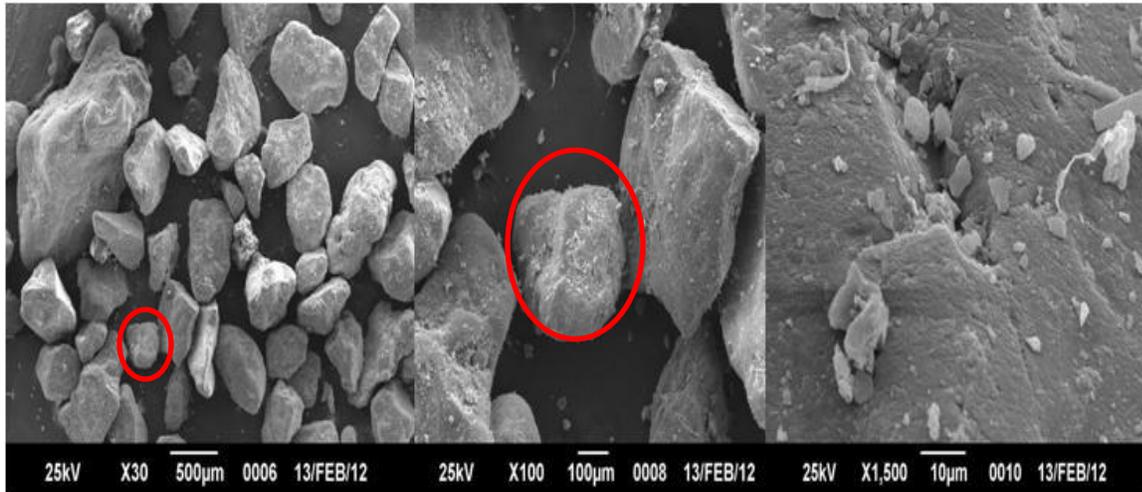


Figura 4.4 Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de muestra del suelo El Tigre(30x,100x,1500x).

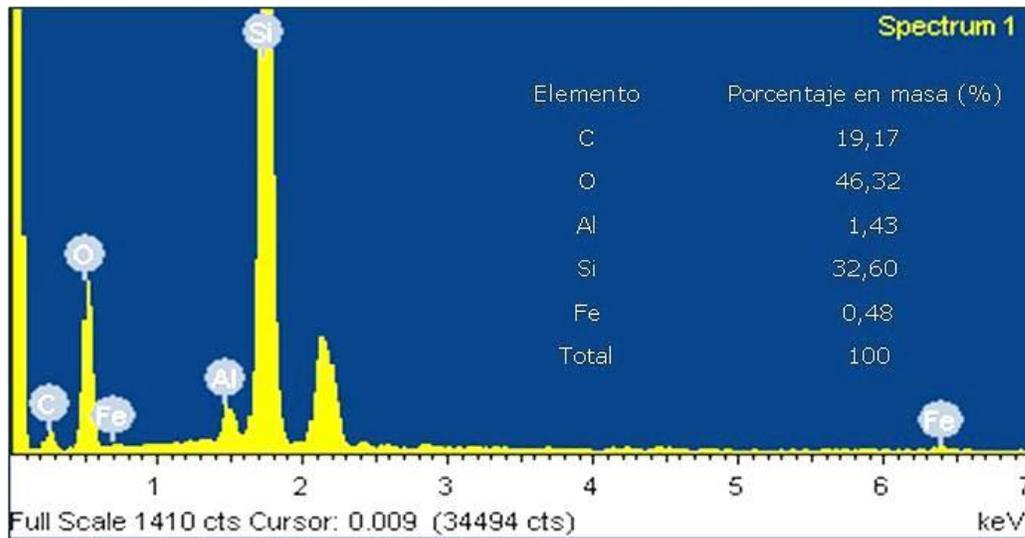


Figura 4.5 Microanálisis elemental de muestra del Suelo El Tigre

4.2.1 Relaciones entre las características y propiedades edáficas de los suelos

En el Cuadro 4.2 se muestran las correlaciones establecidas entre las características edáficas de los suelos Mariara y El Tigre. Algunas de las cuales resultaron estadísticamente significativas.

El contenido de arcilla se correlaciona positivamente con la CICE, Ca, Cd, K, M.O, Mg, P, pH en agua y pH en KCl. Además, la CICE se correlaciona positivamente con el contenido de arcilla, Cd, K, limo, pH en agua y pH en K_2SO_4 con un nivel de significación de 0,05. Esto se debe a la contribución del contenido y tipo de arcilla y contenido de materia orgánica a la CICE del suelo.

Es importante destacar el valor elevado del coeficiente de correlación del contenido total de Cd en el suelo con el contenido de materia orgánica ($1,0000^b$) y la arcilla, Ca y pH ($0,9800^b$) ya que se pueden desarrollar modelos de predicción del contenido de Cd en el suelo en relación a estas variables.

4.3 Adsorción de cadmio en el suelo

4.3.1 Isotermas de adsorción de cadmio en los suelos (sin fertilizante fosfatado).

Para estudiar la adsorción de Cd en los suelos a escala de Laboratorio se realizaron pruebas de ensayo por carga. Las condiciones del ensayo: tiempo de equilibrio y la relación suelo- sol. enriquecedora de Cd, se determinaron en una fase previa.

Cuadro 4.2 Coeficientes de correlación bivariados entre las características de los suelos estudiados (Correlación de Spearman)

	Acidez	Arcilla	Arena	CICE	Ca	Cd	K	Limo	Materia orgánica	Mg	Na	P	pHK ₂ SO ₄
Acidez	1												
Arcilla	0,6708	1											
Arena	-0,6708	-0,8	1										
CICE	0,8402 ^a	0,7984 ^a	-0,8994 ^a	1									
Ca	0,6708	1,0000 ^b	-0,8000	0,7984	1								
Cd	0,6599	0,9837 ^b	-0,787	0,8317 ^a	0,9837 ^b	1							
K	0,7071	0,9487 ^b	0,9487 ^b	0,8911	0,9487 ^b	0,9333 ^b	1						
Limo	0,6708	0,8	1,0000 ^b	0,8924 ^a	0,8	0,787	0,9487 ^b	1					
Materia orgánica	0,6599	0,9837 ^b	-0,787	0,8317 ^a	0,9837 ^b	1,0000 ^b	0,9333 ^b	0,787	1				
Mg	0,7462	0,9535 ^b	-0,7628	0,8508 ^a	0,9535 ^b	0,9380 ^b	0,9045 ^a	0,7628	0,9380 ^b	1			
Na	-0,8281	-0,7407	0,9258 ^a	-0,8407	-0,7407	-0,6983	0,8783 ^a	0,9258 ^b	-0,6983	-0,7062	1		
P	0,6211	0,9258 ^a	-0,7407	0,7247	0,9258 ^a	0,9411 ^b	0,8783 ^a	0,7407	0,9411 ^b	0,7945	-0,7143	1	
pHK ₂ SO ₄	0,6708	0,8	1,0000 ^b	0,8924 ^a	0,8	0,787	0,9487 ^b	1,0000 ^b	0,787	0,7628	0,9258 ^b	0,7407	1
pHKCl	0,6708	1,0000 ^b	-0,8000	0,7984	1,0000 ^b	0,9837 ^b	0,9045 ^a	0,8	0,9837 ^b	0,9535 ^b	-0,7407	0,9258 ^a	0,8
pH Agua	0,7462	0,9535 ^b	-0,7628	0,8508 ^a	0,9535 ^b	0,938 ^b		0,7628	0,9380 ^b	1,0000 ^b	-0,7062	0,7945	0,7628

^a la correlación es significativa al nivel de 0,05

^b la correlación es significativa al nivel de 0,01

En la figura 4.6 se muestra que la capacidad de adsorción de Cd en el suelo Mariara, aumenta al disminuir la relación suelo-solución enriquecedora, mientras que en el suelo El Tigre no se observa esta dependencia, atribuida a las características de este suelo, en donde la dosis Cd utilizada pudo haber saturado los sitios de adsorción de este suelo. Cabe destacar, que entre las características físicas y químicas del suelo El Tigre destacan la textura arenofrancosa, el menor contenido de materia orgánica y baja capacidad de intercambio catiónico, que le confieren un potencial bajo de adsorción del metal. Estos resultados son comparables con los obtenidos por Chen et al. (2007), quienes ensayaron con un suelo franco arenoso y otro arcillo limoso, distintas relaciones suelo-solución; y encontraron que a partir de la relación 1:20 la cantidad de Cd adsorbido en los suelos estudiados se hacía constante.

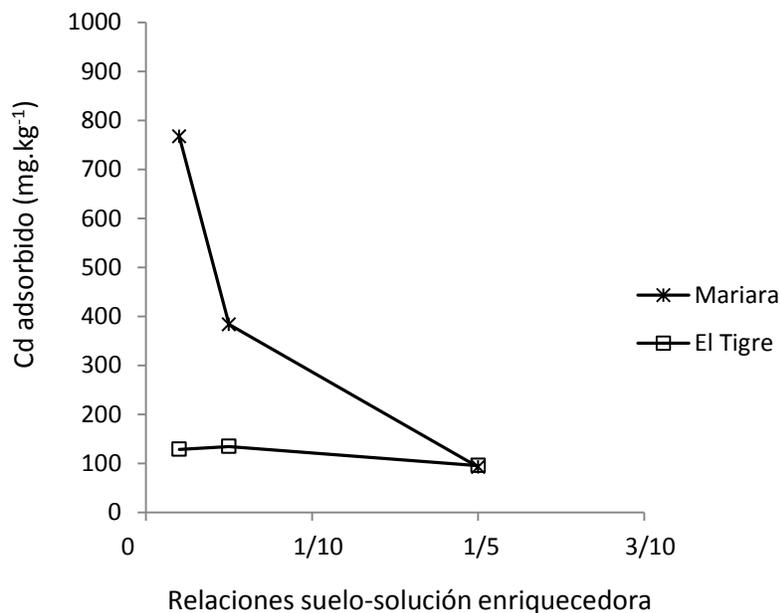


Figura 4.6 Capacidad de adsorción de Cd con respecto a la relación suelo-solución enriquecedora

Considerando la experiencia anterior y con base a trabajos realizados por Ramachandran et al. (1999), Ahumada et al. (1995) y Christensen (1984), la relación suelo-solución enriquecedora fue 1:50. Considerando esta relación, para la construcción de las isotermas de adsorción de cadmio en los suelos, el ensayo se realizó con una mezcla de 0,4 g de suelo y 20 mL. de solución.

En cuanto al ensayo realizado para determinar el tiempo óptimo de equilibrio se obtuvo que en las mezclas suelo-solución enriquecedora con cadmio, el equilibrio se alcanzó a las dos (02) horas de contacto, momento a partir del cual no se observaron cambios significativos en la cantidad de Cd adsorbido en los suelos.

4.3.2 Resultados de las isotermas de adsorción de cadmio

Las figuras 4.7 y 4.8 ilustran las isotermas de adsorción del cadmio de los suelos Mariara y El Tigre, se consideró para el estudio una relación suelo-solución enriquecedora de Cd de 1:50 y un tiempo óptimo de equilibrio de las muestras de dos (02) horas, con agitación a 480 rpm en agitador horizontal.

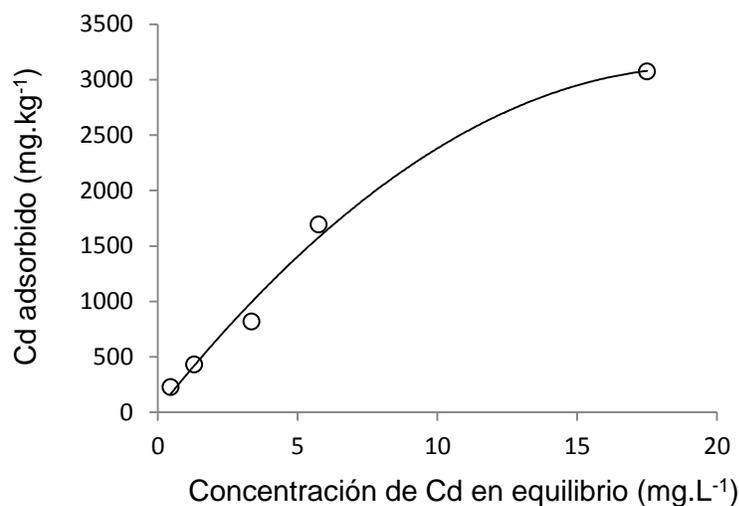


Figura 4.7 Isoterma de adsorción de cadmio. Suelo Mariara

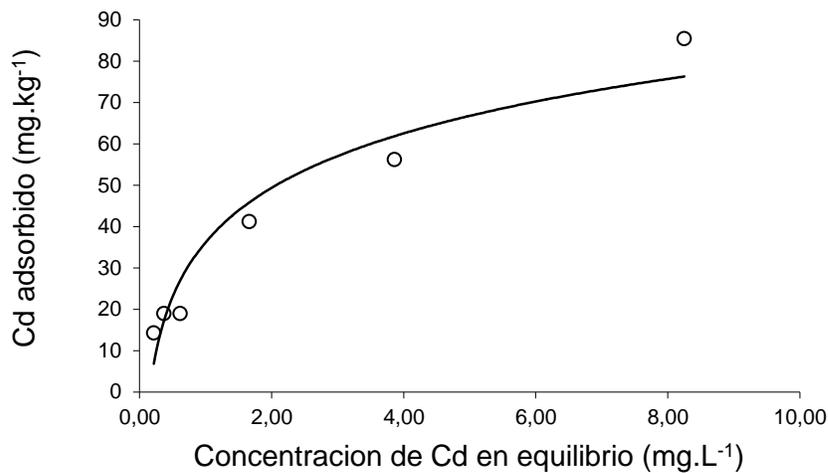


Figura 4.8 Isoterma de adsorción de cadmio. Suelo El Tigre

Para obtener las isotermas se graficó la concentración de Cd en equilibrio con respecto a la cantidad de Cd adsorbido.kg⁻¹ de suelo (figuras 4.7 y 4.8). En las mismas se observa que la adsorción de Cd en el suelo Mariara es mayor que en el suelo El Tigre. Esta tendencia se corresponde con la capacidad de intercambio catiónico de los suelos, 19,6 el suelo Mariara y 3,1 el suelo El Tigre, así como también, con el contenido de calcio en los suelos estudiados, tal como se muestra en el Cuadro N° 4.1. La presencia de un alto contenido de Ca²⁺ en los suelos posiblemente influyó en la adsorción de Cd en los mismos. Debido a la afinidad química entre los cationes Ca²⁺ y Cd²⁺, este último tiende a competir por los sitios activos de adsorción del suelo, generando un problema ambiental, dado que el Ca²⁺ es un nutriente principal y el Cd²⁺ es un elemento tóxico. Cabe destacar que, la absorción de Cd por un cultivo no sólo depende de la actividad

del ion metálico en la solución del suelo, ya que el metal podría estar disponible para la planta desde la fase sólida, mediante el proceso de difusión.

Estos resultados están en concordancia con los obtenidos por otros investigadores como Liao y Selin (2009) y Díaz *et al.* (2005), quienes señalaron que el proceso de adsorción de Cd en los suelos está relacionado principalmente con la CICE y el contenido de calcio. Contreras *et al.* (2005), estudiaron el efecto de la adición de calcio en suelos de texturas contrastantes, y señalan que la cantidad de Cd disponible en el suelo disminuyó en la medida que se incrementó la dosis de calcio añadida.

En el Cuadro 4.3, se muestran los valores de los parámetros de las isothermas de adsorción en los suelos evaluados, mediante el uso de las ecuaciones de Langmuir y de Freundlich.

La isoterma para el suelo Mariara mostró un buen ajuste con ambos modelos, siendo mejor el modelo de Langmuir, con una correlación cercana a 1. Los valores de los parámetros “ $X_{máx}$ ” y “ k ” en el modelo de Langmuir representan la adsorción máxima y los valores de energía de enlace relativa. El cambio en la pendiente de la isoterma de Langmuir ha sido relacionado con el cambio en la energía de adsorción a nivel de las superficies adsorbentes del suelo (Ho y McKay, 2002)

Es importante destacar que el cambio en la energía de adsorción evidencia que en el sistema metal-fase sólida del suelo, actúan dos mecanismos de adsorción. Uno que se presenta a bajas concentraciones del metal y el otro que se presenta

para concentraciones más altas. La primera parte de la curva corresponde al primer grado de saturación, en donde se ocupan los sitios disponibles de la superficie de intercambio. La segunda parte de la curva corresponde a la formación posterior de nuevos sitios de adsorción.

Cuadro 4.3 Adsorción de Cd: coeficientes derivados de la isoterma de Langmuir y de Freundlich, mediante análisis de regresión no lineal

Suelos	Parámetros de Langmuir			Parámetros de Freundlich		
	R ²	a _L	K _L	R ²	K _F	n _F
Mariara	0,996	0,061	5917,16	0,966	626,59	0,497
El Tigre	0,962	0,366	108,212	0,991	29,27	0,506

R²: coeficiente de determinación. a_L: constante asociada a la energía de enlace. K_L: adsorción máxima de Cd (mg.kg⁻¹); K_F: capacidad de adsorción de Cd (mg.kg⁻¹ suelo). n_F: constante relacionada con la velocidad de adsorción

En el suelo El Tigre los datos de adsorción de cadmio mostraron un mejor ajuste al modelo de Freundlich que al modelo de Langmuir, en el rango de concentraciones utilizado.

El modelo de Freundlich es una expresión empírica que considera la heterogeneidad de la superficie de adsorción y la distribución exponencial de los sitios de adsorción, y supone que la misma disminuye exponencialmente en la medida que se incrementa la superficie cubierta.

Por otra parte, Krishnamurti et al. (1999) relacionaron el parámetro “n_F” de la isoterma de Freundlich, con las propiedades de las superficies adsorbentes. De acuerdo con esto, el cambio de la pendiente en la isoterma estaría asociado a un

cambio en la energía de adsorción en la superficie, debido a la presencia de sitios en los que el metal es adsorbido con distinta intensidad. Los valores reportados del parámetro “ n_F ” en ambos suelos no muestran diferencias significativas, por lo que en ambos suelos están presentes sitios de adsorción del metal de características similares, pero en diferentes cantidades, dado que el valor del parámetro K_F de la ecuación de Freundlich fue mayor en el suelo Mariara. Este parámetro corresponde a la relación entre la cantidad de metal adsorbido y la concentración de metal en el equilibrio (Krisnamurthi *et al.*, 1999).

En general, el proceso de adsorción de Cd en los suelos depende de las propiedades físicas y químicas del mismo, así como también de las características intrínsecas del metal, por lo que la capacidad de adsorción de Cd no puede ser explicada por un solo modelo en particular (Miranda *et al.*, 2002).

4.4 Evaluación del efecto del fósforo sobre la adsorción de cadmio

Para medir el efecto del fósforo sobre la adsorción de cadmio se realizó un ensayo de incubación de los suelos con fósforo (equivalente a $70 \text{ Kg. ha}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$), por diez días. El suelo se equilibró con distintas dosis de cadmio y el estudio de adsorción se realizó a partir de las isothermas de adsorción de Freundlich y Langmuir.

4.4.1 Ensayo de incubación del suelo con añadido de fósforo

El experimento se realizó bajo un diseño factorial de 2×6 . Para el suelo Mariara, los resultados del análisis de la varianza se muestran en el cuadro 4.4, y el efecto

del fósforo sobre la adsorción de Cd se muestra en la figura 4.9. Estos datos se obtuvieron mediante el programa Minitab 15.

Al comparar los valores del estadístico F obtenido para los factores correspondientes al contenido de fósforo en el suelo, el contenido de cadmio en el suelo y los niveles de 0 y 70 Kg.ha⁻¹ P₂O₅ para el fósforo y de 5, 10, 20, 40, 80 y 160 mg.L⁻¹ de Cd aplicado, así como las interacciones entre los factores, con

Cuadro 4.4 Análisis de la varianza en el estudio del efecto del fósforo sobre la adsorción de cadmio en el suelo Mariara

Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F	P
Con/Sin P	1	69962	69962	27,76	0,000
Tratamiento	5	90888178	18177636	7213,32	0,000
Con/Sin P	5	326175	65235	25,89	0,000
*Tratamiento					
Error	24	60480	2520		
Total	35	91344795			
R ² =99,93			R ² ajustado=99,90		

los valores F teóricos correspondientes: factores (F= 4,26), niveles (F=2,62) e interacciones (F=2,62); se evidenció la existencia de diferencias significativas en cuanto a la adsorción de cadmio si se adiciona o no fósforo al suelo y si se adicionan diferentes dosis de cadmio al suelo.

En la figura 4.9 se ilustra el efecto de interacción entre ambos factores, por lo que se comprueba que la adición de fósforo en el suelo afecta la adsorción de Cd. Cuando las dosis de cadmio aplicadas al suelo son inferiores a 25 mg.kg⁻¹, hay mayor adsorción de Cd en el suelo incubado con fósforo y a dosis superiores de

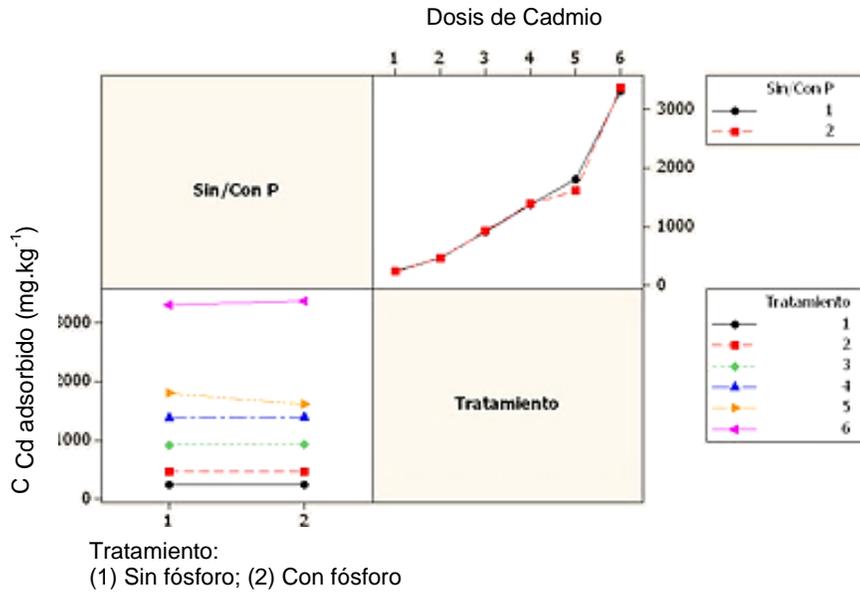


Figura 4.9. Efecto del fósforo sobre la adsorción de Cd en el suelo Mariara

25 mg.kg⁻¹, el Cd adsorbido es mayor en las unidades experimentales sin fósforo.

El análisis de la varianza para el suelo El Tigre se muestra en el cuadro 4.5 y el efecto del fósforo sobre la adsorción de Cd se muestra en la figura 4.10; estos resultados fueron obtenidos mediante el programa Minitab 15.

Cuadro 4.5 Análisis de la varianza en el estudio del efecto del fósforo sobre la adsorción de cadmio en el suelo El Tigre

Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F	P
Con/Sin P	1	5841,2	5841,2	854,51	0,000
Tratamiento	5	71290,7	14258,1	2085,82	0,000
Con/Sin P *Tratamiento	5	11835,9	2367,2	346,29	0,000
Error	24	164,1	6,8		
Total	35	89131,8			
R ² =99,82			R ² ajustado=99,73		

Al comparar los valores del estadístico F con los valores teóricos de los factores ($F=4,26$), niveles ($F=2,62$) e interacciones ($F=2,62$), se evidenciaron diferencias significativas en cuanto a los factores, niveles e interacciones. La figura 4.10 muestra que el suelo incubado con fósforo (línea roja en la figura superior) mostró mayor adsorción de cadmio cuando la dosis de cadmio utilizada fue mayor de $0,75 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Tratamiento 3).

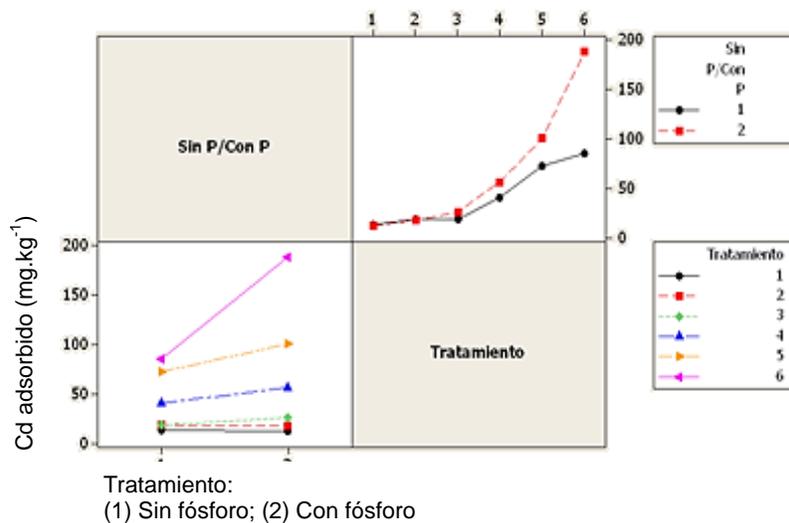


Figura 4.10 Efecto del fósforo sobre la adsorción de Cd en El suelo el Tigre

4.4.2 Isotermas de adsorción de cadmio. Efecto del fósforo

Para continuar con la evaluación del efecto del fósforo sobre la adsorción de cadmio, se construyeron las isotermas de adsorción de cadmio de todos los suelos incubados con fósforo. Las isotermas de Freundlich mostraron un mejor ajuste de los datos de ambos suelos. Los parámetros de la isoterma cada suelo sin fósforo y con fósforo, se muestran en el cuadro 4.6. En los dos suelos, se observa que la incubación con fósforo produjo un incremento en la adsorción de cadmio, reflejado en los valores de “ K_F ”.

Cuadro 4.6 Coeficientes derivados de la isoterma de Freundlich en los suelos incubados con y sin fósforo

Suelos	Sin Fósforo		R ²	Con Fósforo		R ²
	K _F	n _F		K _F	n _F	
El Tigre	29,30	0,50	0,979	43,6415	0,822	0,994
Mariara	401,33	0,65	0,972	522,035	0,505	0,989

Este incremento en la retención de cadmio podría estar asociado con el aumento de las cargas negativas en la superficie de las partículas del suelo, producido por la adsorción de fosfato. Esto crearía condiciones electrostáticas más favorables para la adsorción de cadmio, ya sea directamente en la superficie de las partículas del suelo y sobre el fosfato previamente adsorbido; estos resultados se corresponden a lo reportado con Ahumada (1995).

El parámetro “n_F” de Freundlich está asociado a la velocidad de adsorción de Cd en cada suelo. En el cuadro 4.6 se observa un aumento en su valor en el suelo El Tigre con fósforo, comparado con el valor en el mismo suelo, sin fósforo. Esto permite deducir que la incorporación de aniones del fósforo favorece la velocidad de adsorción del metal en este suelo debido a que se crean nuevos sitios de retención del metal. Este comportamiento fue contrario a lo que ocurrió en el suelo Mariara, en donde se obtuvo un mayor valor en el suelo sin fósforo. Se presume que la incorporación de aniones de fósforo en este suelo no permitió la aparición de sitios nuevos de adsorción, restringiendo la incorporación del metal en los coloides del suelo. En este suelo aumentó la adsorción del metal, pero a una menor velocidad.

4.5 Selección del modelo de adsorción

El planteamiento de un modelo matemático, busca un ajuste de los datos experimentales con exactitud y a su vez, que sea consistente con los mecanismos de adsorción propuestos.

Usualmente, la propuesta de un solo mecanismo no es suficiente para definir la cinética de adsorción, ya que éste puede cambiar durante el tiempo en el cual se realiza el experimento. Ho et al. (2000) plantearon tres modelos de adsorción como posibles responsables de la cinética de adsorción de los contaminantes en el suelo.

El procedimiento de selección planteado por estos investigadores se muestra en la figura 4.11. Con base a este criterio de selección se realizó la prueba de $t^{1/2}$ con el propósito de determinar si el modelo de transferencia de masa por difusión permite el ajuste de los datos de la cinética de adsorción del cadmio en los suelos seleccionados.

Estos datos se obtuvieron luego de realizar un experimento en el que se puso en contacto cada suelo con el metal, durante distintos lapsos de tiempo. Seguidamente se graficó la concentración de Cd en un tiempo determinado, $q_{(t)}$, en función de la raíz cuadrada del tiempo de contacto del suelo con el metal ($t^{1/2}$). Los resultados de esta experiencia se muestran a continuación.

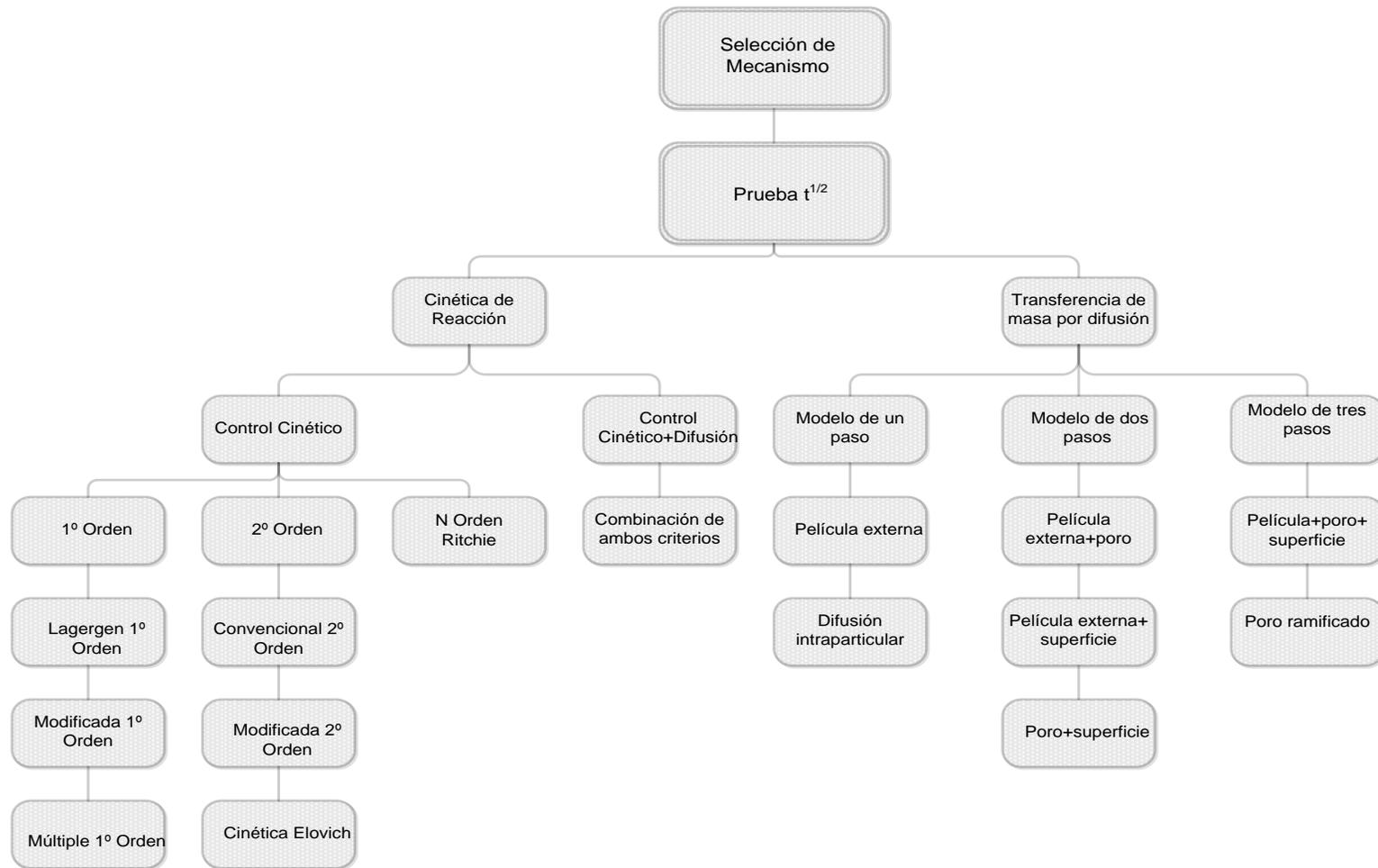


Figura N° 4.11. Procedimiento de selección del mecanismo de adsorción de cadmio en suelos
 (Fuente: Ho et al., 2000)

4.5.1 Aplicación de la prueba de $t^{1/2}$

En la figura 4.12 se ilustra la dependencia del Cd adsorbido respecto al tiempo de contacto con suelo.

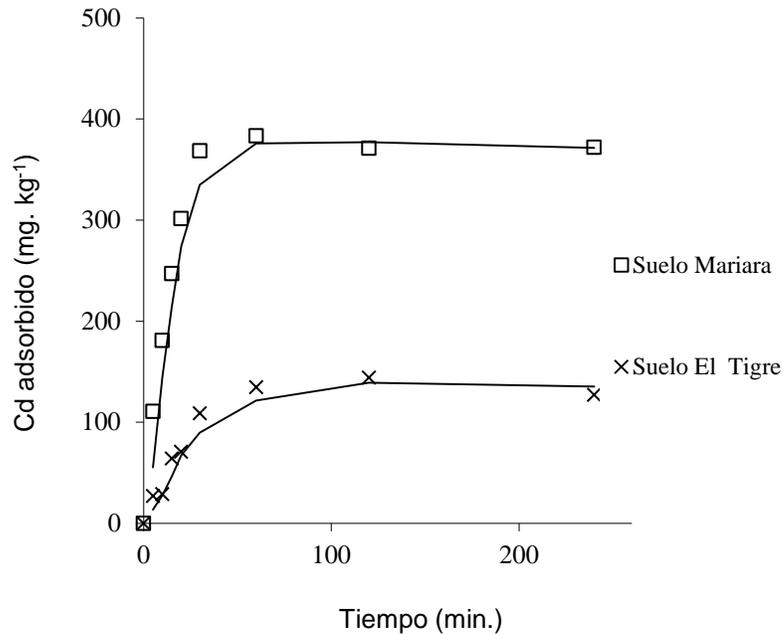


Figura 4.12 Cantidad de cadmio adsorbido en función del tiempo de contacto con una solución enriquecida con cadmio

La figura 4.12 muestra que, en ambos suelos estudiados, la cantidad de Cd adsorbido aumenta rápidamente en los primeros treinta minutos del ensayo, y además, el sistema alcanza el equilibrio a los 120 minutos de contacto, momento a partir del cual no se observan cambios significativos en la cantidad de Cd adsorbido.

En los dos suelos el análisis de varianza mostró la existencia de diferencias significativas ($p < 0.05$) en la cantidad de Cd adsorbido para los distintos tiempos de agitación estudiados, sin embargo, la prueba de Tukey indicó que no hubo cambios significativos (95% de confianza) en la adsorción del metal después de un lapso de dos (2) horas de agitación, por lo que se seleccionó este valor como “tiempo óptimo de equilibrio”.

En general, si el equilibrio se alcanza en un lapso de tres horas, el modelo cinético es el que mejor explica el proceso de adsorción de cadmio en estos suelos, mientras que por encima de veinticuatro horas, el modelo de difusión es el que controla este proceso.

Entre tres y veinticuatro horas ambos procesos participan en la cinética de adsorción del metal en el suelo (Ho et al., 2000).

Una forma más apropiada para dilucidar cuál de estos dos modelos es el que controla la adsorción de cadmio en los suelos en estudio, se logra mediante la representación gráfica de la cantidad de Cd adsorbido en el suelo en función de la raíz cuadrada del tiempo de contacto, $t^{1/2}$.

Si la representación de los puntos se ajusta a una línea recta que pasa por el origen, el proceso de adsorción es controlado por el modelo de difusión intraparticular (Ho et al. 2000).

Los resultados de esta prueba se muestran en la figura 4.13.

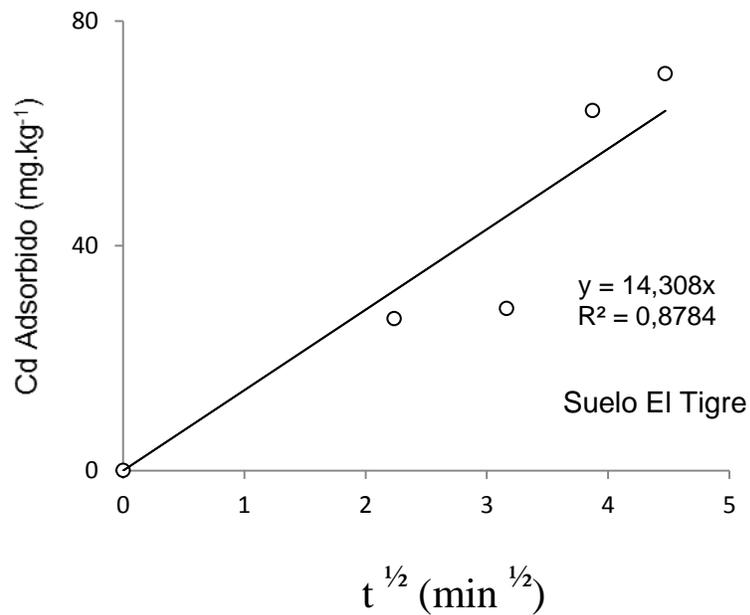
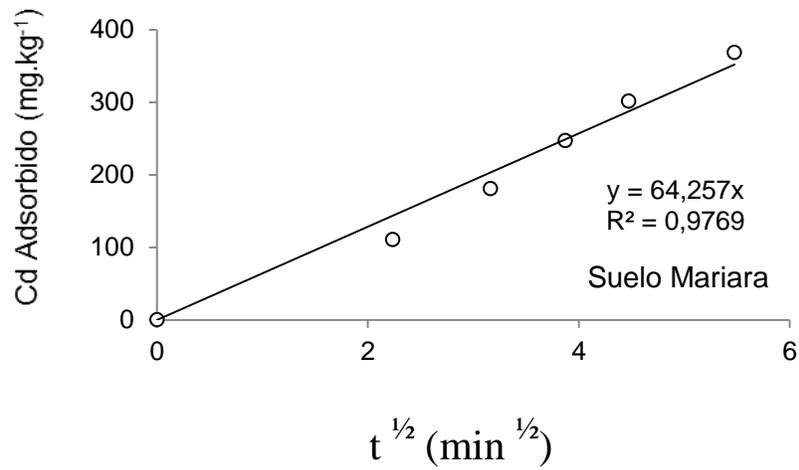


Figura N° 4.13 Cantidad de Cd adsorbido en función de la raíz cuadrada del tiempo de contacto ($t^{1/2}$) en los suelos Mariara y El Tigre.

Con respecto al suelo Mariara, al trazar una línea recta a través de los puntos correspondientes a las primeras horas de contacto del suelo con la solución de Cd, se observa que la misma tiende a pasar por el origen, con un coeficiente de determinación ($R^2=0,977$). Este resultado es indicativo de un efecto significativo de la difusión de iones del metal dentro de los poros del suelo (Ho et al., 2000), y se explica por las características que tiene este suelo, alta CIC y contenido medio de materia orgánica, que le confieren una alta superficie de contacto y afinidad por el metal presente en la solución del suelo, y por lo tanto la difusión intraparticular tiene un efecto significativo en el proceso de adsorción durante la fase inicial de contacto entre el suelo y el metal.

En el caso del suelo El Tigre, al aplicar la prueba de raíz de t, el coeficiente de determinación ($R^2=0,8784$) de la recta trazada, fue menor que el obtenido en el suelo Mariara, lo cual indica que el modelo de difusión intraparticular, tiene un efecto apreciable en el proceso de adsorción de Cd en este sistema. El bajo contenido de materia orgánica y baja CIC en el suelo El Tigre le confieren poca afinidad por el metal en la solución del suelo y aumenta la resistencia a la difusión en la película adyacente a las partículas del mismo.

Con la finalidad de despejar la interrogante acerca de si, de manera general, es el mecanismo de difusión la etapa que controla la cinética del Cd en estos suelos, se procedió a resolver la ecuación de difusión, empleando las aproximaciones de Vermeulen (Ec. 15) y Paterson (Ec.18).

Para obtener los parámetros requeridos por las ecuaciones de difusión, se consideró la condición frontera $U_{(t)}=0$ para $t=0$. Las ecuaciones se ajustaron a los

datos por medio un análisis de regresión no lineal por mínimos cuadrados. Se utilizó el algoritmo Levenberg-Marquardt, que es un promedio ponderado de los métodos numéricos de Newton, y el método de descenso rápido. La ponderación se inclina hacia el método de descenso rápido en la búsqueda de una aproximación inicial precisa de la solución, hasta que se descubre la convergencia, en ese momento el método se inclina hacia el método de Newton, para aprovechar su rapidez de convergencia.

Para utilizar estas aproximaciones se requieren algunos parámetros, tales como el diámetro promedio de las partículas del suelo y el parámetro ω , los cuales se determinaron a partir del análisis de microscopía electrónica y los análisis físicos y químicos realizados a los suelos. En el suelo Mariara el diámetro promedio de partícula es de 0,025 cm y el valor de $\omega = 0,33$, mientras que para el suelo El Tigre se utilizó un diámetro promedio de 0,05 cm y $\omega = 0,33$. Los valores de ω se determinaron a partir de las concentraciones de los cationes cambiabiles en los suelos y la CIC.

Las figuras 4.14 y 4.15, muestran el ajuste de las aproximaciones de Vermeulen y Paterson a los datos de la cinética de los suelos Mariara y El Tigre respectivamente. Los datos de los suelos Mariara y El Tigre se ajustaron de manera aceptable a la ecuación de difusión descrita por Vermeulen, lo que sugiere que esta etapa controla parte del proceso de adsorción de Cd en estos suelos, en los primeros minutos de contacto del metal con el suelo. En el cuadro 4.7 se observan los coeficientes de difusión obtenidos mediante regresión no lineal de los datos por las aproximaciones de Vermeulen y Paterson.

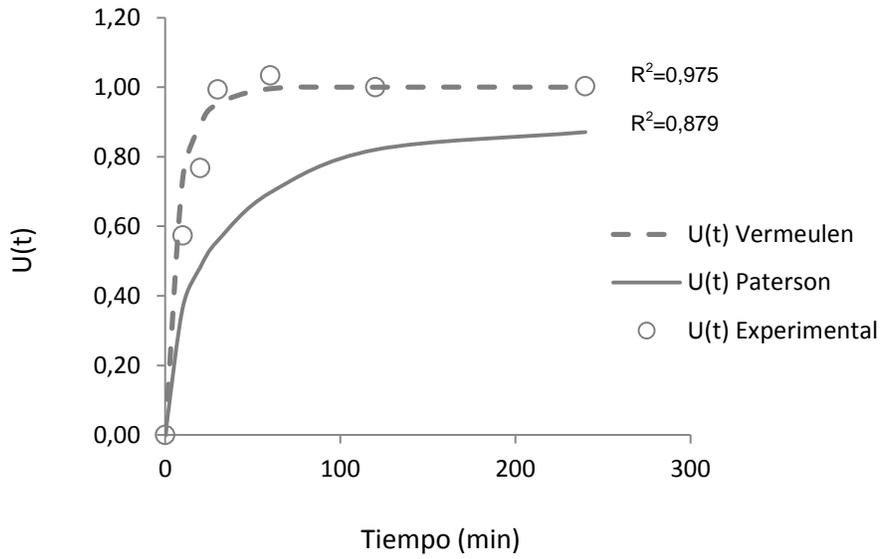


Figura 4.14. Conversión fraccional en equilibrio de iones Cd^{2+} ($U(t)$), en función del tiempo, ajustada a los modelos de Vermeulen y Paterson, para el suelo Mariara

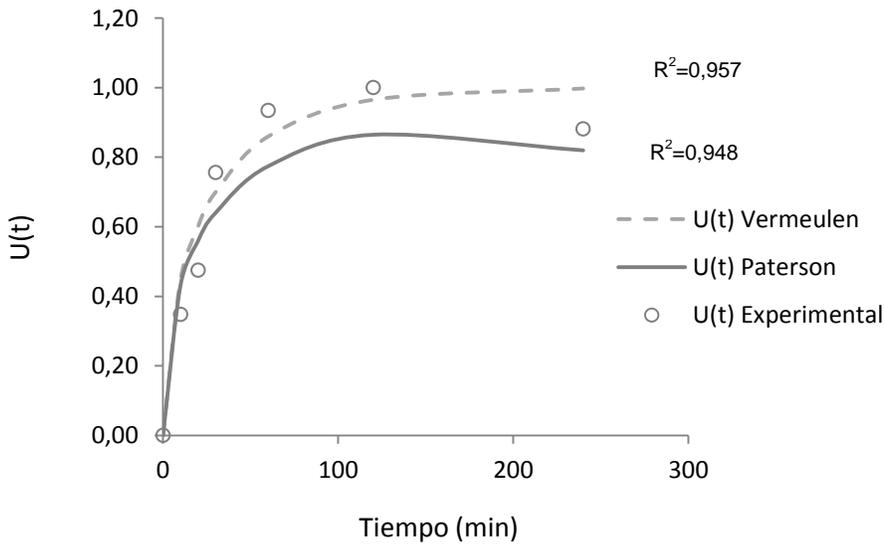


Figura 4.15 Conversión fraccional en equilibrio de iones Cd^{2+} ($U(t)$), en función del tiempo, ajustada a los modelos de Vermeulen y Paterson, para el suelo El Tigre.

**Cuadro 4.7. Coeficientes de difusión de Vermeulen y Paterson.
Suelos Mariara y El Tigre**

Modelo de Difusión	Ds (cm ² .min ⁻¹)	
	Suelo Mariara	Suelo El Tigre
Vermeulen	1,850x10 ⁻⁸	2,36x10 ⁻⁸
Paterson	2,178x10 ⁻⁹	1,47x10 ⁻⁸

Se observa que el coeficiente de difusión del suelo El Tigre, tanto por la aproximación de Vermeulen, como por Paterson, fue 1,27 y 6,8 veces mayor que el del suelo Mariara, respectivamente. La diferencia entre los valores del coeficiente de difusión obtenidos mediante ambas aproximaciones puede estar relacionada con los distintos tamaños de poro presentes en cada suelo. La presencia de poros más grandes en el suelo El Tigre, permiten que la difusión intraparticular por diferencia de concentraciones, tenga un efecto mayor en el proceso de adsorción de Cd en este sistema.

En en ambos suelos, el equilibrio se alcanza dentro de las primeras tres horas y la representación gráfica de la cantidad de Cd adsorbido en el suelo en función de la raíz cuadrada del tiempo de contacto, $t^{1/2}$ es una línea recta que no pasa por el origen. Por lo tanto, se plantea que el proceso de adsorción de cadmio en ambos suelos puede ser explicado mediante una combinación de los mecanismos de transferencia de masa por difusión y de cinética de reacción.

Estos resultados están en concordancia con los obtenidos por Ramachandran y D`Souza, (1999) y Ahumada *et al.* (1995), además de otros investigadores, quienes indican que las curvas de velocidad en los procesos de adsorción de metales en suelos están divididas en dos etapas: una primera etapa rápida que tendría lugar en los primeros minutos de contacto y una segunda etapa, más lenta, que tardaría en algunos casos varias horas.

Ahora bien, con la finalidad de establecer la influencia del modelo cinético de reacción sobre la adsorción de Cd en ambos suelos, se evaluaron cuatro modelos cinéticos. Dado que algunos de estos modelos requieren datos relacionados con la cinética de adsorción del metal en el suelo, se consideraron los parámetros de adsorción de cadmio en estos suelos, basados en las ecuaciones de Freundlich y Langmuir.

4.6 Cinética de adsorción de cadmio en los suelos

4.6.1 Modelos cinéticos de reacción

Los datos experimentales mostrados en las figuras 4.14 y 4.15 se ajustaron tanto por regresión lineal como por regresión no lineal, debido posiblemente a que la transformación de las ecuaciones a la forma lineal podría llevar al no cumplimiento de los supuestos de normalidad, homogeneidad, heterocedasticidad, al emplear el método de mínimos cuadrados para evaluar los diferentes modelos. Sin embargo, en el trabajo sólo se muestran los resultados del ajuste de los datos mediante una regresión no lineal, ya que con este análisis se obtuvo el mínimo error estándar. Los modelos cinéticos empleados para el

ajuste de los datos fueron el de Pseudo Primer Orden, Elovich, Potencial Fraccionaria y Difusión Parabólica.

Modelo de Pseudo Primer Orden o Lagergen

En la figuras 4.16 y 4.17 se muestran los ajustes de los datos de la cinética de adsorción de Cd en función del tiempo, por regresión no lineal, de la ecuación de Pseudo Primer Orden, para los suelos Mariara y El Tigre respectivamente. En el suelo Mariara, los datos experimentales mostraron un buen ajuste con los valores predichos por el modelo en todo el intervalo de tiempo en que se realizó el experimento, a diferencia del suelo El Tigre, en donde el modelo no ajustó en su totalidad los datos de la cinética de adsorción de Cd.

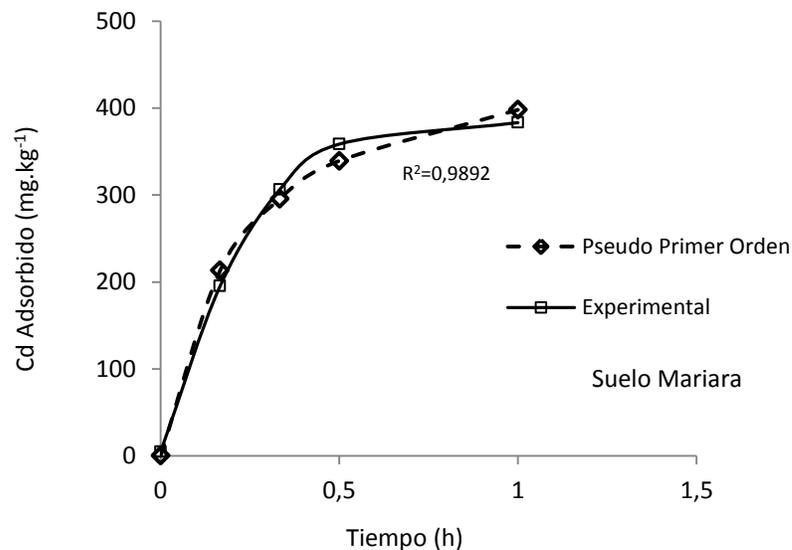


Figura 4.16. Adsorción de cadmio en función del tiempo, ajustada al Modelo de Pseudo Primer Orden, para el suelo Mariara

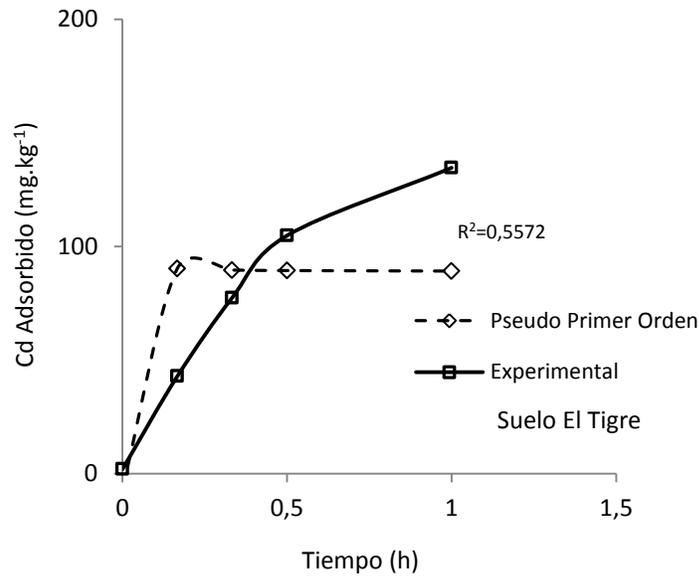


Figura 4.17 Adsorción de cadmio en función del tiempo, ajustada al modelo de Pseudo Primer Orden, para el suelo El Tigre

Cabe destacar que los modelos de Primer Orden permiten describir las reacciones en la interfase sólido-solución del suelo, en dos etapas, la primera es una etapa rápida de reacción y la segunda por una etapa más lenta.

Varios investigadores asocian este comportamiento con la accesibilidad del adsorbato por los sitios del adsorbente, en donde los sitios externos del adsorbente son de fácil accesibilidad, mientras que los sitios internos son difícilmente accesibles (Cortés, 2007; Wen et al., 2006). Estas dos etapas se visualizan en las figuras 4.16 y 4.17. La primera etapa está representada por la pendiente de la curva en los primeros 30 minutos del ensayo y la segunda, durante el tiempo restante del experimento.

De esta manera, se indica que el modelo de Pseudo Primer Orden se ajusta a los datos de cinética de adsorción de cadmio en el suelo Mariara, en donde se plantea que el mecanismo de difusión de película es el que controla este proceso de adsorción.

Sin embargo, para describir el proceso de adsorción en sistemas heterogéneos no se recomienda el uso de modelos cinéticos simples, como ecuaciones de primer y segundo orden (Cortés, 2007), por lo que se emplearon otros modelos cinéticos para el estudio de los procesos de adsorción en ambos suelos.

Modelo de Elovich

En la figuras 4.18 y 4.19 se muestran los datos de la cinética de adsorción de Cd en función del tiempo, por regresión no lineal, a partir de la ecuación de Elovich, expresada por la ecuación 22, para los suelos Mariara y El Tigre respectivamente.

En ambos suelos, los datos experimentales no mostraron un buen ajuste con los predichos por el modelo. Los coeficientes de correlación fueron bajos ($R^2=0,9042$ Mariara y $R^2=0,7464$ El Tigre), comparados con los obtenidos para los otros modelos.

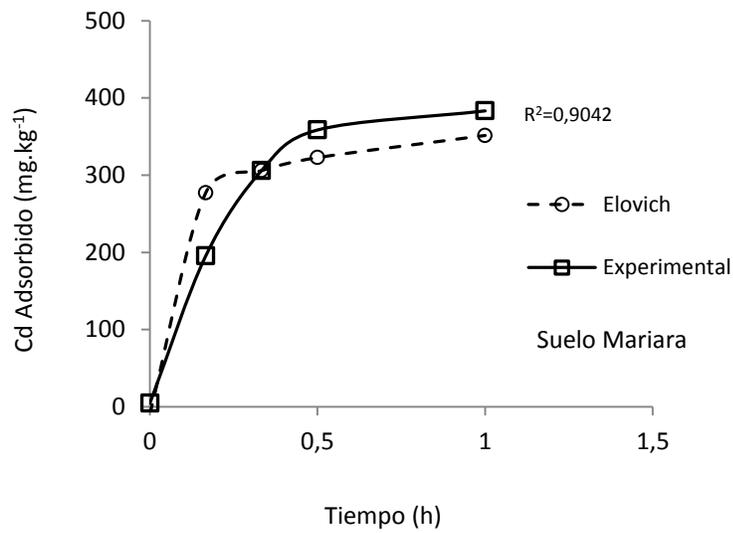


Figura 4.18 Adsorción de cadmio en función del tiempo, ajustada al modelo de Elovich, para el suelo Mariara

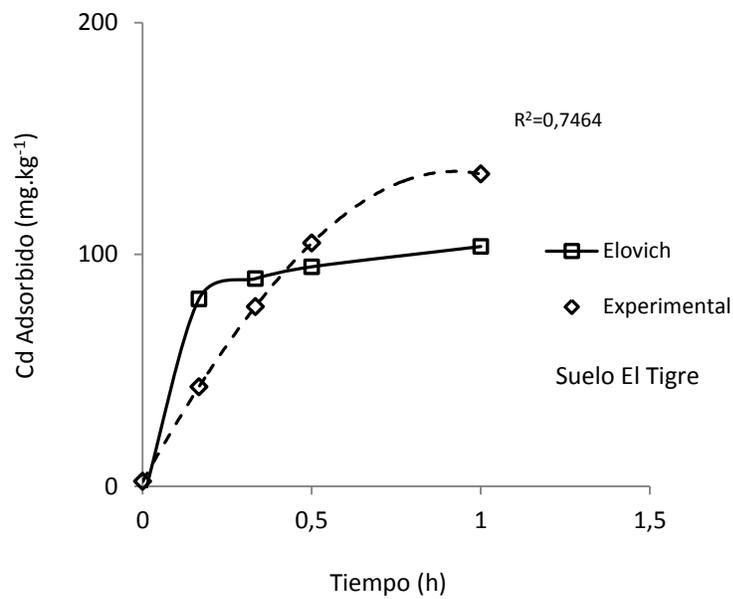


Figura 4.19 Adsorción de cadmio en función del tiempo, ajustada al modelo de Elovich, para el suelo El Tigre

Modelo de Potencia Fraccionaria

Este modelo está representado por la ecuación 29. En las figuras 4.20 y 4.21 se muestra la representación de los datos experimentales, mediante una regresión no lineal del modelo de potencia fraccionaria. Este modelo se ha utilizado en la descripción de procesos de adsorción y desorción de iones metálicos en superficies heterogéneas (Ho y Mc Kay, 2002), en los que se han obtenido ajustes apropiados de los datos experimentales.

Se observó, en los suelos Mariara y El Tigre, la existencia de una buena correlación entre los datos experimentales y los predichos por el modelo. Esto indica que este modelo explicaría el proceso de adsorción en ambos suelos; no obstante, la ecuación potencial es empírica y no proporciona información respecto al mecanismo de adsorción.

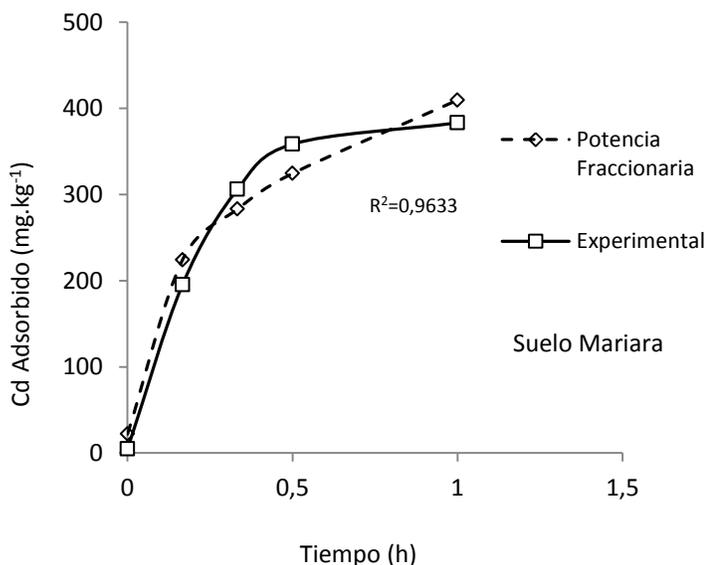


Figura 4.20 Adsorción de cadmio en función del tiempo, ajustada al modelo de Potencia Fraccionaria, para el suelo Mariara

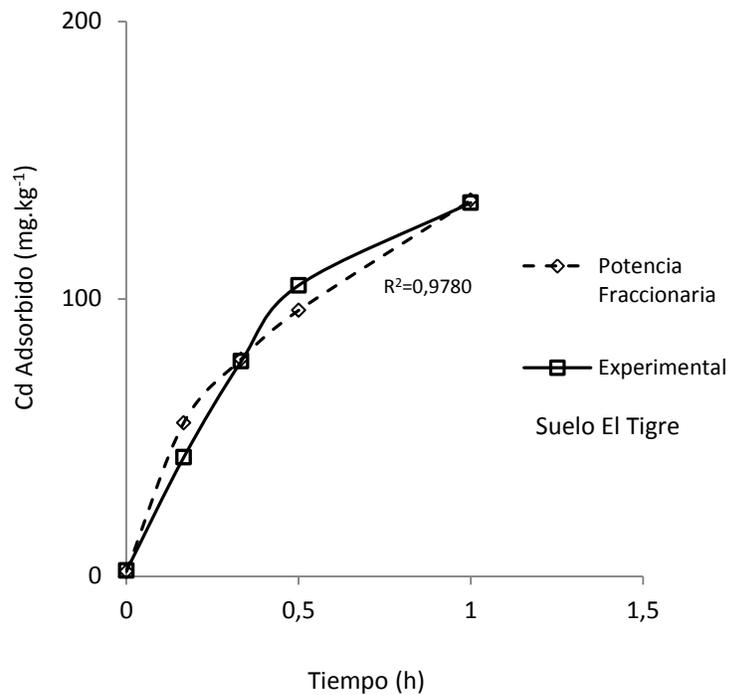


Figura 4.21 Adsorción de cadmio en función del tiempo, ajustada al modelo de Potencia Fraccionaria, para el suelo El Tigre

Modelo de Difusión Parabólica

En las figuras 4.22 y 4.23 se observan las curvas que describen el proceso de adsorción de cadmio en los suelos Mariara y El Tigre, tanto la experimental como la ajustada al modelo de difusión parabólica, descrita por la ecuación (26).

En estas figuras se ilustra un buen ajuste de los datos experimentales con los predichos por el modelo ($R^2=0,98$).

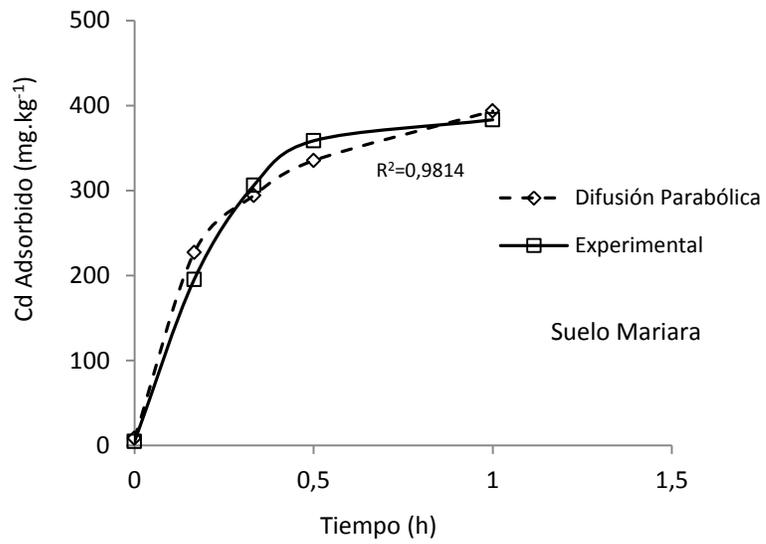


Figura 4.22 Adsorción de cadmio en función del tiempo, ajustada al modelo de Difusión Parabólica, para el suelo Mariara

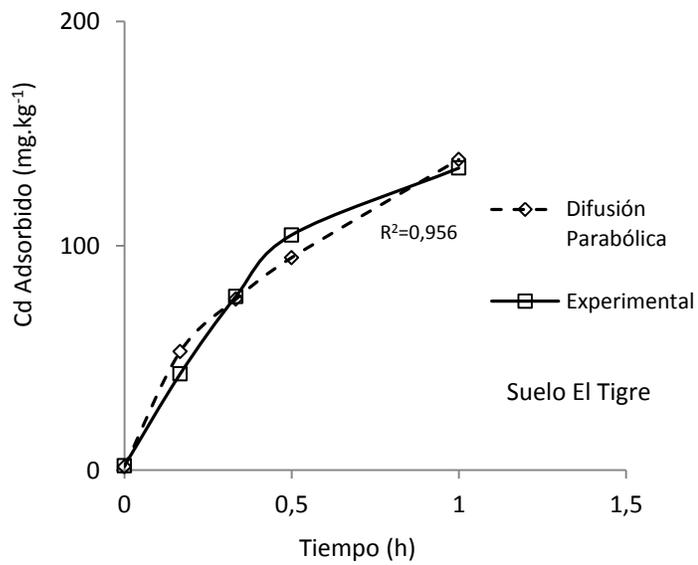


Figura 4.23 Adsorción de cadmio en función del tiempo, ajustada al modelo de Difusión Parabólica, para el suelo El Tigre

Por lo tanto, al comparar estos resultados con los obtenidos en los modelos descritos previamente se señala que este modelo describe mejor el proceso de adsorción de cadmio en ambos suelos, referido obviamente al intervalo de tiempo considerado en el estudio.

Estos resultados son concordantes con los obtenidos por otros investigadores (Krisnamurthi et al., 1999; Cox y Joern, 1997), para describir la cinética de adsorción y desorción de iones en suelos y arcillas.

4.6.2 Análisis de los modelos de difusión y cinéticos considerados

En los suelos estudiados, el paso limitante en la cinética de adsorción de cadmio es la difusión intraparticular, y los distintos valores de los coeficientes de difusión mediante la aproximación de Vermeulen para los suelos Mariara y El Tigre son de $1,85 \times 10^{-8}$ y $2,36 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ respectivamente. Estos coeficientes pudieran ser de utilidad para describir los efectos que ejercen los diferentes tamaños de poro en los suelos sobre la adsorción del metal.

Con respecto a la influencia de la reacción sobre el mecanismo de adsorción de Cd en el suelo, los modelos de Pseudo Primer Orden, Difusión Parabólica, Elovich y Potencial Fraccionario arrojaron los coeficientes de determinación (R^2) y desviaciones estándar del error (STD), mostrados en el cuadro 4.8. Los valores más altos de R^2 y los valores más bajos de STD son indicadores del mejor ajuste de los datos al modelo en cuestión. Sin embargo en el análisis de cada uno de los modelos cinéticos se encontró que existen diferentes mecanismos de reacción que permiten describir el proceso de adsorción de cadmio en los suelos.

Cuadro 4.8. Coeficientes de determinación (R^2) y error estándar (STD) de modelos cinéticos empleados para el ajuste de los datos de adsorción de Cd en dos suelos Venezolanos, mediante una regresión no lineal.

Suelo	Constantes cinéticas	Pseudo Primer Orden	
		R^2	STD
Mariara	$K_L=0,00992 \text{ h}^{-1}$	0,9892	1E-08
El Tigre	$K_L= -4,4816 \text{ h}^{-1}$	0,5572	1E-08
Suelo	Constantes cinéticas	Difusión Parabólica	
		R^2	STD
Mariara	$K_1=288,98$ $K_2=117,76$	0,9800	1E-08
El Tigre	$K_1=181,141$ $K_2=-57,89$	0,956	1E-08
Suelo	Constantes cinéticas	Elovich	
		R^2	STD
Mariara	$\alpha= 23727,365$ $\beta= 0,0313464$	0,9042	1E-08
El Tigre	$\alpha= 45338,376$ $\beta=0,0792147$	0,7464	1E-08
Suelo	Constantes cinéticas	Potencia fraccionaria	
		R^2	SE
Mariara	$k=409,56$ $m=2,974$	0,9633	1E-08
El Tigre	$k=135,53$ $m=2$	0,9778	1E-08

En el suelo Mariara los modelos de Pseudo Primer Orden ($R^2=0,9892$) y de Difusión Parabólica ($R^2=0,9800$) ajustan mejor a los datos a tiempos de cinética cortos, mientras que en el suelo El Tigre, son los modelos de difusión parabólica y Potencia Fraccionaria.

Dada la heterogeneidad de estos suelos, se sugiere el Modelo de Difusión Parabólica para describir la cinética del cadmio en estos dos sistemas.

Por lo tanto, en los suelos Mariara y El Tigre, el mecanismo de cinética de reacción descrito por el modelo de difusión parabólica, viene dado por las ecuaciones 37 y 38, respectivamente, en donde el Cd adsorbido está expresado en mg.kg^{-1} y el tiempo en horas.

$$\text{Mariara: Cd adsorbido} = 288,98 \cdot t^{1/2} + 117,76 \cdot t \quad (\text{Ecuación 37})$$

$$\text{El Tigre: Cd adsorbido} = 181,141 \cdot t^{1/2} - 57,89 \cdot t \quad (\text{Ecuación 38})$$

4.7 Dinámica del cadmio en el suelo

4.7.1 Ensayo de incubación de los suelos con cadmio, sin plantas.

En las figuras 4.24 y 4.25 se observa que en ambos suelos la disponibilidad de Cd disminuye en el tiempo para todos los tratamientos con fósforo, disminución que es más acentuada en el suelo Mariara. Durante los treinta y dos días que duró el ensayo hubo una mayor disponibilidad de cadmio en los suelos sin fósforo que en aquellos tratados con dosis de 50 y 150 mg.kg^{-1} de fósforo. En los dos suelos, la prueba de Tukey arrojó que el tratamiento con 0 mg.kg^{-1} de fósforo fue

significativamente diferente ($P < 0,01$) de los tratamientos con dosis de 50 y 150 mg.kg^{-1} de fósforo. Estos dos últimos tratamientos no mostraron diferencias significativas entre si, por lo que estadísticamente, al aplicar una dosis de 50 y 150 mg.kg^{-1} de fósforo en estos suelos, se obtiene el mismo efecto es decir, una disminución de la cantidad de cadmio disponible en los mismos.

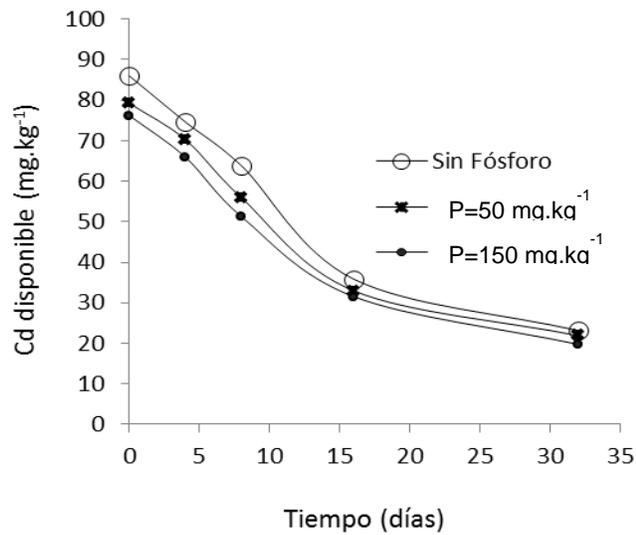


Figura 4.24 Cadmio disponible en suelo Mariara

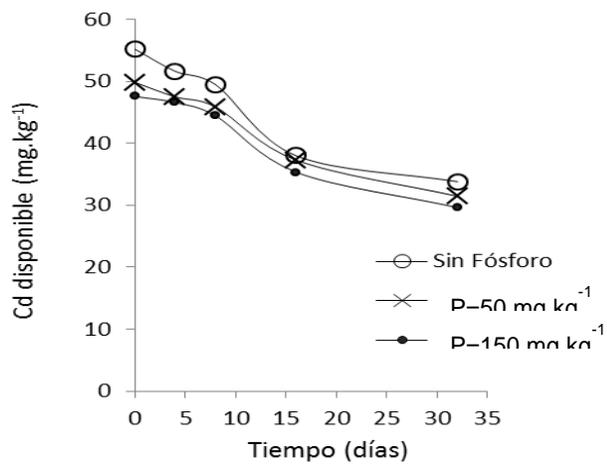


Figura 4.25 Cadmio disponible en suelo El Tigre

Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Wang et al. (2008) y Kirkham (2006) en estudios sobre el efecto del fósforo sobre la disponibilidad de cadmio en suelos, quienes atribuyen estos resultados a una modificación de la carga neta superficial del suelo, de positiva a negativa, producto de la formación de ligandos entre el fósforo y los óxidos de Fe o Al presentes en el suelo. Este incremento en las cargas negativas en la superficie de las partículas del suelo aumenta la adsorción del metal, así como también a la formación de fosfato de cadmio, compuesto poco soluble.

Durante los primeros ocho días del ensayo, la disponibilidad del metal es mayor en el suelo Mariara comparado con el suelo El Tigre, posiblemente debido a que el mecanismo que describe el movimiento y adsorción de este metal es más lento, a raíz de las características físicas y químicas del suelo Mariara y a las características intrínsecas del metal (Titova et al., 1996), no obstante, en el lapso de tiempo restante del ensayo, la disponibilidad del metal en este suelo se mantuvo menor. El suelo Mariara es ligeramente ácido, con un contenido mediano de materia orgánica y arcillas de cargas variables y permanentes, además de una alta CIC, indicador de una capacidad elevada para retener cationes en los sitios de intercambio; propiedades que justificarían una alta capacidad de adsorción de cadmio en este suelo (Kabata-Pendias y Adriano, 1995). Cabe destacar que las características físicas del suelo El Tigre le confieren una menor capacidad de adsorción de este metal, esto explica que al finalizar el ensayo, en este suelo se encontró una mayor cantidad de Cd disponible.

En un intento por visualizar las posibles diferencias, en la disponibilidad de Cd, entre los suelos, se analizó cada tratamiento separadamente. La figura 4.26 muestra la variación del contenido de cadmio disponible en los dos suelos, con el tratamiento sin fósforo.

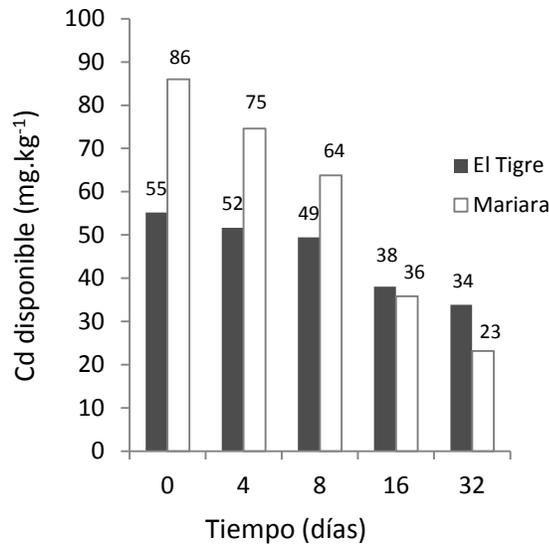


Figura 4.26. Cadmio disponible en los suelos Mariara y El Tigre (P=0 mg.kg⁻¹)

Los resultados indican que en el suelo Mariara, a los 32 días del ensayo, de la dosis de cadmio aplicada inicialmente al suelo (250 mg Cd.kg⁻¹ suelo), sólo quedó un 9% de su valor (23 mg Cd.kg⁻¹ suelo) como Cd disponible; mientras que en el suelo El Tigre solo quedó un 14% de la dosis inicial de Cd aplicada, como Cd disponible. Las figuras 4.27 y 4.28 muestran la variación del contenido de cadmio disponible en los suelos, durante el periodo de incubación, con dosis de 50 y 150 mg.kg⁻¹ de fósforo respectivamente. El efecto del fósforo, en los suelos estudiados, fue disminuir la cantidad de cadmio disponible en los suelos. Este efecto fue mayor los primeros ocho días del ensayo. Sin embargo, no se

encontraron diferencias significativas en la disponibilidad del metal en ninguno de los suelos, después de ocho días de incubación con dosis de 50 y 150 mg.kg⁻¹ de fósforo.

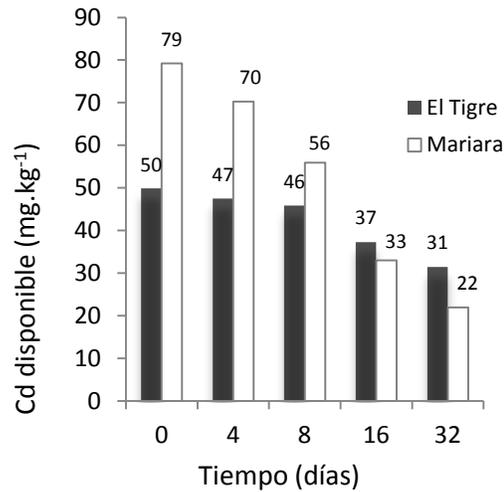


Figura 4.27. Cadmio disponible en los suelos Mariara y El Tigre (P=50mg.kg⁻¹)

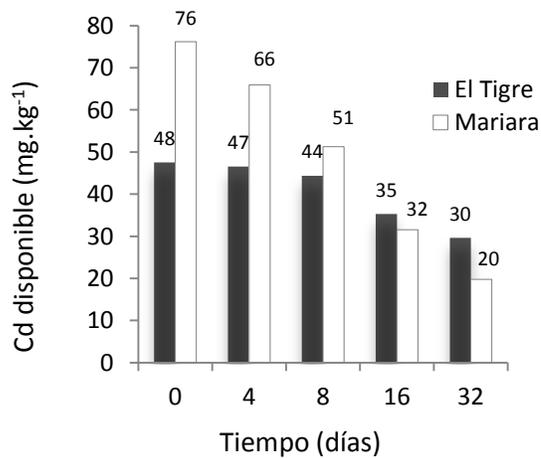


Figura 4.28. Cadmio disponible en los suelos Mariara y El Tigre (P=150 mg.kg⁻¹)

4.7.2 Ensayo de incubación de los suelos con cadmio. Presencia de cultivo.

En el ensayo en el invernadero se colocaron muestras de los suelos Mariara y El Tigre contaminados con cadmio y con los tratamientos de 0 mg .kg⁻¹(T1), 50 mg.kg⁻¹ (T2), 150 mg.kg⁻¹ (T3) de fósforo y un control (T0). En estos suelos se sembró maíz (*Zea mays*), híbrido CARGILL 4004, y se colectaron muestras de suelo a los 15 y 30 días del ensayo, para determinar el contenido de cadmio disponible.

A los treinta días después del ensayo, las plantas se cosecharon al ras del suelo para determinar el contenido de cadmio en el tejido vegetal. Los resultados de estos análisis se muestran en los cuadros 4.9 y 4.10.

En ambos suelos la emergencia de la planta ocurrió a los cinco días siguientes a la siembra, bajo condiciones adecuadas de temperatura (25 ± 5)°C, radiación solar y contenido de humedad cercano a la capacidad de campo. A los siete días siguientes a la siembra se observa la aparición de una segunda hoja de la planta en cada una de las unidades experimentales (Figuras 4.29 y 4.30).

Sin embargo, a los quince días siguientes a la siembra se observó un mayor crecimiento y desarrollo de las plantas cultivadas en el suelo Mariara comparado con el suelo El Tigre. Esto se manifestó por la aparición de un mayor número de hojas (entre 5 y 6 hojas por planta), mayor alargamiento y coloración verde de las mismas. En el suelo El Tigre, el crecimiento de las plantas fue menor. La coloración amarillenta de las hojas, con bordes necróticos, fueron los síntomas

Cuadro 4.9 Contenidos promedio de cadmio disponible en los suelos Mariara y El Tigre. Ensayo en invernadero.

Suelo	Tiempo (d)	Tratamiento	Cd disponible (mg.kg ⁻¹)
Suelo Mariara	15	T0	n.d.
	15	T1	61,04 ^a
	15	T2	65,50 ^a
	15	T3	51,77 ^a
	30	T0	n.d.
	30	T1	39,18 ^a
	30	T2	38,99 ^a
	30	T3	42,46 ^a
Suelo El Tigre	15	T0	n.d.
	15	T1	42,31 ^a
	15	T2	36,59 ^a
	15	T3	30,27 ^a
	30	T0	n.d.
	30	T1	72,47 ^a
	30	T2	51,49 ^b
	30	T3	31,64 ^c

n.d.= no detectable

En cada suelo, no existen diferencias significativas con $p < 0,01$ para valores con la misma letra

Cuadro 4.10 Contenidos promedio de cadmio en tejido vegetal en los suelos Mariara y El Tigre. Ensayo en invernadero.

Suelo	Tiempo (d)	Tratamiento	Cd Tejido Vegetal (mg.kg ⁻¹)
Suelo Mariara	30	1	30,48 ^a
	30	2	14,30 ^{ab}
	30	3	11,43 ^b
Suelo El Tigre	15	1	65,35 ^a
	15	2	43,88 ^b
	15	3	21,62 ^c

En cada suelo, no existen diferencias significativas con $p < 0,01$ para valores con la misma letra



Figura 4.29 Siembra y emergencia de planta de maíz en los Suelos Mariara y El Tigre. Ensayo en Invernadero. Días 0 y 5.



Figura 4.30 Cultivo de maíz en invernadero. Suelos Mariara y El Tigre. Día 7

visuales de toxicidad (figura 4.31). A los 30 días del ensayo, la mayoría de las plantas cultivadas en el suelo El Tigre habían muerto (ver figura 4.32), sólo se desarrollaron las plantas con los tratamientos de 0 mg.kg^{-1} de fósforo (T1) y el control, en donde el número de hojas por planta osciló entre 7 y 8 hojas.



Figura 4.31 Cultivo de maíz en invernadero. Suelos Mariara y El Tigre. Día 15.



Figura 4.32 Cultivo de maíz en invernadero. Suelos Mariara y El Tigre. Día 30.

También se observó volcamiento de las plantas en estas unidades experimentales. Por estos motivos, en el suelo El Tigre se determinó el contenido de cadmio en el tejido vegetal de las plantas a los 15 días del ensayo y no a los 30 días como estaba planificado. A diferencia de este suelo, en el suelo Mariara, se observó un mayor crecimiento y aparición de nuevas hojas (entre 10-12) por planta.

En el suelo Mariara, la mayor concentración de Cd disponible se observó en el tratamiento con 50 mg.kg^{-1} de fósforo, a los quince días siguientes de la siembra. Sin embargo, estadísticamente sólo hubo diferencias significativas entre el contenido de Cd disponible en el suelo control y el obtenido en los suelos con las distintas dosis de fósforo. A los treinta días del ensayo, el contenido de Cd disponible disminuyó en todas las unidades experimentales. Los suelos con los tratamientos de 0, 50 y 150 mg.kg^{-1} de fósforo, no mostraron diferencias significativas en el contenido de Cd disponible. Estos resultados podrían estar influenciados por los tratamientos con fósforo aplicados al suelo.

En el suelo Mariara con el tratamiento sin fósforo, la disponibilidad del metal durante la primera fase de crecimiento del cultivo es mayor que en las muestras de este mismo suelo tratado con fósforo, debido a que en estos últimos la presencia de aniones de fósforo en el complejo de cambio del suelo, aumenta la adsorción del metal, quedando menos disponibles para las plantas. No obstante en la medida que comienza la etapa de desarrollo de la planta, la absorción del metal por el cultivo es mayor en el suelo sin fósforo, lo cual conlleva a una disminución del contenido de cadmio disponible en este suelo bajo este

tratamiento, hasta valores equivalentes a los que tienen los suelos tratados con fósforo.

En lo que se refiere al efecto del fósforo sobre la disponibilidad del metal en los suelos estudiados, estos resultados se equiparan con los obtenidos en el ensayo realizado con estos mismos suelos en el laboratorio. La presencia del fósforo provocó una disminución de la disponibilidad de cadmio. No obstante, la presencia de cultivo, pudiera ser otra de las variables que afecta el contenido de Cd disponible en este suelo.

El análisis del tejido vegetal de las plantas mostró que todas tenían concentraciones de $Cd \geq 0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$, valor establecido como contenido normal en las plantas, los valores fueron mayores en el suelo donde no se aplicó fósforo.

Es importante señalar que bajo las condiciones físicas y químicas del suelo, los exudados de las raíces podrían influir en la composición de la solución del suelo, incrementando la solubilidad de los minerales y modificando los sitios de adsorción del suelo. Estos cambios se deben a la liberación de CO_2 , O_2 , protones, ácidos orgánicos, aminoácidos, o por asociaciones micorrízicas que inducen a incrementar la disponibilidad del metal para ser absorbidos por las plantas (Duneman et al., 1991; Mc Laughlin et al., 2000; Kidd y Monterroso, 2003). Cabe destacar, que los efectos de estos exudados están localizados en la rizósfera. El metal pesado puede estar disponible para ser absorbido por la planta, sin embargo algunas investigaciones han demostrado que la mayoría de los metales

no experimentan migración sustancial fuera de la zona de aplicación del metal (Chang et al., 1983; Adriano, 2001).

Al final del ensayo, el contenido de Cd disponible en el suelo Mariara con dosis de fósforo más elevada, fue mayor que en los otros tratamientos. Esto pudiera estar asociado a la formación de complejos entre el metal y el fósforo que contribuyen a la absorción del metal por la planta en una etapa inicial, pero al transcurrir el tiempo, cambios en la composición del suelo pudieran aumentar la estabilidad del complejo disminuyendo su disponibilidad para la planta. Hay evidencia de que la formación de complejos órgano metálicos en la rizósfera puede incrementar la absorción del metal por las plantas (Huang et al., 1997; McLaughlin et al., 1997; Jones, 1998). Sin embargo, la formación de tales complejos, puede disminuir la absorción del metal por las plantas si el complejo formado es de alto peso molecular o de alta estabilidad (Wallace, 1980).

En el suelo El Tigre, a los quince días después de la siembra, los resultados arrojaron una mayor absorción de cadmio por las plantas de maíz, comparado con el suelo Mariara. Los análisis físicos y químicos del suelo El Tigre y el estudio de la capacidad de adsorción de cadmio en el mismo, permitieron concluir que este suelo tiene una baja capacidad de adsorción de cadmio. Esto explica la mayor disponibilidad del Cd en la solución, que se reflejó en los niveles de Cd más elevados en el tejido vegetal de las plantas de maíz, que los obtenidos en las plantas cultivadas en el suelo Mariara, y se manifestó en la disminución del crecimiento total del cultivo, amarillamiento de las hojas y necrosis de las plantas quince días después de la siembra.

Resultados similares se han asociado a la toxicidad del metal, en plantas (Ernst et al., 1992) y se le atribuye a los niveles excesivos del metal en forma biodisponible, que podrían haber alterado el desarrollo de las plantas e inducido cambios en su metabolismo. Esencialmente, las plantas absorben los metales pesados del suelo a través de la solución del suelo y entre las propiedades del suelo que controlan la composición de la solución está el pH, que influye en la carga superficial, la presencia de ligandos orgánicos e inorgánicos que pueden interactuar con el metal cambiando la especiación del mismo y la fuerza iónica y concentración de iones en la solución que compiten con el metal por los sitios de adsorción (Mc Laughlin et al., 2000; McBride, 1995).

Por otra parte, está documentado que la absorción de metales pesados por las plantas depende del tipo y concentración del metal pesado en la solución del suelo, así como también, de la velocidad de transferencia del metal desde la fase sólida a la solución, debida a la reposición del metal que absorben las raíces de las plantas (Duneman et al., 1991).

Por otra parte, se observó que a pesar de la alta capacidad de adsorción de Cd que tiene el suelo Mariara, los niveles de Cd determinados en el tejido vegetal de las plantas de maíz fueron superiores a las establecidas como concentraciones normales en plantas ($\geq 0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$), y además, no se observaron manifestaciones fenotípicas de estrés por toxicidad del cadmio en las plantas, como las observadas en las plantas desarrolladas en el suelo El Tigre, lo cual pone en riesgo la calidad de las plantas cultivadas en suelos altamente contaminados, y en consecuencia a los alimentos ingeridos por animales y seres humanos.

4.7.3 Relación entre el contenido de cadmio disponible en el suelo y el cadmio absorbido por la planta

Con la finalidad de predecir los riesgos de contaminación con cadmio de plantas de maíz cultivadas en suelos contaminados con este metal, se buscó la existencia de relaciones entre el Cd absorbido por las plantas y factores que pueden ser significativos en esta absorción, como el tipo de suelo, concentración de Cd disponible y el tiempo.

El estudio se realizó con los resultados de los análisis en suelo y tejido vegetal, de los suelos Mariara y El Tigre en el ensayo en invernadero, mediante un análisis de correlación bivariada. Se utilizó el programa SPSS 17.0. En el cuadro 4.11 se muestran los resultados de este análisis.

Los resultados del análisis arrojaron que el contenido de Cd en el tejido vegetal se correlaciona negativamente con el contenido de fósforo en el suelo y el tiempo, con niveles de significación 0,01 y 0,05, respectivamente.

Por lo tanto se tiene una dependencia mutua para cada par de variables, en donde las variaciones se producen en sentidos opuestos, es decir, un aumento en el contenido de fósforo o en el tiempo del ensayo producen una disminución del contenido de Cd en el tejido vegetal de la planta. También se observa que el contenido de Cd en el tejido vegetal se correlaciona positivamente con el tipo de

Cuadro 4.11 Coeficientes de correlación bivariados entre el contenido de cadmio en el suelo, cadmio en tejido vegetal, dosis de fósforo y tipo de suelo (Correlación de Spearman)

	Tipo de Suelo	Fósforo	Cd en Tejido Vegetal	Cd Disponible	Tiempo
Tipo de Suelo	1,000	0,056	0,695 ^b	0,164	-1,00 ^b
Fósforo	0,056	1,000	-0,470 ^a	0,522 ^a	-0,056
Cd en Tejido Vegetal	0,695 ^b	-0,470 ^a	1,000	-0,192	-0,695 ^b
Cd Disponible en suelo	0,164	0,522 ^a	-0,192	1,000	-0,164
Tiempo	-1,000 ^b	-0,056	-0,695 ^b	-0,164	1,000

^a la correlación es significativa al nivel de 0,05

^b la correlación es significativa al nivel de 0,01

suelo con un coeficiente correlación de 0,695 y un nivel de significación de 0,01, por lo que el contenido de Cd en el tejido vegetal es mayor en las plantas cultivadas en el suelo El Tigre, identificado con el valor numérico (2) en el análisis de correlación, que las plantas cultivadas en el suelo Mariara, identificado con el valor (1). Se obtuvo además una correlación positiva entre el contenido de Cd disponible en el suelo y el contenido de fósforo en el suelo, con un nivel de significación de 0,05, por lo que un aumento en el contenido de fósforo debería reflejar un aumento en el contenido de Cd disponible. Este comportamiento se observó sólo en el suelo Mariara. Hay estudios que consideran que las soluciones extractantes que forman complejos con el metal, parecen tener una habilidad inferior para predecir la absorción de los metales pesados por las

plantas en los suelos contaminados (Hooda y Alloway, 1994; He y Singh, 1993; Lebourg et al., 1996). Cook (1998) realizó una revisión de estos estudios y notó que los coeficientes de correlación entre el Cd extraído del suelo con una solución de dietilentriamino penta acético (DTPA) y el Cd absorbido por la planta eran muy bajos, excepto cuando el metal involucrado era el Zn. Sin embargo, también observó que el coeficiente de correlación fue mejor cuando el número de suelos evaluados era menor y el estudio se realizaba bajo condiciones de invernadero. La solución de DTPA tiende a extraer más metal del suelo que las soluciones salinas neutras como el $MgCl_2$, NH_4NO_3 y el $Ca(NO_3)_2$, y por lo tanto, pueden sobrestimar la cantidad del metal inmediatamente disponible para las plantas, ya que consideran el metal presente en la solución del suelo más el metal que se desadsorbe con facilidad del suelo. En virtud de esto se desarrolló un modelo multivariado de regresión para predecir la cantidad de Cd adsorbido por las plantas (variable dependiente), en donde se consideraron, la concentración de Cd disponible en el suelo, el tipo de suelo, la dosis de fertilizante fosfatado aplicada y el tiempo de contacto entre el metal y el suelo; como variables independientes o regresoras, variables que podrían aportar mayor información del Cd absorbido por la planta. Los resultados de este análisis se muestran en el cuadro 4.12.

Como herramienta para el análisis, se utilizó el programa SPSS Statistics 17.0. Los resultados de este análisis se muestran en el

Cuadro 4.12 Características esenciales del modelo de regresión lineal múltiple de los suelos Mariara y El Tigre para la estimación de la cantidad de cadmio en tejido vegetal de maíz (*Zea mays*)

Modelo	R	R ²	R ² corregido	Error típico de la estimación
1	0,920 ^a	0,846	0,819	8,20460

ANOVA					
Modelo	Suma de Cuadrados	g.l	Media cuadrática	F	Sig.
Regresión	6307,400	3	2102,467	31,233	0,000 ^a
Residual	1144,363	17	67,315		
Total	7451,764	20			

Coeficientes del Modelo					
Modelo	Coeficientes no estandarizados		Coeficiente Estandarizado	t	Sig.
	B	Std. Error	Beta		
(Constante)	40,772	20,182		2,020	0,059
Tipo de suelo	24,103	3,682	0,639	6,547	0,000
Fósforo	-14,417	2,720	-0,621	-0,301	0,000
Cd disponible	-0,414	0,572	-0,086	-0,723	0,479

a. Variables Predictoras: (Constant), Cd disponible, tipo de suelo, dosis de fósforo

b. Variable Dependiente: Cd tejido vegetal

cuadro 16 y la regresión lineal entre las variables consideradas se observa en la figura 4.33. En el modelo seleccionado se descartó la variable tiempo para la predicción del Cd absorbido por las plantas. El coeficiente de correlación entre el contenido de Cd absorbido por las plantas y el Cd disponible en el modelo final fue de 0,85. Por lo que el modelo final explica en un 85% la variabilidad de las variables seleccionadas para la estimación del Cd absorbido por la planta.

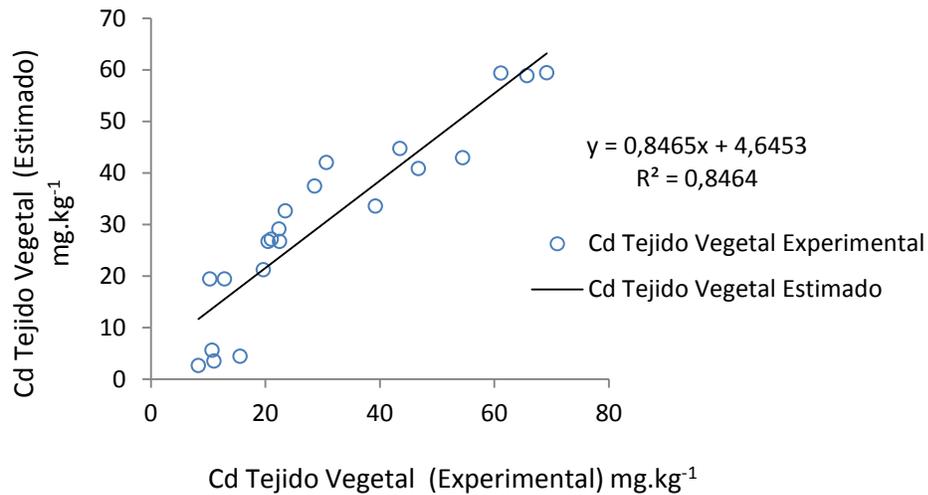


Figura 4.33 Relación entre el contenido de cadmio absorbido por plantas de maíz y el cadmio disponible en los suelos

En la ecuación 39, se muestra la expresión matemática del modelo obtenido.

$$\text{Cd planta} = 40,772 + 24,103 \cdot \text{Suelo} - 14,417 P - 0,414 \text{ Cd disponible} \quad (\text{Ecuación 39})$$

En donde:

Cd Planta: mg.kg⁻¹ tejido vegetal

Suelo: Mariara =1 y El Tigre =2

P: dosis de fósforo aplicada;

Dosis de 0 mg.kg⁻¹ = 1

Dosis de 50 mg.kg⁻¹ = 2

Dosis de 150 mg.kg⁻¹ = 3

Cd disponible: mg.kg⁻¹ de suelo extraído con EDTA 0,05M

Este modelo junto con las isotermas de adsorción del suelo, el modelo cinético del Cd en el suelo y la especiación del metal mediante extracciones secuenciales, constituyen una herramienta para la predicción de los mecanismos geoquímicos que controlan la movilidad del Cd en el suelo.

4.8 Fraccionamiento de cadmio en los suelos

Los resultados de las extracciones de cadmio en los suelos se muestran en la Cuadro 4.14. En las figuras 4.34, 4.35 y 4.36 se observa un aumento rápido del contenido de Cd unido a las fracciones intercambiable y de óxidos de Fe y Mn del suelo Mariara, para los distintos tratamientos con fósforo, con un contenido promedio de 40% del contenido de Cd total en la fracción intercambiable, 30% en la fracción de Fe y Mn, 27% la fracción residual, 2,3% ligado a la materia orgánica y 0,7% ligado a la fracción hidrosoluble, durante todo el ensayo.

Cabe destacar, que la fracción intercambiable incluye el metal retenido en la fracción sólida del suelo mediante fuerzas electrostáticas débiles, por lo que el metal podría estar sujeto a sustitución o reemplazo por reacciones de intercambio catiónico, debido a otros procesos, tales como cambios en la fuerza iónica de la solución del suelo, o cambios de pH que podrían causar la removilización del metal de esta fracción (Krisnamurthi et al., 1999; Ahnstrom y Parker, 2001). Sin embargo, en el suelo Mariara se observó que el contenido del metal no cambió a las 8 h pero si a las 24 h. mientras que el contenido de cadmio unido a la fracción de los óxihidróxidos de Fe y Mn, si aumentó hasta las 24 h.

Durante el resto del ensayo la mayor concentración de Cd en el suelo Mariara se encontró en estas fracciones, en todos los tratamientos con fósforo, en donde el análisis de la varianza arrojó que existen diferencias significativas ($P < 0,05$) entre los tratamientos (Anexo C).

Cuadro 4.13 Contenido de cadmio en distintas fracciones en los suelos Mariara (1) y El Tigre (2), durante un lapso de 192 horas.

Suelo	Tiempo (h)	Dosis de P*	Cadmio (mg.kg ⁻¹)				Residual
			Hidrosoluble	Intercambiable	Unido a Fe y Mn	Unido a M.O	
1	4	1	1,02	80,88	46,75	2,00	96,50
1	4	2	0,34	73,87	39,75	0,50	97,00
1	4	3	0,68	55,50	40,00	2,75	85,00
1	8	1	0,75	82,75	58,25	3,25	52,50
1	8	2	0,75	76,50	33,50	4,00	40,00
1	8	3	1,75	53,00	67,75	6,75	55,00
1	24	1	1,25	123,08	92,63	9,25	35,00
1	24	2	1,25	102,75	73,00	7,00	25,00
1	24	3	1,75	104,13	87,63	9,25	35,00
1	48	1	1,25	112,45	68,84	7,04	90,00
1	48	2	1,25	70,70	67,23	6,62	44,50
1	48	3	1,25	57,15	58,19	6,00	50,00
1	96	1	3,50	91,00	62,78	4,33	69,00
1	96	2	3,08	82,00	59,65	4,33	65,00
1	96	3	3,71	85,75	83,45	6,00	35,00
1	192	1	0,58	113,00	56,50	3,00	69,50
1	192	2	0,58	94,50	63,25	3,00	70,00
1	192	3	0,58	74,00	93,75	3,50	30,00
2	4	1	35,00	32,82	33,25	3,00	7,50
2	4	2	52,54	39,45	39,25	1,00	6,50
2	4	3	73,12	36,00	13,25	1,00	3,50
2	8	1	7,75	69,75	8,00	0,00	1,00
2	8	2	0,75	62,00	15,75	1,75	4,50
2	8	3	2,50	98,00	15,75	2,00	2,50
2	24	1	11,75	109,34	9,34	2,45	0,50
2	24	2	2,25	135,43	16,44	2,87	2,50
2	24	3	1,50	128,13	16,23	2,66	1,00
2	48	1	1,74	119,78	15,40	0,58	0,75
2	48	2	2,58	82,20	26,25	0,78	2,50
2	48	3	1,41	94,73	26,75	0,99	0,50
2	96	1	10,50	111,50	16,25	0,48	0,50
2	96	2	1,90	81,25	23,96	0,48	4,00
2	96	3	2,03	79,00	14,14	0,48	5,00
2	192	1	5,79	56,75	13,00	0,00	1,00
2	192	2	2,04	78,00	21,00	1,00	4,50
2	192	3	2,25	76,00	13,25	0,50	6,00

*Dosis de P: (1) sin fósforo, (2) P=50 mg.kg⁻¹, (3) P=150mg.kg⁻¹
 Suelo 1: Mariara Suelo 2: El Tigre

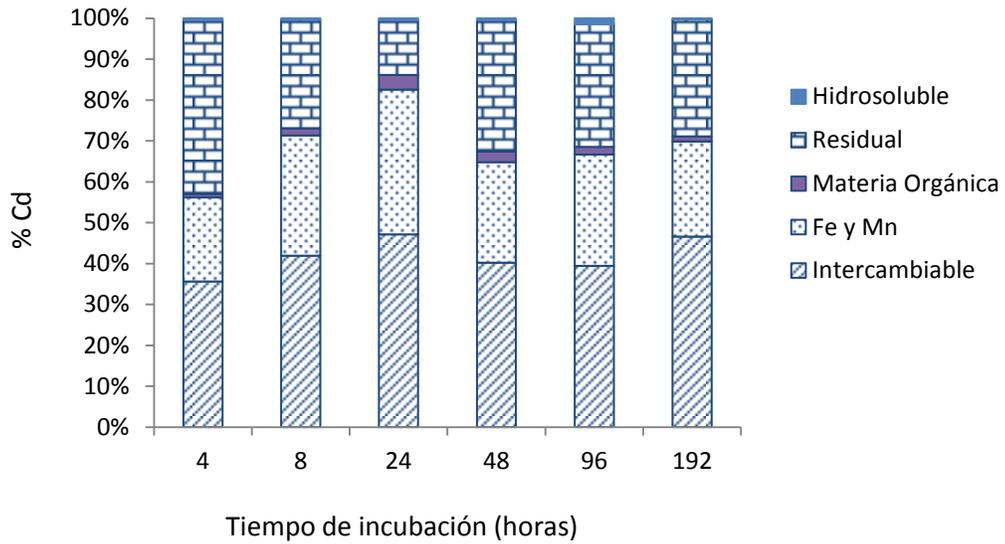


Figura 4.34 Distribución porcentual de cadmio en función del tiempo en cinco fracciones del suelo Mariara, extraídas por extracción secuencial. Dosis Sin P

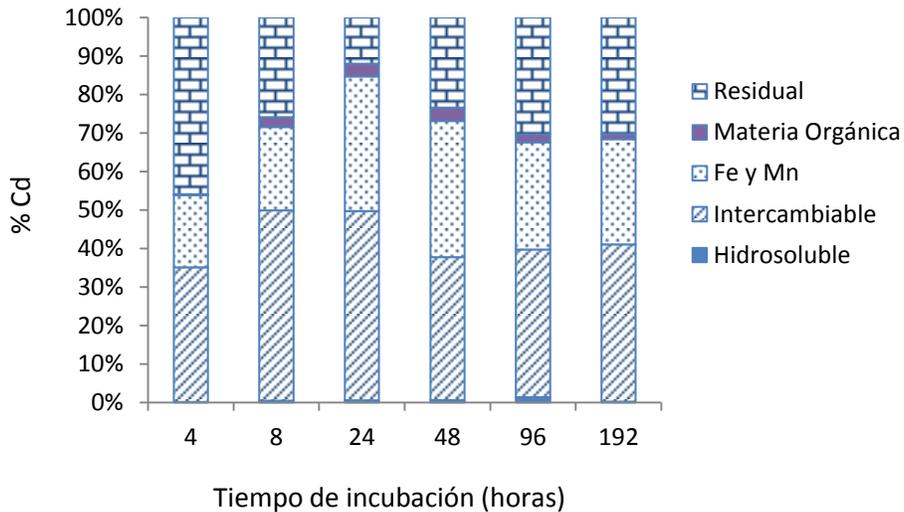


Figura 4.35 Distribución porcentual de cadmio en función del tiempo en cinco fracciones del suelo Mariara, extraídas por extracción secuencial. Dosis P= 50 mg.kg⁻¹

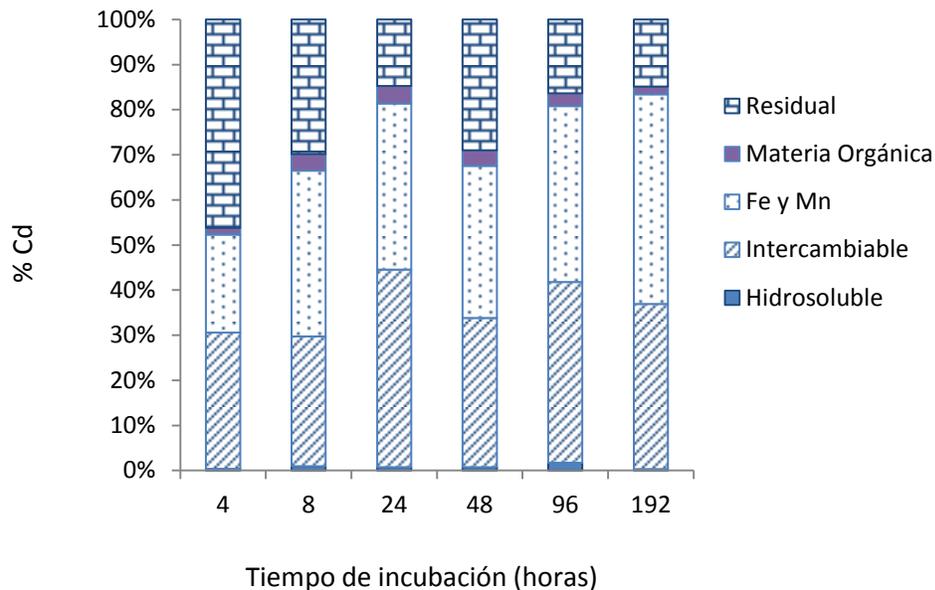


Figura 4.36 Distribución porcentual de cadmio en función del tiempo en cinco fracciones del suelo Mariara, extraídas por extracción secuencial. Dosis P= 150 mg.kg⁻¹

Estos resultados reflejan una alta capacidad de adsorción de Cd en este suelo, primero en forma intercambiable y con el tiempo, en formas específicas menos móviles y además, concuerdan con los obtenidos por Kirkham (2006) y Brown et al. (1994) quienes señalaron que el efecto del fósforo es disminuir la disponibilidad de cadmio en suelos. Estos autores atribuyen sus resultados a un aumento de las cargas negativas del suelo por la incorporación de fosfatos. El predominio de una mezcla de aluminosilicatos laminares del tipo 2:1 y de hidróxidos de Al y Fe en el suelo Mariara, permiten clasificarlo como un suelo de carga variable. Bajo las condiciones de pH del suelo, las especies iónicas de fosfato que predominan son principalmente $H_2PO_4^-$ y en menor proporción

HPO_4^{2-} , las cuales se adsorben específicamente, a través de interacciones órgano metálicas, en donde el ion adsorbido entra en coordinación con el metal de la superficie del coloide (Fe, Al, Ti) y le confieren al suelo una carga del mismo signo que la del ion adsorbido (Herrera, 2002). Esto favorece la adsorción de cationes en este suelo, en particular cadmio, y por lo tanto, una menor disponibilidad del mismo.

Seguidamente, la mayor adsorción de cadmio estuvo ligada a las fracciones residual. Esta fracción retiene muy fuertemente al metal y no se observaron diferencias significativas en los contenidos de Cd para los distintos tratamientos con fósforo (Anexo C).

En cuanto al contenido de Cd en la fracción ligada a la materia orgánica del suelo Mariara, en los tres tratamientos con fósforo, el comportamiento observado fue un ligero aumento en el contenido de Cd en esta fracción durante las primeras 24 horas, seguido por un ligero descenso durante el lapso de tiempo restante del ensayo. Estos resultados se atribuyen a la cinética de destrucción de la materia orgánica en los suelos evaluados, que fue de aproximadamente 24 horas.

El proceso de mineralización que experimenta la materia orgánica fue acelerada mediante el uso de peróxido de hidrógeno al 30% como solución extractante. Se observaron diferencias significativas ($P < 0,10$) entre los contenidos de Cd en esta fracción para los distintos tratamientos durante todo el ensayo. El mayor contenido de cadmio se obtuvo en los suelos con los tratamientos con fósforo, posiblemente debido a que el fósforo puede estar en el suelo acomplexado,

adsorbido y quelatado a las sustancias húmicas, componente muy estable de la materia orgánica y de alto peso molecular y bajo esta forma química exhibe un alto grado de selectividad por los iones divalentes, comparados con los monovalentes. El comportamiento observado es que el metal se libera de una manera muy lenta; por lo que se supone que permanece en el suelo por largos períodos de tiempo. Sin embargo, puede ser remobilizado por reacciones de descomposición (Kennedy et al., 1997). En el suelo Mariara, el contenido de Cd en la fracción hidrosoluble fue menor al 2% del contenido total de Cd en el suelo (Anexo C).

En cuanto a los resultados del fraccionamiento de cadmio en el suelo El Tigre se obtuvo que una fracción importante de Cd estaba ligado a la fracción intercambiable, con un promedio de aproximadamente 70% del contenido total de Cd en el suelo, seguido por un 16% del cadmio ligado a la fracción de los óxihidróxidos de Fe y Mn, 10% a la fracción hidrosoluble, 3% a la fracción residual, y un 1% ligado a la materia orgánica, durante todo el ensayo de incubación, con los diferentes tratamientos con fósforo (figuras 4.37, 4.38 y 4.39). En la fracción hidrosoluble, el mayor contenido de Cd se encontró en el suelo sin fósforo, después de 8 horas de ensayo, por lo que el metal quedó potencialmente movilizable. Es importante recordar que la movilidad del metal está asociada al pH y al contenido de agua del suelo. Durante períodos secos el metal está presente en forma de sales solubles que aparecen como costras, y durante períodos de lluvia, se solubilizan, y puede migrar con la percolación del agua a

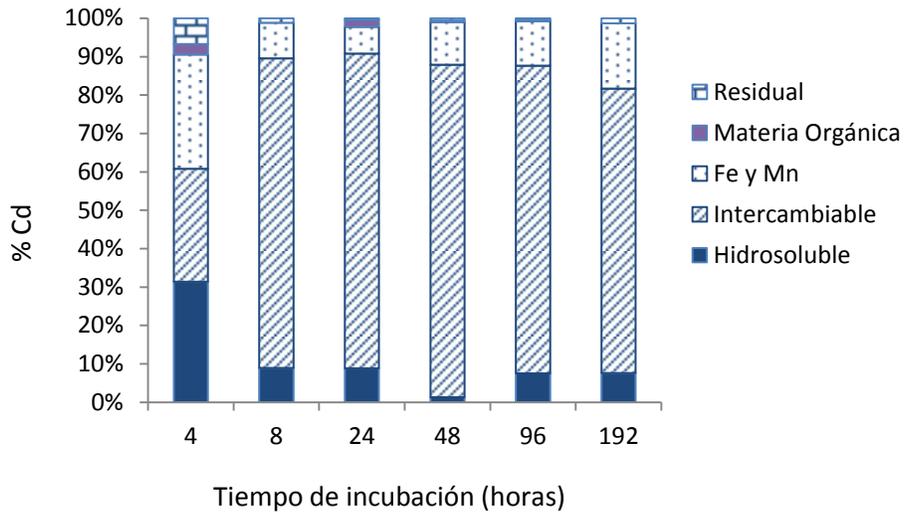


Figura 4.37 Distribución porcentual de cadmio en función del tiempo en cinco fracciones del suelo El Tigre, extraídas por extracción secuencial. Dosis Sin P

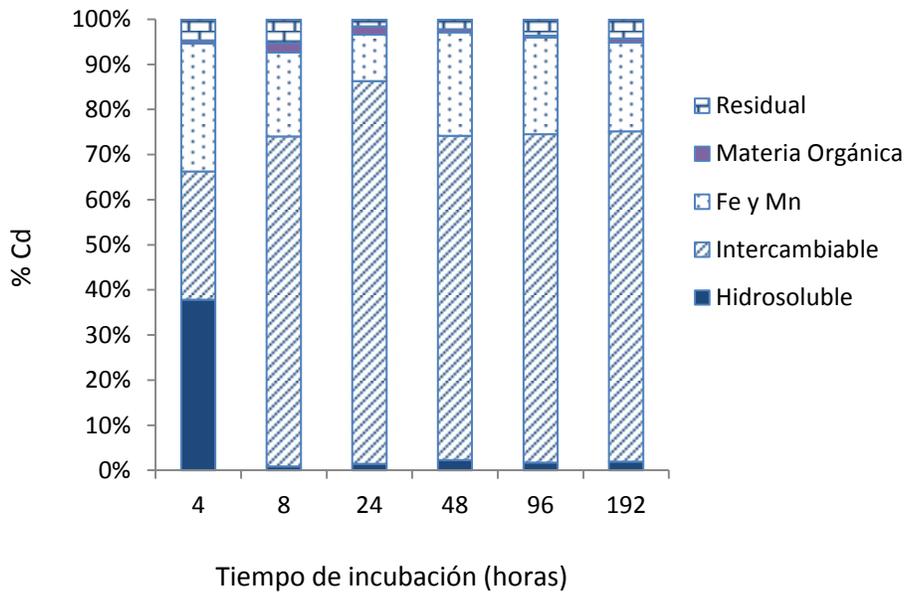


Figura 4.38 Distribución porcentual de cadmio en función del tiempo en cinco fracciones del suelo El Tigre, extraídas por extracción secuencial. Dosis P=50 mg.kg⁻¹

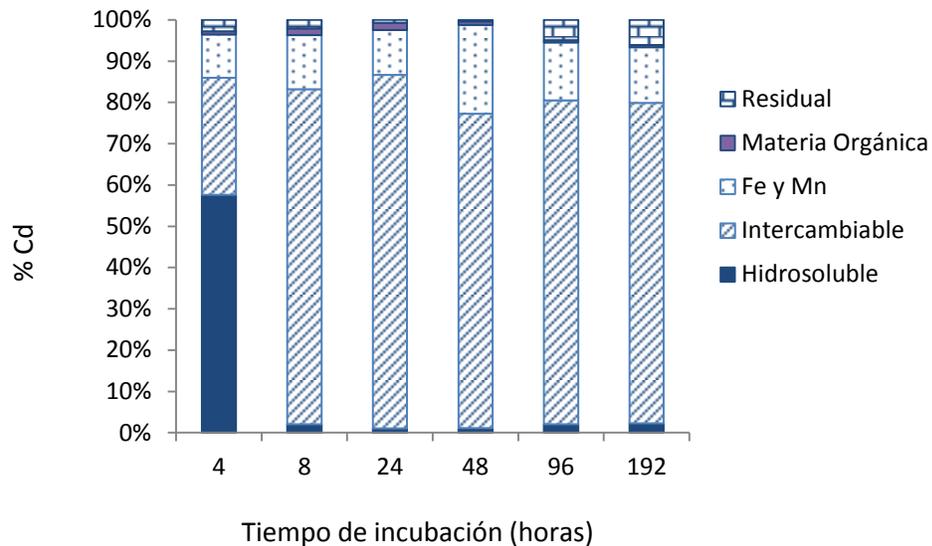


Figura 4.39 Distribución porcentual de cadmio en función del tiempo en cinco fracciones del suelo El Tigre, extraídas por extracción secuencial. Dosis P=150 mg.kg⁻¹

través del perfil del suelo (Kabata-Pendias y Adriano, 1995), por lo que cambios en las condiciones de pH y el contenido de agua en el suelo, son factores que podrían removilizar el Cd en esta fracción y constituir una fuente importante de contaminación de aguas y suelos.

El análisis de la varianza sólo arrojó resultados estadísticamente significativos del contenido Cd asociado a las de los oxihidróxidos de Fe y Mn, y residual del suelo El Tigre. Se observó una menor proporción de Cd en el suelo con los tratamientos sin fósforo y 50 mg P.kg⁻¹ de suelo, entre los cuales no se observaron diferencias significativas.

Este comportamiento también fue observado en el suelo Mariara, en donde el efecto del fósforo fue el de aumentar la cantidad de Cd adsorbido al suelo.

Dado que el pH de los suelos evaluados fue menor a 6,2 no se consideró la presencia de carbonatos en los mismos, ya que la fracción del metal unida a los carbonatos del suelo, es muy susceptible a cambios con el pH y la presencia de carbonatos en suelos con pH ácido, es muy bajo (Rao et al., 2008).

De todas las fracciones evaluadas, en el Suelo Mariara la menor concentración de Cd se encontró en las fracciones, hidrosoluble y materia orgánica; mientras que en el suelo El Tigre, el menor contenido de cadmio se encontró en las fracciones materia orgánica y residual. En ambos suelos, la mayor concentración de Cd se encontró en la fracción intercambiable.

La extracción secuencial de cadmio en el suelo permitió evaluar las respuestas de dos sistemas diferentes frente a un caso puntual de contaminación del suelo con este metal, así como también, constituye una fuente de referencia para la evaluación de la biodisponibilidad del metal en suelo y con ello, su potencial toxicidad para el ser humano, dado que la mayor concentración del metal en ambos suelos, se encontró en la fracción intercambiable.

4.9 Modelización de la dinámica del cadmio

Debido a que en ambos suelos el mayor contenido de cadmio se encuentra en la fracción intercambiable, se estableció una relación entre esta fracción y el contenido de cadmio disponible mediante un análisis de regresión múltiple.

Como variable dependiente se seleccionaron los valores del contenido de Cd intercambiable en el suelo, obtenidos del fraccionamiento del metal en el ensayo realizado en el laboratorio, y como variables regresoras, se seleccionaron los valores del contenido de Cd disponible en el suelo obtenidos en el ensayo en el laboratorio, el tiempo y las dosis de fósforo utilizadas en el ensayo.

La selección de la fracción de Cd intercambiable en el suelo como variable dependiente se realizó considerando que esta fracción incluye el metal retenido débilmente a la superficie del suelo, por fuerzas de interacción electrostáticas, sujeta a reacciones de intercambio catiónico por procesos de adsorción-desorción y cambios de pH en el suelo, que podrían removilizar el metal de esta fracción al medio ambiente (Krishnamurti et al., 1999; Ahnstrom y Parker, 2001) y por lo tanto, es la fracción que participa activamente en la dinámica del metal en el suelo. Cabe destacar que el análisis de regresión requiere el cumplimiento de una serie de supuestos necesarios para su aplicación y evitar conclusiones erradas. A continuación se describe la evaluación de estos supuestos. Para el procesamiento de los datos se usaron los paquetes estadísticos Statistix 8.0 y SPSS Statistics 17.0 (Pérez, 2005).

4.9.1 Análisis de regresión múltiple. Estudio del cumplimiento de supuestos.

4.9.1.1 Normalidad de los residuales

Una de las formas de examinar este supuesto es mediante una gráfica en donde se analice la distribución normal de los residuales con respecto a la media (Figura 4.40).

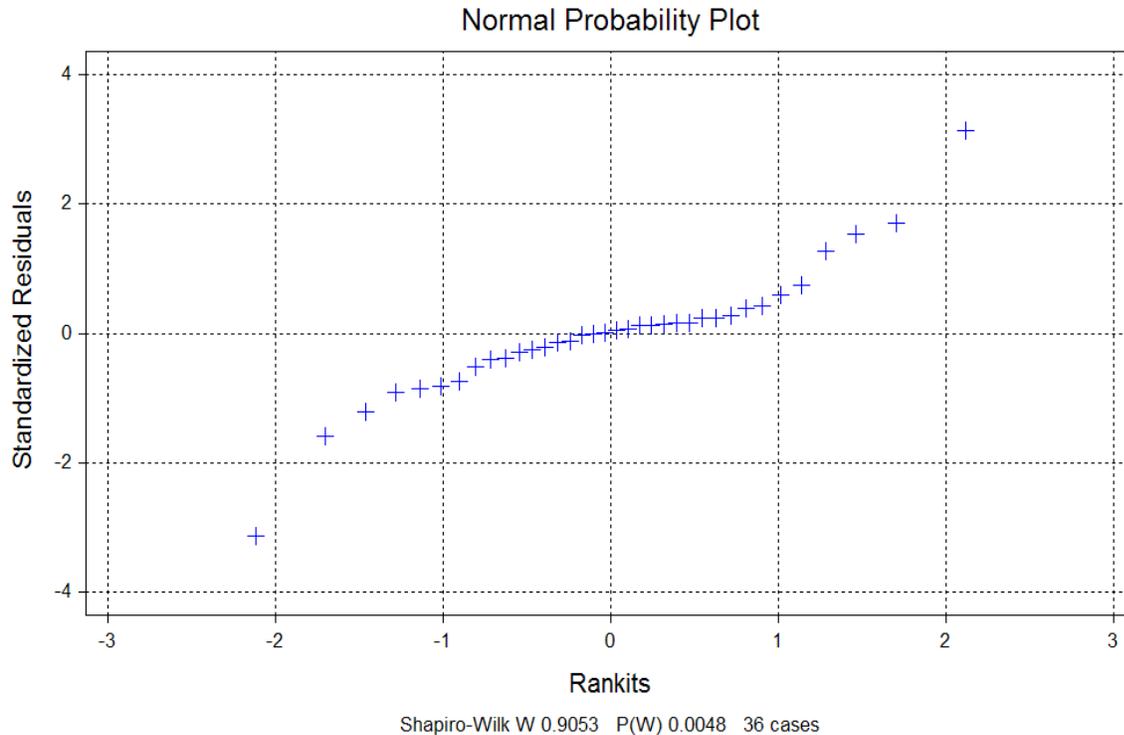


Figura 4.40 Supuesto de Normalidad de los residuales del modelo de Regresión Múltiple planteado para la determinación de Cd intercambiable

Los residuales se definen como las diferencias entre lo que es observado y lo que es predicho por la ecuación de regresión, esto es, la cantidad que la ecuación de regresión no explica.

Cabe recordar que en la ejecución del análisis de regresión se tienen establecidas ciertas suposiciones acerca de los errores; los supuestos usuales son, que los errores son independientes, tienen media cero, varianzas constantes (σ^2) y siguen una distribución normal.

Este último supuesto se requiere para hacer la prueba de Fischer (F) en el ANAVAR. En el estudio de este supuesto, el parámetro de Wilk-Shapiro fue de 0,9053, muy cercano a la unidad. Este valor establece que los errores siguen una distribución normal.

4.9.1.2 Homogeneidad de la Varianza

La representación gráfica de los residuales (Figura 4.41) en tiempos igualmente espaciados mostró una cierta tendencia en los residuales, por lo que existe un ligero problema de heterocedasticidad, es decir que la varianza no es constante del todo.

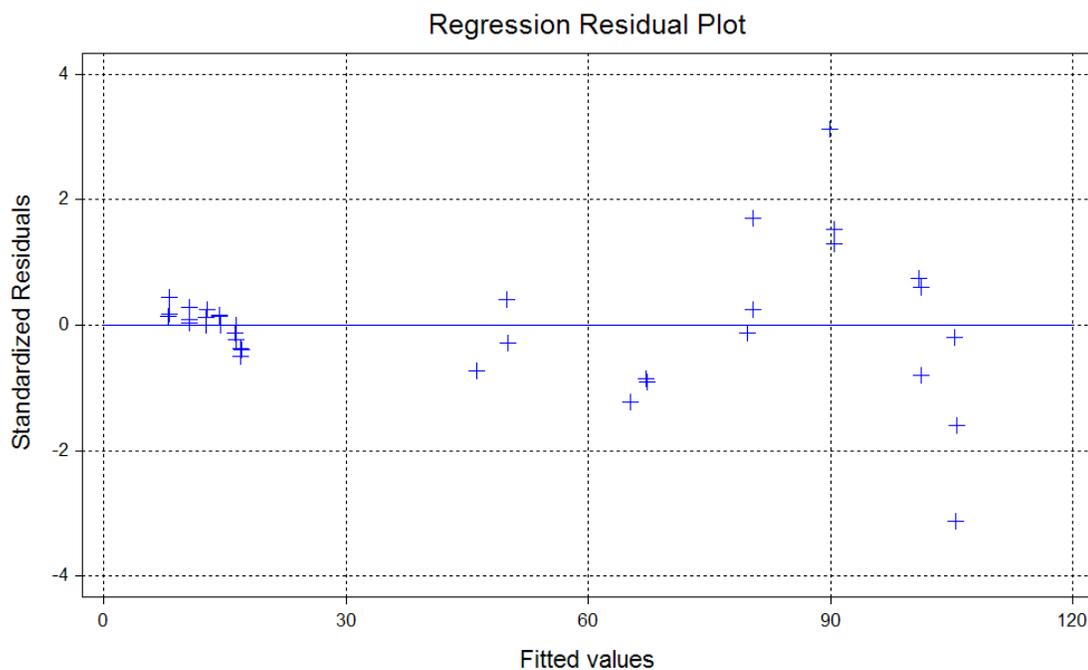


Figura 4.41 Supuesto de homogeneidad de la varianza del modelo de Regresión Múltiple planteado en la determinación de Cd intercambiable

4.9.1.3 Autocorrelación

Para la detección de autocorrelación en el análisis de regresión se utilizó la prueba de Durbin-Watson. Este supuesto establece que los términos de los errores no estén correlacionados. La autocorrelación de Durbin-Watson da un valor de 1,36, valor indicativo de que no hay autocorrelación. Ello implica que no hay asociación en los términos del error debida a información adicional en los datos que no es explicada en el modelo general de regresión (Chacin, 1998)

4.9.1.4 Multicolinealidad

Para determinar la presencia de multicolinealidad se realizó un análisis de los valores de inflación de la varianza (VIF) (Cuadro 4.15). Valores VIF mayores a 10, indican presencia de multicolinealidad, es decir que el coeficiente estimado sujeto a esa variable independiente es inestable. En el análisis realizado se obtuvieron valores VIF inferiores a diez.

4.9.2 Análisis de regresión múltiple

Dado que el conjunto de variables a ser incluidas en el modelo no estaba preestablecido, se realizó un primer análisis, en el que se consideraron todas las variables regresoras en el modelo y seguidamente se utilizó el método de pasos sucesivos (Stepwise) para seleccionar las variables que mejor explican el contenido de Cd en la fracción intercambiable del suelo.

En los cuadros 4.14 y 4.15 se muestran los parámetros de regresión y sus respectivas pruebas de significación así como los resultados del análisis de regresión múltiple.

Cuadro 4.14 Valores de los parámetros del modelo de regresión múltiple y pruebas de significación de los suelos Mariara y El Tigre

Variable predictora	Coefficiente	Error estándar	T	P	VIF
Constante	214,307	22,5869	9,49	0,0000	
Suelo	-97,5752	12,6131	-7,74	0,0000	3,6
CdDisponible	-0,50420	0,18874	-2,67	0,0118	5,6
Tiempo	0,01961	0,08639	0,23	0,8219	2,9
R ² =0,7982		R ² adj=0,7793		C.V =19,86	

Cuadro 4.15 Análisis de la varianza del modelo de regresión múltiple para los suelos Mariara y El Tigre

Fuente de Variación	Grados de libertad	Suma de Cuadrados	Cuadrado medio	F	P
Regresión	3	49937,4	16645,8	42,20	0,0000
Residual	32	12622,1	394,4		
Total	35	62559,5			

Es importante destacar que en el análisis de regresión múltiple se realizan paso a paso los cálculos de los estadísticos, pruebas y análisis para determinar la relación y grado de asociación entre el Cd intercambiable y las variables explicativas, así como también la estimación de los parámetros de la ecuación de regresión. Este procedimiento implica que en cada paso sólo se introducen aquellas variables que cumplan con unos criterios de entrada y una vez

introducidas en el modelo, se valora si alguna de las variables seleccionadas cumple con los criterios de salida.

El P-valor asociado al estadístico T, o probabilidad de entrada indica si la información proporcionada por cada una de las variables es redundante. Si este valor es menor que un valor crítico determinado, el programa STATISTIX 8.0 establece este valor en 0,05 por defecto; la variable será seleccionada. En el análisis realizado, la variable tiempo arrojó un p-valor no significativo de 0,8219.

El ANAVAR arrojó que el modelo completo presentó un coeficiente de determinación $R^2 = 79,82\%$. De la prueba de F obtenida de 42,20 y un F tabulado con un nivel de significación $\alpha = 0,010$ ($F_{0,01, 3, 32}$) igual a 3,36, se concluye que el F es significativo y existe una relación funcional entre el Cd intercambiable y las variables regresoras.

Para la selección de las variables regresoras a incluir en el modelo final, se realizó el análisis por el método de pasos sucesivos. Los resultados se muestran en el cuadro 4.16. El modelo de regresión seleccionado incluye como variables predictoras, el tipo de suelo, tiempo y Cd Disponible.

El modelo de regresión seleccionado está representado por la ecuación 40. Esta incluye como variables predictoras, el suelo y el contenido de cadmio disponible.

Cd Intercambiable = 211,071 – 95,5979.Suelo – 0,46937.Cd Disponible (Ecuación 40)

Cuadro 4.16. Análisis Stepwise para la selección del modelo de regresión lineal múltiple de los suelos estudiados. Ensayo en Laboratorio. Salidas del Programa STATISTIX 8.0.

Regresión Lineal Stepwise. Variable Predicción: Cd Intercambiable

Variables no forzadas: Suelo, Tiempo, CdDisponible

P de entrada: 0.0500

P de salida: 0.0500

Paso	R ²	MSE	P	T S U E E L O	C I D E M I P S O
1	0.0000	1787,42			
2	0,6829	583,43	0.0000 +	A	
3	0,7979	383,10	0.0001 +	A	C

MODELO RESULTANTE STEPWISE

Variable	Coeficiente	Error estándar	T	P	VIF
Constante	211,071	17,2656	12,22	0,0000	
Suelo	-95,5979	8,97378	-10,65	0,0000	1,9
Cd Disponible	-0,46937	0,10831	-4,33	0,0001	1,9

R² 0.7979

R² ajustado 0.7857

Variables no aceptadas en el modelo

Variable	Correlación		T	P
	Múltiple	Parcial		
Tiempo	0,6208	0,0401	0,23	0,8219

Este modelo permitirá estimar con un 79% de confianza el contenido de Cd intercambiable en el suelo relacionándolo con el tipo de suelo y el contenido de cadmio en la fracción disponible.

En la figura 4.42 se muestra la variación del contenido de Cd intercambiable en el suelo, obtenida en forma experimental y el contenido de Cd intercambiable obtenida a partir del modelo.

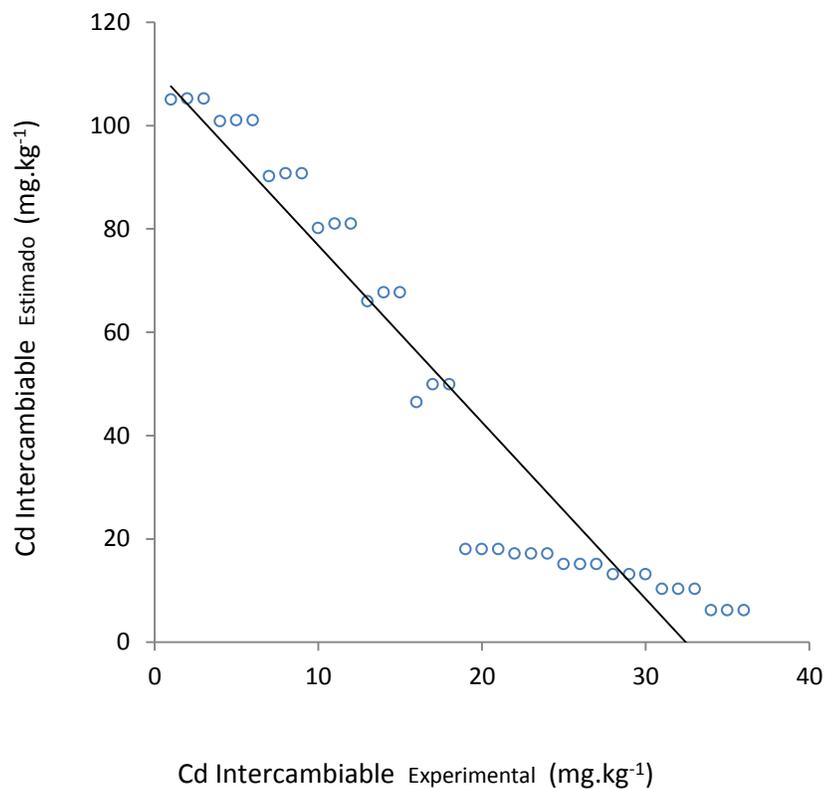


Figura 4.42 Relación entre cadmio intercambiable experimental y cadmio intercambiable estimado por el modelo

4.9.3 Modelaje de la dinámica del cadmio en los suelos

En el estudio de la dinámica del cadmio en los suelos, se realizó un modelo matemático con la finalidad de conceptualizar la traslocación del cadmio en las distintas fracciones minerales y orgánicas del suelo. Para la elaboración del modelo, el suelo se consideró como un sistema que contiene tres compartimientos. En el primero se considera la fracción del suelo que contiene el metal en la forma hidrosoluble, en el segundo, la fracción del suelo que mantiene el metal adsorbido en forma fija e intercambiable, y en el tercer compartimiento, la fracción en donde el metal está disponible para ser absorbido por las plantas.

En el modelo se identificaron las fuentes o vías de entrada y salida de cadmio, así como también, las vías internas de transferencia del metal en el suelo y las tasas asociadas a las mismas.

Éstas se representan en el esquema mostrado en la figura 4.43. Como vías de entrada de cadmio al sistema suelo, se consideraron la incorporación de lodos y la aplicación de fertilizantes fosfatados. La cantidad de cadmio que entra al suelo mediante la adición de fertilizantes fosfatados se determinó en función del contenido de Cd en los fertilizantes comercializados en Venezuela, y de la dosis y frecuencia con que se aplican los mismos según los requerimientos del cultivo de maíz; mientras que la adición de Cd al suelo por la incorporación de lodos, se determinó con base en el contenido de este metal en lodos utilizados por Martínez (2005) (Ver Anexos D Y E).

Como salidas de cadmio del sistema, se contemplaron la remoción de Cd por las plantas y la lixiviación del metal fuera del alcance de la exploración radicular.

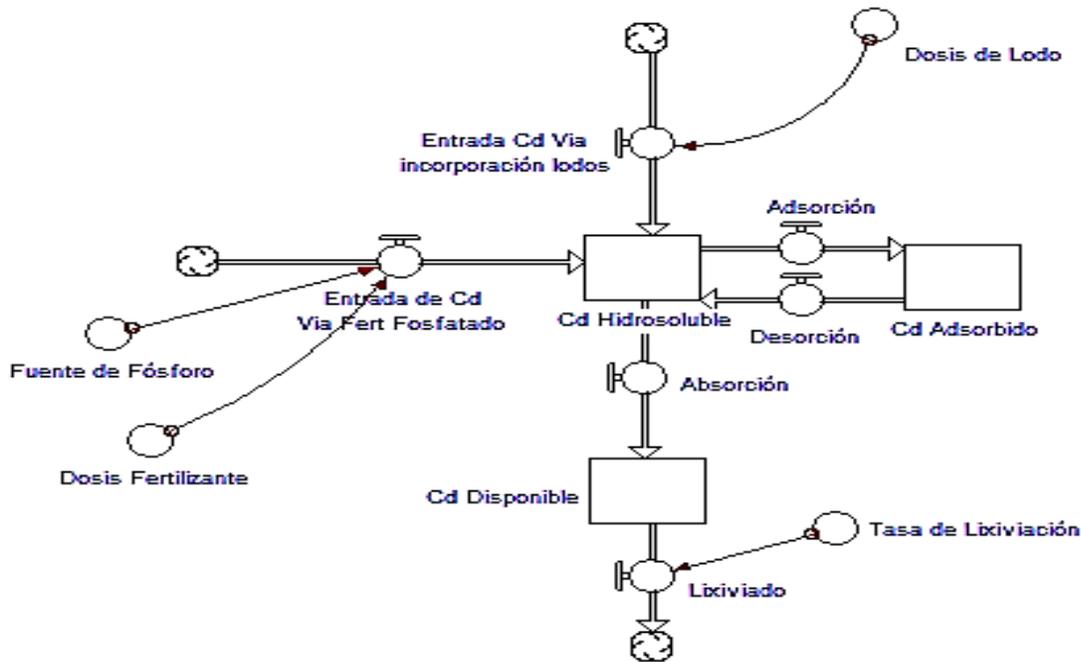


Figura 4.43 Diagrama de bloques del flujo de cadmio en tres compartimientos que representan los sistemas: Suelo Mariara y Suelo El Tigre

Esta última se determinó tomando como referencia los estudios de fraccionamiento del cadmio en los suelos y el ensayo en invernadero para determinar el contenido de cadmio disponible en los suelos cultivados con maíz, durante un lapso de treinta días. La diferencia entre la cantidad de cadmio aplicada al sistema y las cantidades de cadmio adsorbidas en las distintas fracciones del suelo y las absorbidas por las plantas se consideró como la

cantidad de cadmio que se pierde del sistema por lixiviación. Con respecto a las tasas de transferencia del metal entre las fracciones seleccionadas en el modelo, éstas se determinaron a partir de los estudios de adsorción y de disponibilidad de cadmio en estos sistemas durante un lapso de treinta días. Un esquema simplificado del modelo se muestra en la figura 4.44.

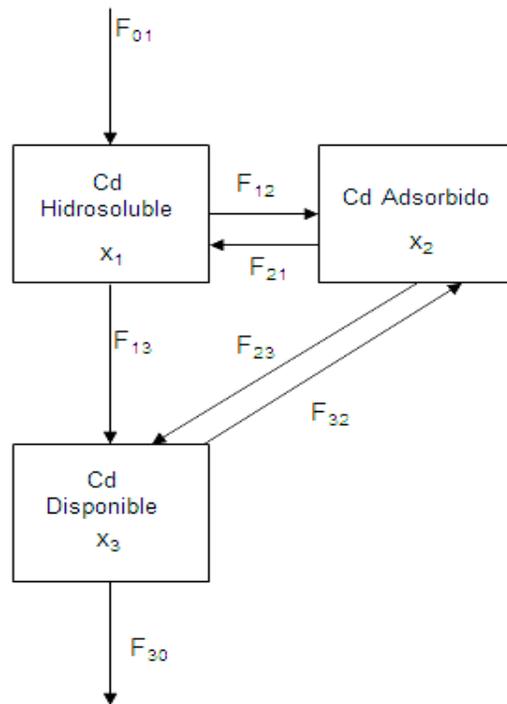


Figura 4.44. Diagrama simplificado del flujo de cadmio en los sistemas: Suelo Mariara y Suelo El Tigre

En el modelo, el compartimiento con el contenido de Cd en forma hidrosoluble está identificado como el número uno (1), mientras que los compartimientos

identificados con los números (2) y (3), representan el contenido de Cd adsorbido y Cd disponible, respectivamente.

La fuente de ingreso de cadmio al suelo bien sea por aplicación de fertilizantes fosfatados o por la incorporación de lodos, se identificó como F_{01} . En el diagrama de bloques se muestra como el flujo de entrada de Cd en el compartimiento representado por la solución del suelo.

La transferencia de cadmio entre los compartimientos se denota $F_{i,j}$ en donde i es el compartimiento donador y j el compartimiento receptor. Estos valores se determinaron a partir de los resultados del estudio de adsorción de Cd en cada suelo en función del tiempo y mediante ensayo y error en los modelos desarrollados para cada suelo. La salida de Cd del sistema está representada en la figura 4.46 por F_{30} . Este valor representa la cantidad de cadmio que se pierde por lixiviación en el suelo.

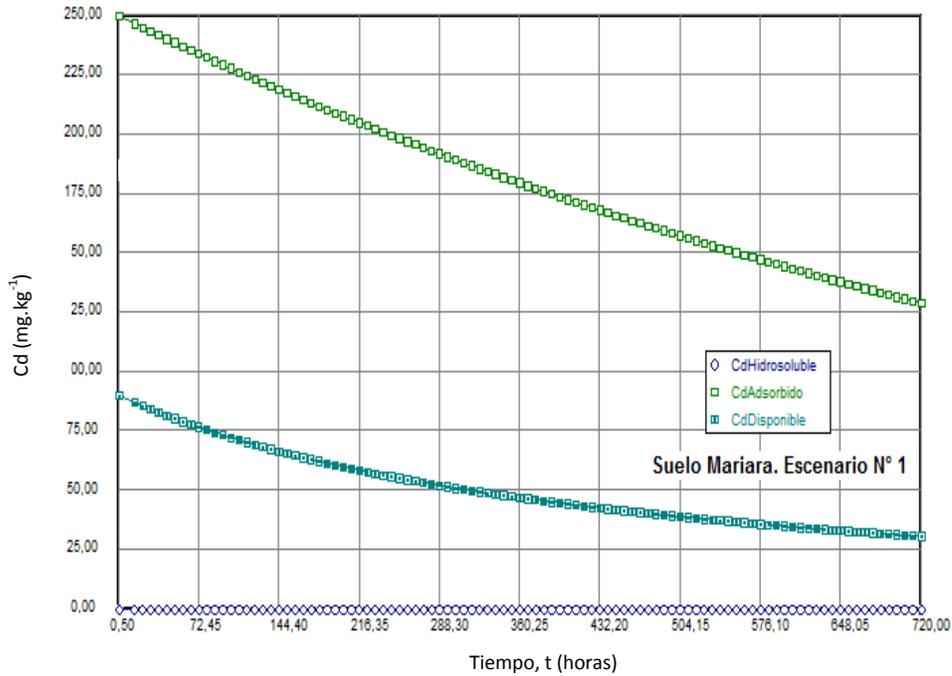
Para la modelización de la dinámica del cadmio en el suelo Mariara se desarrolló un modelo lineal, basado en tres ecuaciones diferenciales lineales, mientras que para el estudio de la dinámica del suelo El Tigre, se desarrolló un modelo no lineal, en el que se plantearon una ecuación diferencial lineal y dos ecuaciones diferenciales no lineales. La resolución de los sistemas de ecuaciones en ambos suelos se desarrollo mediante el uso del programa POLYMATH 5.0.

La corrida de los modelos se realizó mediante la simulación de cuatro escenarios en los que se consideraron eventos comunes o posibles a nivel de campo que permitan, mediante los resultados que arroje el modelo, la toma de decisiones

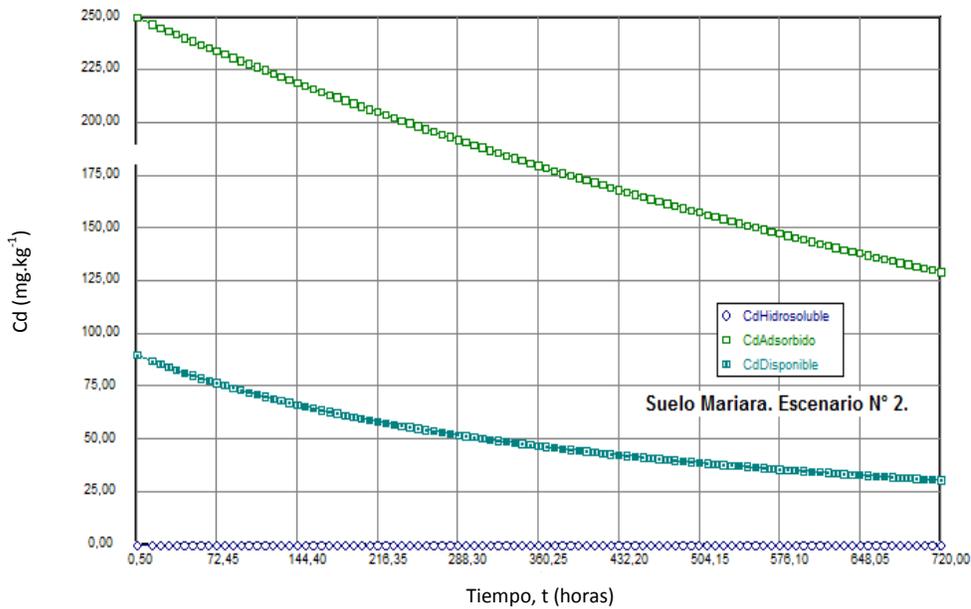
ante una situación que conlleve a un riesgo ambiental por contaminación del suelo con este metal. Los tres primeros escenarios ocurren en suelos contaminados con cadmio, con la finalidad de comparar los resultados que arroja el modelo con los resultados obtenidos a nivel experimental, mientras que en el cuarto escenario, se considera un suelo no contaminado con el metal en el que se simula la dinámica del cadmio, luego de incorporar una dosis de fertilizante fosfatado requerida por el cultivo.

En el primer escenario se contempló la aplicación de una dosis de 50 mg.kg^{-1} de P en la forma de dihidrogeno fosfato de potasio, KH_2PO_4 grado analítico. Un segundo escenario contempla la aplicación de una dosis de 150 mg.kg^{-1} de P y en el tercer escenario, son dos las fuentes de ingreso de cadmio al sistema: la dosis de 50 mg.kg^{-1} de fertilizante fosfatado + la incorporación de una dosis de lodo al suelo, basado en el estudio desarrollado por Martínez (2005).

Los parámetros de entrada y salida contemplados en cada uno de los escenarios descritos para los suelos Mariara y El Tigre, así como los reportes de las instrucciones con las ecuaciones consideradas en cada uno de los modelos lineal y no lineal se muestran en el anexo F. Las salidas gráficas que arrojan los modelos para cada uno de los escenarios contemplados se muestran en las figuras 4.45 hasta la 4.52.



**Figura 4.45. Dinámica del cadmio en el suelo Mariara. Escenario N° 1.
Modelo Lineal. Salida de Polymath 5.0**



**Figura 4.46. Dinámica del cadmio en el suelo Mariara. Escenario N° 2.
Modelo Lineal. Salida de Polymath 5.0**

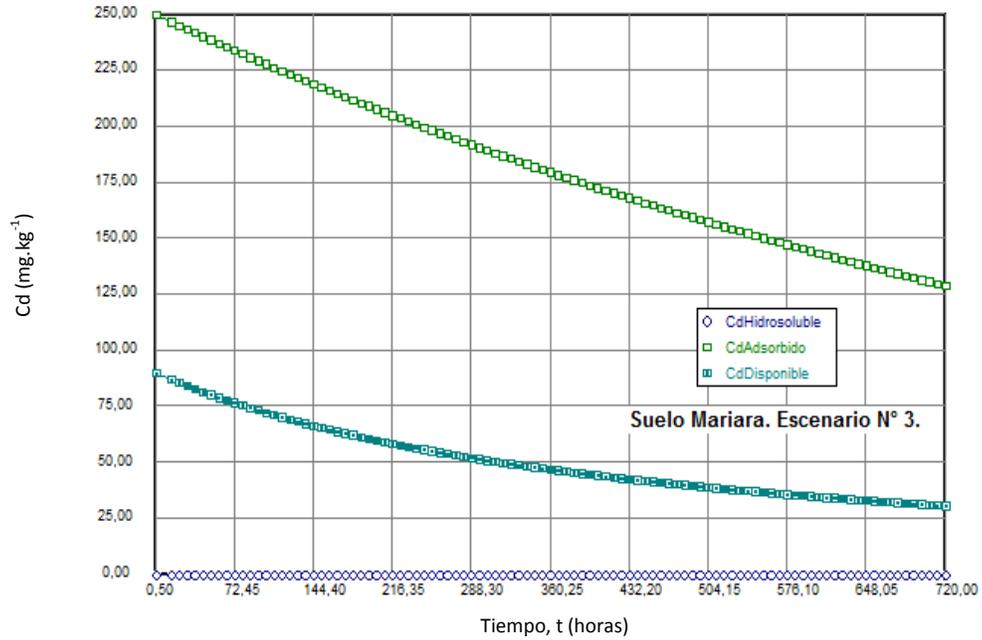


Figura 4.47. Dinámica del cadmio en el suelo Mariara. Escenario N° 3.
Modelo Lineal. Salida de Polymath 5.0

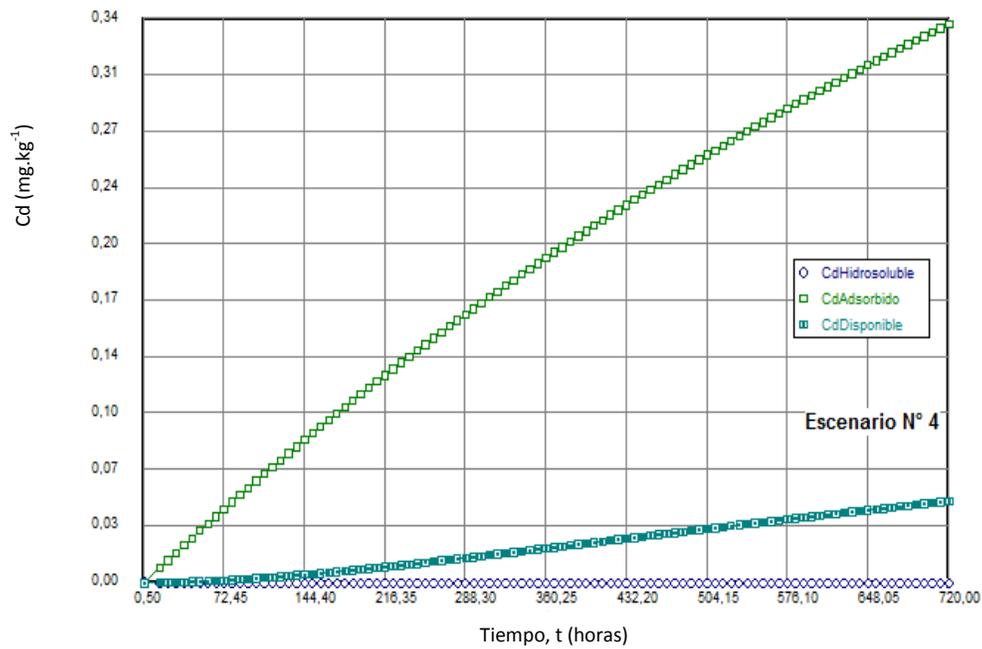
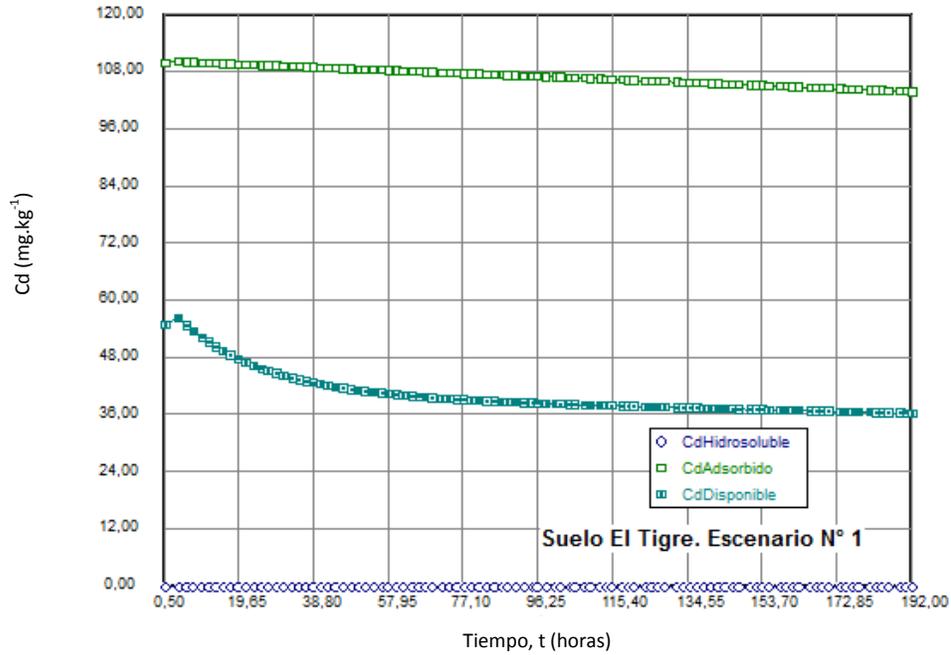
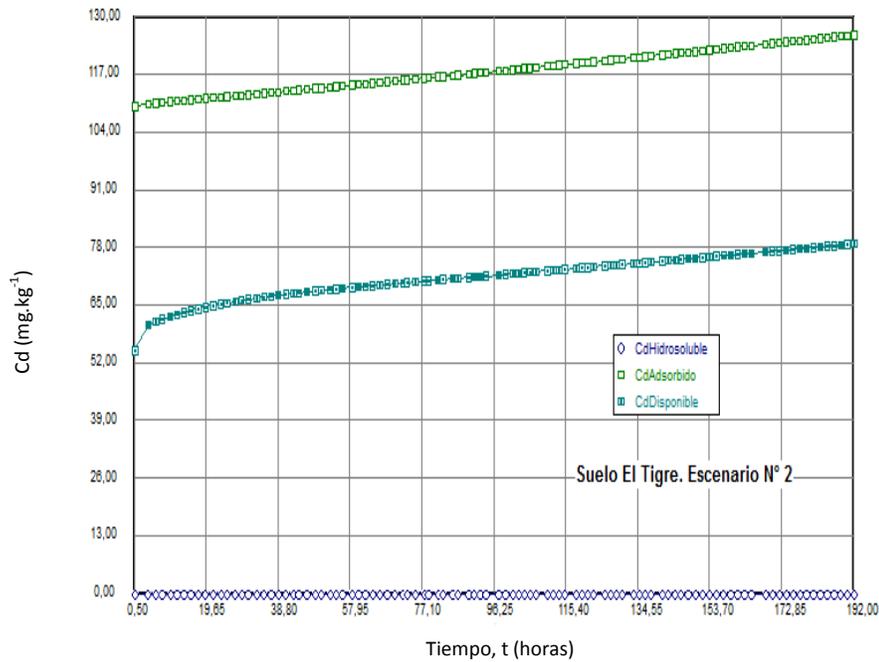


Figura 4.48. Dinámica del cadmio en el suelo Mariara. Escenario N° 4.
Modelo Lineal. Salida de Polymath 5.0



**Figura 4.49. Dinámica del cadmio en el suelo El Tigre. Escenario N° 1.
Modelo No Lineal. Salida de Polymath 5.0**



**Figura 4.50. Dinámica del cadmio en el suelo El Tigre. Escenario N° 2.
Modelo No Lineal. Salida de Polymath 5.0**

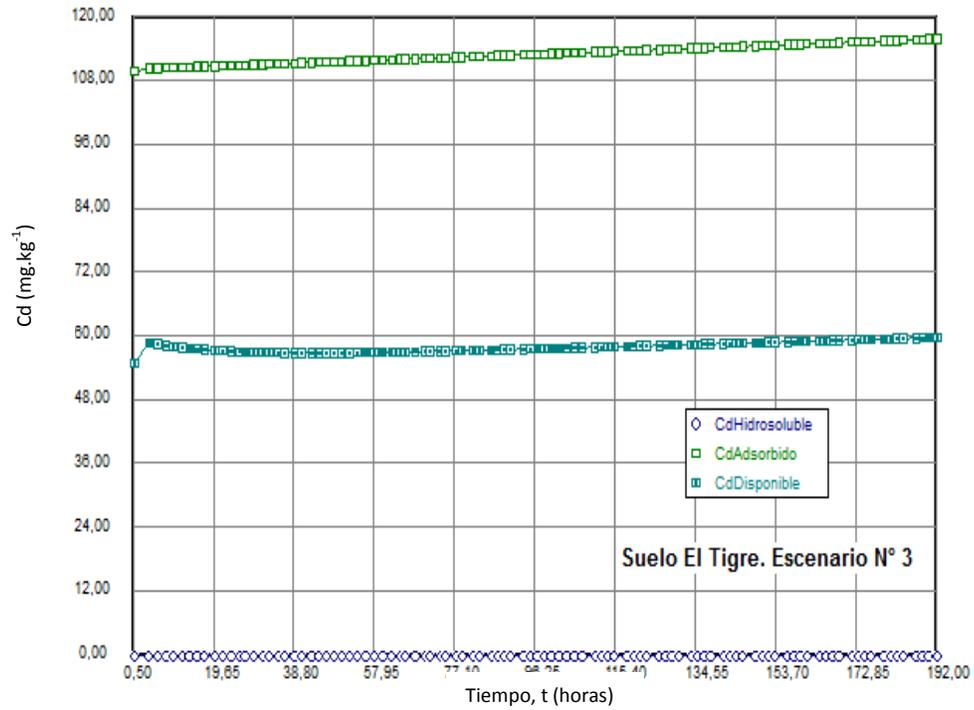


Figura 4.51. Dinámica del cadmio en el suelo El Tigre. Escenario N° 3.
Modelo No Lineal. Salida de Polymath 5.0

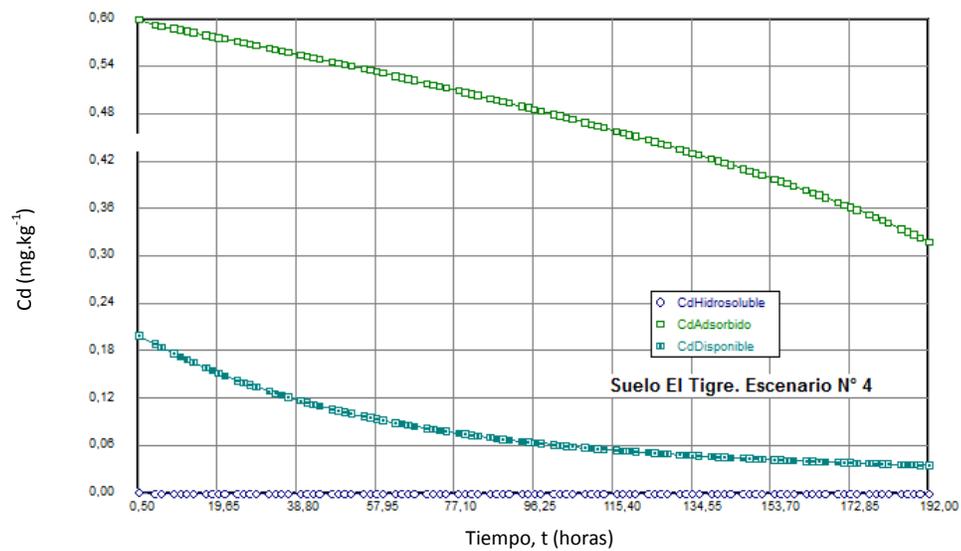


Figura 4.52. Dinámica del cadmio en el suelo El Tigre. Escenario N° 4.
Modelo No Lineal. Salida de Polymath 5.0

En las figuras se muestra el modelaje de la dinámica del cadmio en el suelo representada por las variaciones de los niveles de cadmio hidrosoluble, disponible y adsorbido en el tiempo.

En el suelo Mariara, el contenido de cadmio adsorbido es prácticamente igual bajo las condiciones planteadas en los escenarios 1, 2 y 3. Los valores obtenidos fueron de 209,62 mg.kg⁻¹, 209,72 mg.kg⁻¹ y 209,68 mg.kg⁻¹, luego de un lapso de 192 horas. Según los resultados del ensayo en invernadero, el contenido promedio de cadmio adsorbido en el suelo Mariara fue de 211,01 mg.kg⁻¹ en ese mismo lapso de tiempo. No se observaron diferencias significativas ($P < 0,01$) entre los resultados arrojados por el modelo según las condiciones de los tres escenarios planteados. En el estudio realizado a nivel experimental, de la influencia del fósforo sobre la adsorción de cadmio en este suelo, se encontró que aumenta la adsorción de cadmio en los suelos fertilizados con fósforo en comparación con los suelos sin fertilizar. No obstante, no se encontraron diferencias significativas en la adsorción del metal para las distintas dosis de fósforo aplicadas al suelo.

En cuanto a la cantidad de cadmio disponible en este suelo, los valores obtenidos para las condiciones establecidas en los escenarios 1, 2 y 3, fueron de 41,26 mg.kg⁻¹, 41,26 mg.kg⁻¹ y 41,28 mg.kg⁻¹, respectivamente. Mientras que bajo las condiciones de ensayo en el invernadero los resultados obtenidos fueron de 38,99 mg.kg⁻¹ y 42,46 mg.kg⁻¹ para las dosis de 50 y 150 mg.kg⁻¹ de fósforo, respectivamente. Estadísticamente no se observaron diferencias significativas entre las cantidades de cadmio disponible para las distintas dosis de fósforo

aplicadas, ni para las diferentes fuentes de ingreso de cadmio al sistema consideradas en el modelo.

En lo que se refiere al contenido de cadmio hidrosoluble, a nivel experimental se determinó que el contenido de cadmio en esta fracción era de $0,58 \text{ mg.kg}^{-1}$ para los distintos tratamientos con fósforo, en un lapso de 192 h. En los tres escenarios evaluados el contenido de cadmio hidrosoluble permanece prácticamente constante, en $0,039 \text{ mg.kg}^{-1}$ durante el mismo lapso de tiempo.

Con base en las características físicas y químicas de este suelo, además de los estudios de adsorción de cadmio, se consideró que las pérdidas de Cd de este sistema por lixiviación eran despreciables.

Bajo las condiciones planteadas en el escenario 4 (contenido de cadmio inferior al establecido para suelos no contaminados), luego de la aplicación de una dosis de 50 mg.kg^{-1} de fertilizante fosfatado, los contenidos de cadmio arrojadas por el modelo fueron de $0,34 \text{ mg.kg}^{-1}$ de cadmio adsorbido, $0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$ de cadmio disponible y $6,54 \times 10^{-5} \text{ mg.kg}^{-1}$ de cadmio hidrosoluble. No se poseen datos experimentales para validar este último escenario.

En el suelo El Tigre la cantidad de cadmio adsorbido bajo las condiciones planteadas en los escenarios 1, 2 y 3, fueron de 103,98; 126,14 y 116,03 mg.kg^{-1} respectivamente, luego de un lapso de 192 horas. La sumatoria de los contenidos de cadmio en la fracciones intercambiable, ligada a la materia orgánica, óxidos de Fe y Mn y residual, fue menor a la cantidad de cadmio aplicada al suelo, por lo que se presume que una cantidad apreciable del metal se perdió en el perfil del

suelo por lavado. Se observaron diferencias significativas ($P < 0,01$) entre los resultados obtenidos bajo los tres escenarios señalados. En el estudio de la influencia del fósforo sobre la adsorción de cadmio en este suelo, se encontró que aumenta la adsorción de cadmio en los suelos fertilizados con fósforo en comparación con los suelos sin fertilizar. No obstante, no se encontraron diferencias significativas en la adsorción del metal entre las distintas dosis de fósforo evaluadas. Según los resultados del ensayo en invernadero, el contenido de cadmio adsorbido en el suelo El Tigre con los tratamientos de 50 y 150 mg.kg^{-1} de fósforo fueron 104,5 y 95,75 mg.kg^{-1} respectivamente, en ese mismo lapso de tiempo.

En cuanto a la cantidad de cadmio disponible en este suelo, bajo los escenarios 1, 2 y 3 fueron de 36,46 mg.kg^{-1} , 79,02 mg.kg^{-1} y 59,87 mg.kg^{-1} , respectivamente. Estadísticamente, se observaron diferencias significativas ($P < 0,01$) entre las cantidades de cadmio disponible en los tres escenarios. Se observó un contenido mayor de Cd disponible en el suelo con la mayor dosis de fósforo y la combinación de dosis de fósforo+lodo. En este suelo el contenido de cadmio disponible obtenido en el ensayo en invernadero fue de 51,49 mg.kg^{-1} y 31,64 mg.kg^{-1} para las dosis de 50 y 150 mg.kg^{-1} de fósforo, respectivamente.

En lo que se refiere al contenido de cadmio hidrosoluble, a nivel experimental el contenido en esta fracción fue de 2,5 mg.kg^{-1} para los distintos tratamientos con fósforo en un lapso de 192 h. En los tres escenarios evaluados el contenido de cadmio fue de $8,72 \times 10^{-6}$, $2,06 \times 10^{-5}$ y $1,54 \times 10^{-5}$ mg.kg^{-1} , durante el mismo lapso

de tiempo. La discrepancia entre los valores experimentales y los arrojados por el modelo implica un ajuste posterior del modelo para estimar esta variable.

Las pérdidas de cadmio en este suelo están reflejadas en los valores que toma la variable F_{30} durante el ensayo. Estas fueron mayores en los escenarios que involucran un mayor aporte de Cd al sistema. Los valores obtenidos fueron de $6,08\text{mg.kg}^{-1}$, $13,17\text{mg.kg}^{-1}$ y $9,978\text{mg.kg}^{-1}$ en los escenarios 1, 2 y 3 respectivamente.

Bajo las condiciones planteadas en el escenario 4 (contenido de cadmio inferior al establecido para suelos no contaminados), luego de la aplicación de una dosis de 50 mg.kg^{-1} de fertilizante fosfatado, los contenidos de cadmio arrojados por el modelo fueron de $0,318\text{ mg.kg}^{-1}$ de cadmio adsorbido, $0,0359\text{ mg.kg}^{-1}$ de cadmio disponible y $5,61 \times 10^{-9}\text{ mg.kg}^{-1}$ de cadmio hidrosoluble. No se poseen datos experimentales para validar este último escenario.

Comparando los resultados arrojados por el modelo del Suelo Mariara con los obtenidos a nivel experimental, se puede concluir que no se generan resultados significativamente diferentes entre los contenidos de cadmio adsorbido y cadmio disponible en los suelos, por lo que el modelo está estimando valores acordes con los encontrados en la realidad. Al finalizar el ensayo, aproximadamente un 83% del contenido de Cd en el suelo se encuentra adsorbido, un 16,5% en forma disponible y el resto en forma hidrosoluble en el suelo.

La simulación de la dinámica del cadmio en el suelo Mariara, bajo las condiciones establecidas en el escenario N° 4, luego de la aplicación de un fertilizante

fosfatado con un contenido de Cd de $12,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ de fertilizante, arrojó que en un lapso de 192 días el contenido de Cd en el suelo es superior a $0,34 \text{ mg.kg}^{-1}$, valor mínimo establecido para suelos contaminados. No obstante, se requieren de datos experimentales para validar estos resultados.

Los resultados arrojados por el modelo del Suelo El Tigre comparados con los obtenidos a nivel experimental, no fueron significativamente diferentes, excepto por los valores del contenido de cadmio hidrosoluble en este suelo. Al finalizar el ensayo, aproximadamente entre un 40 y 50% del contenido de Cd en el suelo se encuentra adsorbido, entre un 15 -30% en forma disponible y el resto se pierde por lavado del suelo. Estos resultados están reflejados en los valores que toma la variable F_{30} en el modelo.

La simulación de la dinámica del cadmio en el suelo El Tigre luego de la aplicación de un fertilizante fosfatado con un contenido de Cd de $12,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ y bajo las condiciones del escenario N° 4, arrojó que en un lapso de 192 días el contenido de Cd en el suelo es inferior a $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$, valor mínimo establecido para suelos contaminados. No obstante, se requieren de datos experimentales para validar estos resultados.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1. El suelo Mariara es ligeramente ácido, con un alto predominio de arcillas, contenido mediano de materia orgánica y elevada capacidad de intercambio catiónico, características que le confieren una alta capacidad de adsorción de cationes metálicos. Además, la microscopía electrónica sugiere la presencia de silicatos laminares del tipo 2:1 y de un alto contenido de óxidos de Fe, Ti.
2. El suelo El Tigre es ligeramente ácido, con un alto contenido de arena, bajo contenido de materia orgánica y baja capacidad de intercambio catiónico, características que le confieren una baja capacidad de adsorción de cationes metálicos. Además, la microscopía electrónica sugiere la presencia de cuarzo como mineral primario y de óxidos de Fe y Ti.
3. El efecto de la adición de fósforo en la forma de fosfato diamónico en los suelos, fue incrementar la adsorción de cadmio en los mismos.
4. En ambos suelos el proceso de adsorción puede ser descrito por la combinación de un mecanismo de transferencia de masa por difusión y un mecanismo de cinética de reacción. El modelo de Vermeulen describe el el mecanismo de difusión del metal y el mecanismo de cinética de reacción es descrito por el modelo de difusión parabólica con un coeficiente de determinación ($R^2=0,981$).

5. La cinética de adsorción de cadmio en el suelo Mariara se describe a partir de la ecuación: **$Cd \text{ adsorbido} = 288,98 \cdot t^{1/2} + 117,76 \cdot t$**
6. La cinética de adsorción de cadmio en el suelo El Tigre se describe a partir de la ecuación: **$Cd \text{ adsorbido} = 181,141 \cdot t^{1/2} - 57,89 \cdot t$**
7. En el ensayo en invernadero, a los quince días después de la siembra, los resultados arrojaron una mayor absorción de cadmio por las plantas de maíz cultivadas en el suelo El Tigre. Las concentraciones promedio de cadmio en las plantas cosechadas en los suelos con las dosis de 0, 50 y 150 mg. kg⁻¹ de P fueron de 65,35 mg.kg⁻¹, 43,88 mg.kg⁻¹ y 21,62 mg.kg⁻¹ respectivamente, mientras que en el suelo Mariara, las concentraciones promedio de cadmio en las plantas cosechadas a los 30 días del ensayo en los suelos con las dosis de 0, 50 y 150 mg. kg⁻¹ de P fueron de 30,48 mg.kg⁻¹, 14,30 mg.kg⁻¹ y 11,43 mg.kg⁻¹ respectivamente.
8. En ambos suelos, los niveles de Cd determinados en el tejido vegetal de las plantas de maíz fueron superiores a las establecidas como concentraciones normales en plantas ($\geq 0,1$ mg.kg⁻¹). Las plantas cultivadas en el suelo Mariara no mostraron ningún síntoma visible de fitotoxicidad, lo cual pone en riesgo la calidad de las plantas cultivadas en suelos altamente contaminados, y en consecuencia a los alimentos ingeridos por animales y seres humanos.
9. En el suelo Mariara, para los distintos tratamientos con fósforo, un 40% del contenido promedio de Cd total se encontró ligado a la fracción intercambiable, 30% a la fracción de Fe y Mn, 27% a la fracción residual,

2,3% ligado a la materia orgánica y 0,7% ligado a la fracción hidrosoluble, durante todo el ensayo.

10. En el fraccionamiento de cadmio en el suelo El Tigre se obtuvo que una fracción importante de Cd se encontró unida a la fracción intercambiable, con un promedio de aproximadamente 70% del contenido total de Cd en el suelo, seguido por un 16% del cadmio ligado a la fracción de los óxihidróxidos de Fe y Mn, 10% a la fracción hidrosoluble, 3% a la fracción residual, y un 1% ligado a la materia orgánica, durante todo el ensayo de incubación, con los diferentes tratamientos con fósforo.

11. Los resultados arrojados por el modelo desarrollado para simular la dinámica del cadmio en el suelo Mariara, comparados con los obtenidos a nivel experimental, no muestran diferencias significativas entre los contenidos de cadmio adsorbido y cadmio disponible en los suelos. Por lo que el modelo está estimando valores acordes con los encontrados en la realidad. En el suelo Mariara, al finalizar el ensayo, aproximadamente un 83% del contenido de Cd en el suelo se encuentra adsorbido, un 16,5% en forma disponible y el resto en forma hidrosoluble en el suelo.

12. Los resultados arrojados por el modelo del Suelo El Tigre comparados con los obtenidos a nivel experimental, no mostraron diferencias significativas entre los contenidos de cadmio adsorbido y cadmio disponible en los suelos. Al finalizar el ensayo, aproximadamente entre un 40 y 50% del contenido de Cd en el suelo se encuentra adsorbido, entre un 15 -30% en forma disponible y el resto se perdió por lixiviación.

RECOMENDACIONES

Estos modelos están en una fase preliminar, ya que requieren de la incorporación de parámetros como los señalados anteriormente, que no se consideraron debido a la falta de datos y a la complejidad de estos sistemas. Sin embargo, constituyen un soporte al estudio de la simulación de procesos que ocurren en el suelo. Por lo tanto, se sugiere la evaluación de otras variables, tales como el pH y la temperatura sobre el proceso de adsorción de cadmio en éstos y otros tipos de suelos.

Se recomienda hacer evaluaciones con estos modelos que contemplen variaciones cíclicas de la señal de alimentación de cadmio al sistema, cambios de pH en el suelo y contenido de humedad, con la finalidad de determinar si estos suelos actúan como un filtro o tampón que atenúen dichos cambios.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Advanced Chemistry Development, Inc. ACD/ChemBasic Editor 11.0 .

Disponible en :

<http://www.acd-chembasic-editor.software.informer.com>.

Adamo, P., Arienzo, M., Bianco, M.R., Terribile, F., Violante, P. (2002). Heavy metal contamination of the soil used for stocking raw materials in the former ILVA iron-steel industrial plant of Bagnoli (southern Italy). *The Science of the Total Environment* , 295: 17-34.

Adams, M. (1996). Determinación de los Procesos Asociados a la Contaminación con Cadmio en la Región Centro Norte Costera de Venezuela. Universidad Central de Venezuela. Instituto de Edafología. Facultad de Agronomía. Maracay.

Adriano, D. (2001). Trace elements in terrestrial environments: Biogeochemistry, bioavailability, and risk of metals. Springer-Verlag, New York, 867 p.

Ahnstrom, Z. y Parker, D. (2001). Cadmium reactivity in metal-contaminated soils using a coupled stable isotope dilution-sequential extraction procedure. *Environmental Science and Technology*, 35 (1): 121-126.

Ahumada, I., Salazar, M., Vergara, I. y Schalscha, E. (1995). Influencia de la incorporación de sulfato y fosfato sobre la sorción y desorción de Cd en suelo de origen volcánico. *AgriculturaTécnica*, Chile, 55 (3-4): 257-261.

Ainsworth, C., Gassman, P., Pilon, J. y Van Der Sluys, W. (1994). Cobalt, cadmium and lead sorption to hydrous iron oxide: residence time effect. *Soil Science Society of American Journal*, 58 (6):1615-1623.

Alloway, B.J. (1990). Heavy metals in soils. John Wiley and Sons, Inc. New York, pp:7-28.

Atkins, P. (1991). Físicoquímica. 3ª edición. Addison-Wesley Iberoamericana, S.A. pp: 890-916

- Barcelo, J. y Poschenreider, Ch. (1992). Respuestas de las plantas a la contaminación por metales pesados. *Suelo y Planta*, 2: 345-361
- Basta, N.T., Ryan, J. y Chaney, R. (2005). Trace element chemistry in residual-treated soil: Key concepts and metal bioavailability. *J. Environ. Qual.*, 34: 49-63.
- Bedient, P. Rifai, H. y Newell Ch. (1994). *Ground Water Contamination*. Prentice Hall. Englewood Clifft. New Jersey:119-205
- Benton, J. Wolf, B. y Harry, M. (1991). *Plant Analysis Handbook. A practical sampling, preparation, analysis, and interpretation guide*. Micro-Macro Publishing, Inc. Georgia. ISBN 1-878148-001. 197 p.
- Berrow, M. y Mitchell, R. (1980). Location of trace elements in soil profiles: Total and extractable contents of individual horizons. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences*, 71(2): 103–121.
- Bouyoucos, G.J. (1962). *Hydrometer method improved for making particle size analysis of soils*. *Agron. J.*, 54: 464-465.3.
- Bremner, J. M. (1996). *Nitrogen-Total. En, Methods of Soil Analysis, Part 3, Chemical Methods*. 3ª edición. SSSA Book Ser 5. Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, Madinson, Wisconsin. pp. 1035-1132.
- Brown, S., Chaney, R., Angle, J. y Baker, A. (1994). Phytoremediation potential of *Thlaspi caerulescens* and *bladder campion* for zinc and cadmium contaminated soil. *J. Environ. Qual.*, 23: 1151-1157.
- Burden R. y Faires D. (2002). *Análisis Numérico*. Séptima Edición. Thomson Learning., Mexico. 839 p.
- Campbell, P. y Tessier, A. (1987). *Metals speciation, separation and recovery*, Lewis Publishers, Inc. Michigan, 201-224.
- Canavos, G. (1992). *Probabilidad y Estadística: Aplicaciones y métodos*. McGraw Hill, México.651 p.

- Casanova, E. (2005). *Curso de Relación Suelo-Planta*. Postgrado en Ciencias del Suelo. Facultad de Agronomía. Universidad Central de Venezuela. pp.1-8
- Casanova, E. (2005). *Introducción a la ciencia del suelo*. Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico, Universidad Central de Venezuela.
- Chacin, F. (1998). *Análisis de regression y superficie de respuesta*. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Agronomía. pp :71-208.
- Chang, S.; N. Hu, C. Chen y T. Chiu. (1983). The diagnostic criteria of boron deficiency in papaya and the soil boron status of Taitung area. *J. Agric. Res. China*, 32(3): 238-252.
- Chen, W., Chang, A., Wu, L., Li, L., Kwon, S. y Page, A. (2007). *Probability distribution of cadmium partitioning coefficients of cropland soils*. *Soil Science*, 172(2): 132-140.
- Christensen, T. H. (1984). *Cadmium soil sorption at low concentrations. I. Effect of time , cadmium load, pH and calcium*. *Water Air Soil Pollut.*, 21: 104-114.
- Codex Alimentarius (2007). *Cereales, legumbres, leguminosas y productos proteínicos vegetales*. Organización Mundial de la Salud. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, 1ª edición, Roma.
- Contreras, F., Herrera, T. e Izquierdo, A. (2005). Efecto de dos fuentes de carbonato de calcio (CaCO₃) sobre la disponibilidad de cadmio para plantas de cacao *Theobroma cacao L.* en suelos de Barlovento, estado Miranda. *Venesuelos*, 13:52-63.
- Cooney, D.O. (1999). *Adsorption design for wastewater treatment*. 1ª ed., Lewis Publishers, USA.
- Cortés, R. (2007). *Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y 4-clorofenol*. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma del Estado de México. Facultad de Ingeniería. Centro Interamericano de Recursos del Agua, pp. 16-67.

- Cox, A. y Joern, B. (1997). *Release kinetics of nonexchangeable potassium in soils using tetraphenylboron*. Soil Sci.,162: 588-598.
- Díaz, J.A. (2001). *Desarrollo de un sistema integrado para la monitorización 'in situ' de metales pesados*. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona. pp.12-14
- Díaz, A., Arroqui, A. y Sarquis, P. (2005). Estudios de niveles de cadmio en perfiles de suelo en la localidad de Villa Nueva. *Minería y Geología*, 21(1) [en línea] Disponible en:
<http://redalyc.uaemex.mx/src/inicio/ArtPdfRed.jsp?iCve=223516048002>
ISSN 0258 5979. [Consulta:2011, Agosto 17].
- Draper, N. y Smith, W. (1981). *Applied regression analysis*. 2ª ed. John Wiley and Sons, New York. 96 p.
- Duneman, L., Von Wiren, N., Schulz, R., y Marschner, H. (1991). Speciation analysis of nickel in soil solutions and availability to oat plants. *Plant and Soil*, 133: 263–269
- Environmental Protection Agency (EPA), (1996). Method 3050B. Acid digestion of sediments, sludges and soils. Disponible:
<http://www.epa.gov/wastes/hazard/.../pdfs/3050b.pdf> [Consulta: 2006, Marzo 19]
- Environmental Protection Agency (EPA), (1999). Understanding variation in partition coefficient, Kd values. Volumen I. Disponible:
<http://www.epa.gov/radiation/tecnology/partition.htm> [Consulta: 2005, Junio 11]
- Ernst, W., Verkleij, J. Shat, J. (1992). Metal tolerance in plants. *Acta Bot. Neerl.*, 41: 229-248.
- Estévez, J., Andrade, L., Marcet, P. y Montero, M. (2000). Influencia de las propiedades del suelo en la fijación y movilidad de Zn y Cd. *Edafología*, 5: 9-27.

- FAO/OMS (1999). Programa conjunto FAO/OMS sobre Normas Alimentarias. Comité del CODEX sobre aditivos alimentarios y contaminantes de los alimentos. 31^a reunión. La Haya, Países Bajos, 22-26 de marzo de 1999. Documento de Exámen sobre el cadmio. Disponible en:
www.codexalimentarius.org/input/download/report/23/AI9912as.pdf
- Fassbender, H. (1975). Química de suelos con énfasis en suelos de América Latina. Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas de la OEA. Costa Rica. 126-127.
- Förstner, U. (1993). Metal speciation –General concepts and applications. *Inter. J. Anal. Chem*, 51, 5-23.
- Galán, E y Romero, A. (2008), Contaminación de suelos por metals pesados. Conferencia Invitada, *Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*, pp.48-60.
- García-Miragaya, J. y Page, A. (1978). Sorption of trace quantities of cadmium by soils different chemical and mineralogical composition. *Water, air and soil pollution*, 57-58: 479-488.
- Gilabert de Brito, J., López de Rojas, I. y Pérez de Roberti, R. (1990). Manual de métodos y procedimientos de referencia. Análisis de suelos para diagnóstico de fertilidad. Versión preliminar. Maracay, Centro Nacional de Investigaciones Agropecuarias. p. 164
- Guilherme, L.R.G. y Anderson, S.J. (1998). Copper sorption kinetics and sorption hysteresis in two oxide-rich soils (Oxisols): Effect of phosphate pretreatment. In: JENNE, E.A., ed. *Adsorption of metals by geomeia: variables, mechanisms, and model applications*. San Diego, Academic Press, pp: 209-228.
- Guo, Y. y Marschner, H. (1996). Genotypic differences in uptake and translocation of cadmium in bean and maize inbred lines. *Z. PflanzenernahrBodenk*, 159: 55 - 60.

- Guo, G, Zhou, Q., Koval, P. y Belogolova, G. (2006). Speciation distribution of Cd, Pb, Cu and Zn in contaminated Phaeozem in north-east China using single and sequential extraction procedures. *Australian Journal of Soil Research*, 44(2):135-142.
- He, Q. y Singh, B. (1993). Plant availability of cadmium in soil, I. Extractable cadmium in newly and long term cultivated soils. *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B, Soil and Plant Science*, 43: 134-141.
- Heanes, D. (1984). Determination of total organic-C in soil by an improved chromic acid digestion and spectrophotometric procedure. *Soil Sci. Plant Anal.*, 15:1191-1213.
- Helferich, F. (1995). *Ion Exchange*. Dover Publications, Inc.USA. pp: 250-309
- Herrera T. (2002). *La Contaminación con Cadmio en Suelos Agrícolas*. Universidad Central de Venezuela. *Venesuelos*, 8 (1 y 2): 42-47.
- Ho, Y. S, Ng. J. y McKay, G. (2000). *Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review*. *Separation and Purification Methods*, 29(2): 189-232.
- Ho, Y. S y McKay, G. (2002). *Application of kinetics models to the sorption of copper (II) on to pear*. *Adsorption Science and Technology*, 20 (8): 797-815.
- Holmgren, G., Meyer, M., Chaney, R. y Daniels, R. (1993). Cadmium, lead, zinc, copper and nickel in agricultural soils of the United States of America. *Journal of Environmental Quality*, 22:335-348.
- Hooda, P. y Alloway, B. (1994). Sorption of Cd and Pb by selected temperate and semi-arid soils: effects of sludge application and ageing of sludged soils. *Water, Air and Soil Pollution*, 74: 235-250.
- Huang, J., Chen, J., Berti, W. y Cuningham, S. (1997). Phytoremediation of lead-contaminated soils: role of synthetic chelates in lead phytoextraction. *Environmental Science y Thecnology*, 31: 800-805.

- Ianni, C., Ruggieri, N., Rivaro, P. y Frache, R. (2001). Evaluation and comparison of two selective extraction procedures for heavy metal speciation in sediments. *Analytical Sciences*, 17 (11): 1273-1278.
- Inglezakis, V. y Grigoropoulou, H. (2003). Modeling of ion Exchange of Pb^{2+} in fixed beds of clinoptilolite. *Microporous and mesoporous materials*, 61 (1-3): 273-282.
- Instituto Nacional de Estadísticas, INE (2007). Informe geoambiental 2007. Estado Anzoátegui. Venezuela. Disponible en: http://www.ine.gov.ve/documento/Ambiental/PrinIndicadores/pdf/Informe_Geoambiental_Anzoategui. [Consulta:2012, Enero 23]
- Instituto Nacional de Estadísticas, INE (2007). Informe geoambiental 2007. Estado Carabobo. Venezuela. Disponible en: http://www.ine.gov.ve/documento/Ambiental/PrinIndicadores/pdf/Informe_Geoambiental_Carabobo. [Consulta:2012, Enero 23]
- Izquierdo, A. y Ramirez R. (2000). Determinación de Cadmio en las Plantaciones de Cacao del Estado Miranda y alternativas para Disminuir su Efecto Contaminante. INIA Estación Experimental Miranda – Venezuela- UCV. Facultad de Agronomía, 21 p.
- Jakub, M.; Tomasz, B.; y Maneckia, M. (2008). Immobilization of aqueous cadmium by addition of phosphates. *J. Haz. Mat.* 152:1332 - 1339.
- Jinadasa, K., Milham, P., Hawkins, C. Cornish, P., Williams, P. Kaldor, C. y Conroy J. (1997). Survey of cadmium levels in vegetables and soils of Greater Sydney, Australia. *Journal of Environmental Quality*, 26: 924-933.
- Jones, D. y Edwards, A. (1998). Influence of sorption on the biological utilization of two simple carbon substrates. *Soil Biol.Biochem*, 30: 1895–1902.
- Kabata-Pendias, A. y Adriano, D. (1995). Trace metals. En: J.E. Rechcigl (ed.), *Soil Amendments and Environmental Quality*. Lewis Publ., Boca Raton, Fla. pp. 139–167.

- Kabata-Pendias, A. y Pendias, H. (2001). Trace Elements in Soils and Plants. 3ª edición. CRC.Press. pp 112-116.
- Kidd, P. y Monterroso, C. (2003). Biodisponibilidad de metals en suelos de mina: cambios inducidos por el crecimiento de *Alyssum serpyllifolium ssp lusitanicum*. Edafología, 10 (1): 33-52.
- Kirkham, M. (2006). Cadmium in plants on polluted soils: Effects of soil factors, hyperaccumulation and amendments. Geoderma, 137: 19-32.
- Kloke, A. (1979): Content of As, Cd, Cr, Fe, Pb, Hg and Ni in plant grown on contaminated soil. En: Symp. on effects of airborne pollution on vegetation. CCE.Warsaw. pp. 178-186
- Krishnamurti, G., Huang, P. y Kozak, L. (1999). Sorption and desorption kinetics of cadmium from soils: Influence of Phosphate. Soil Science Society of American Journal, 164: 888-898.
- Krishnamurti, G. y Naidu, R. (2008). Speciation and bioavailability of trace metals: En: Violante, A., Huang, P. y Gaad, G. (Eds.), Biophysico-Chemical Processes of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environment. John Wiley & Sons Inc., Nueva York, pp 419-466.
- Kuo, S. y Lotse, E. (1974). Kinetics of phosphate adsorption and desorption by hematite and gibbsite. Soil Science, 116: 400-406.
- Laegreid, M., Bockman, O. y Kaarstad, E. (1999). Agriculture fertilizers and environment. Wallingford, CAB: 294.
- Lebourg, A. Sterckeman, T., Cielsielki, H. y Proix, N. (1996). Intérêt de différents réactifs d'extraction chimique pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux en traces du sol. Agronomie, 16:201-215.
- Li, X., Ziadi, N., Bélanger, G., Cai, Z., y Xu, H. (2011). Cadmium accumulation in wheat grain as affected by mineral N fertilizer and soil characteristics. Canadian Journal of Soil Science, 91(4):521-531.

- Liao, L. y Selim, H. (2009). Competitive sorption of nickel and cadmium in different soils. *Soil Science*, 174(10):549-555.
- Lima, J.M., Anderson, S.J. y Curi, N. (2000). Phosphate-induced clay dispersion as related to aggregate size and composition in Hapludoxs. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 64:892-897
- Lorenz, S., Hamon, R., Holm, P., Domingues, H., Sequeira, E., Christensen, T. y McGrath, S. (1996). Cadmium and Zinc in Plants and Soil Solution from Contaminated Soils. *Plant and Soil*, 189: 21-31.
- Martínez, M., Miralles, N., Hidalgo, S., Fiol, N., Villaescusa, I. y Poch, J. (2006). Removal of lead (II) and cadmium (II) from aqueous solutions using grape stalk waste. *Journal of Hazardous Materials.*, B133: 203-211.
- Martínez, Y. (2005). Fraccionamiento de metales pesados en suelos tratados con diferentes dosis de un lodo residual y biodisponibilidad en un cultivo. Tesis doctoral sin publicación. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Agronomía. s/n.
- Mathialagan, T. y Viraraghavan, T. (2003). Adsorption of cadmium from aqueous solutions by vermiculite, *Sep. Sci Technol.*, 38(1): 57-76.
- McBride, M.B. (1991). Comments on "Adsorption of heavy metals by silicon and aluminum oxide surfaces on clay minerals". *Soil Science Society of America Journal*, 55: 1508 – 1509.
- McBride, M.B. (1995). Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: Are USEPA regulations protective? *J. Environ. Qual.*, 24:5-18.
- McBride, M.B., Richards, B., Steenhuis, T. Russo, J. y Sauvé, S. (1997). Mobility and solubility of toxic metals and nutrients in soil fifteen years after sludge application. *Soil Sci.* 162, (7): 487-500.
- McGrath, D. (1996). Application of single and sequential extraction procedures to polluted and unpolluted soils. *Sci Total Environ*, 178(1-3): 37-44.

- McKay, G. y Allen, S. (1980). Surface mass transfer processes using peat as an adsorbent for dyestuffs. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 58:521-526.
- McKay, G., Blair, H.S., Gardner, J.R., y McConvey, I.F.(1985). Two resistance mass transfer model for the adsorption of various dyestuffs onto chitin, *J. Appl.Polym. Sci* 30, 4325.
- McLaren, R.G.; Crawford, D.V. (1973). Studies on soil copper. II. The specific adsorption of copper by soils. *J. Soil. Sci*, 24:443-452.
- McLaughlin, M., Zarcinas, B., Stevens, D. y Cook, N. (2000). Soil Testing for Heavy Metals. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 31 (11-14):1661-1700.
- McLaughlin, M.J., Maier, N., Rayment, G., Sparrow, L., Berg, G., McKay, A., Milham, P., Merry, R y Smart, M. (1997). Cadmium in Australia Potato Tubers and Soils. *Journal Environmental Quality*, 26: 1644-1649.
- Miranda, E.; Aguirre, A.; Hidalgo, C.; Etchevers, J. y Elizalde, M. (2002). Efecto de la presencia de ligantes orgánicos y del pH en la adsorción de Cd y Pb en Bentonita. *Rev. Int. Contam. Ambient.*,18(1): 39-50.
- Navarro, A., Maldonado, H., Campos, K. y Ramos, K. (2006). Elucidación del efecto del pH en la adsorción de metales pesados mediante biopolimeros naturales. Cationes divalentes y superficies activas. *Revista Iberoamericana de Polimeros.*, 7(2): 113-126.
- Ortiz, H., Trejo, R., Valdez, R., Arreola, J., Flores, A. y López, B. (2009). Fitoextracción de plomo y cadmio en suelos contaminados usando Quelite (*Amaranthushybridus L.*) y micorrizas. Disponible en: <http://redalyc.uaemex.mx/src/inicio/ArtPdfRed.jsp?iCve=60912457008>[Consulta:2011, Abril 23]
- Pérez, C. (2005). Técnicas estadísticas con SPSS 12. Aplicaciones al análisis de datos. Pearson Educación S.A. Madrid. pp: 379-508.
- Pla I. (1997). Metodología para la caracterización física con fines de diagnóstico de problemas de manejo y conservación de suelos en condiciones

- tropicales. Curso de Postgrado en Ciencia del Suelo. Universidad Central de Venezuela. Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico. Maracay. 91 p.
- Porta, J. (2008). Introducción a la edafología: uso y protección del suelo. Mundi-Prensa Libros: 452 p.
- Puga, S., Sosa, M., Lebgue, T., Quintana, C. y Campos, A. (2006). Contaminación de metales pesados en suelo provocada por la industria minera. *Ecología Aplicada*, 5 (1,2):149-155.
- Ramachandran, V. y D`Souza, J. (1999). Adsorption of cadmium by Indian soils. *Water, Air, and Soil Pollution*, 111: 225–234.
- Rao, C. , Sauquillo, A. y López, J. (2008). A review of different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials. *Water Air Soil Pollut.*, 189:291-333.
- Rauret, G., Lopez-Sanchez, J.-F., Sahuquillo, A., Barahona, E., Lachica, M., Ure, A. M., et al. (2000^a). Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content. *Journal of Environmental Monitoring*, 2(3), 228–233.
- Rhoades J. (Comp.). (1982). Cation Exchange Capacity. *Methods Of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties*. Second edition. 9 (part 1).USA. pp. 149-157.
- Rodríguez, A. y Rodríguez, O. (2002). Comparación de la CIC en dos suelos, utilizando acetato de amonio, acetato de sodio, y cloruro de amonio. UCLA, Departamento de Química y Suelos, Lara– Venezuela. Disponible: http://www.revfacagronluz.org,ve/PDF/octubre_diciembre2002/ra/4029.pdf. [Consulta: 2008, Mayo 16].

- Ruiz, E. y Armienta, M. (2012). Acumulación de arsenico y metales pesados en maíz en suelos cercanos a jales o residuos mineros. *Rev. Int. Contam. Ambie.*, México, 20(2): 103-117.
- Salbu, B. y Oughton, D.H. (1995). Strategies of Samplig, Fractionation and Analysis. In *Trace elements in natural waters*. Eds. B. Salbu and E. Steinnes. CRC Press, Boca Ratón.
- Santamaría, L., Martín, R., Martín, J. e Iglesias, J. (2001). Lesiones proliferativas inducidas por el cloruro de cadmio en tracto reproductor masculino. Dpto. de Morfología. Facultad de Medicina. UAM. Madrid. XX Congreso Nacional de la Sociedad Española de Anatomía Patológica 2001.
- Schwertman, U y Taylor, R. (1977). Iron oxides. En: *Minerals in soil environments*, J.B. Dixon, S.B. Weed, J.A. Kittrick, M.H. Milford y J.L. White (eds.). Soil Sci.Soc.Am., Madison, WI, pp: 145-180.
- Schnabel, R. y Potter, R. (1991). Kinetics of sulfate retention on soil affected by solution pH and concentration. *Soil Science Society of America Journal*, 55: 693-698.
- Sharma, P., Kumari, P., Srivastava, M. y Srivastava, S. (2006). Removal of cadmium from aqueous system by shelled Moringa oleífera Lam.seed powder, *Bioresource Technology*, 97 (2), 299-305.
- Shuman, L.M. (1991). Chemical forms of micronutrients in soils. En: *Micronutrients in agricultura.*, Chapter 5., 2nd. Ed. Soil Sci. Soc. America. Wisconsin, Madison, USA., p :113-144.
- Siegel, F. R. (2002): *Environmental geochemistry of potentially toxic metals*. Springer. 218 pp.
- Silviera, M. (2003). Biosolids and heavy metals in soils. *Scientia Agricola*, 60(4): 793-806.
- Slejko, F.L. (1985). *Adsorption Technology: a step-step approach to process evaluation and application*. Marcel Dekker Inc. New York.

- Sposito, G y Shindler, P. (1986). Reactions at the soil colloid-soil solution interface. En: 8 Transactions of the XIII Congress of International Society of Soil Science. Hamburg. Federal Republic of Germany.
- Tiller, K.G. (1989). Heavy metals in soils and their environmental significance. *Advances in soil science*, 9, 113-142.
- Tessier, A., Campbell, P. y Visón, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51:844-851.
- Titova, N.A., Travnikova L.S., Kakhovich Z.N., Sorokin S.E., Schulz E., Korschens M. (1996). Heavy metal content in various particle-size and density fractions of soils, *Eurasian Soil Science*, 29:7,820-830.
- Unión Europea, UE. (2002). Propuesta de Reglamento del Parlamento Europeo y del Consejo de 14 de septiembre de 2001, relativo a los abonos (COM, 2001. 508 final. Diario Oficial C 51 E de 26.02.2002).
- Disponible en: <http://www.europa.eu.int/scadplus/leg/es/lvb/l21278.htm>.
- [Consulta:2005, Mayo 23].
- Ure, A. M., y Davidson, C. M. (2001). *Chemical speciation in the environment*. Glasgow: Blackie 464.
- Van Reeuwijk, L.P. (2002). *Procedures for soil analysis*. 6a ed. International Soil Reference and Information Centre (ISRIC). Food and Agriculture Organization of the United Nations. Wageningen, p 4-1.
- Vistoso, E., Theng, B., Bolan, N. , Parfitt, R. y Mora M. (2012). Competitive sorption of molybdate and phosphate in Andisols. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 12(1): 59-72.
- Violante, P., Huang, P. y Gadd, G. (2008). *Biophysico-chemical processes of heavy metals and metalloids in soil environment*. Wiley-Interscience. pp. 419-452.
- Wagner, G.J. (1993). Accumulation of cadmium in crop plants and its consequences to human health. *Advances in Agronomy*, 51: 173 - 212.

- Wallace, J.F. (1980). Growth rates of different populations of the edible mussel, *Mytilus edulis*, in north Norway. *Aquaculture*, 19, 303-31
- Wang, B., Xie, Z., Chen, J., Jiang, J. y Su, Q. (2008). Effects of field application of phosphate fertilizers on the availability and uptake of lead, zinc and cadmium by cabbage (*Brassica chinensis* L.) *Journal of Environmental Sciences*, 20:1109–1117.
- Weber, W y Morris, J. (1963). Sanitary Eng. Div. Proceed. Am. Soc. Civil Eng., 89: 31.
- Weber, W.J. (1972). *Physicochemical Processes for Water Quality Control*. 1^a ed., Editorial Wiley Interscience. USA.
- Wen, D.; Ho, Y.S. y Tang X. (2006). Comparative sorption kinetic studies of ammonium onto zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, B133: 252-256.
- Zapata, R. (2006). *Química de los procesos pedogenéticos del suelo*. Universidad Nacional de Colombia. 358 p.

ANEXOS

Anexo A

Análisis de Regresión No Lineal Isotermas de Langmuir y de Freundlich. Salidas SPSS 17

Anexo A.1 Análisis de Regresión No Lineal Isotermas de Langmuir. Salidas SPSS 17. Suelo Mariara

Iteration History^b			
Iteration Number ^a	Residual Sum of Squares	Parameter	
		K1	K2
1.0	3.502E7	.005	200.000
1.1	1.306E8	.820	-3139.836
1.2	2274340.981	.123	3777.215
2.0	2274340.981	.123	3777.215
2.1	1.010E7	.014	5689.550
2.2	1314906.833	.127	4162.968
3.0	1314906.833	.127	4162.968
3.1	482169.163	.092	4844.760
4.0	482169.163	.092	4844.760
4.1	299875.433	.051	5862.610
5.0	299875.433	.051	5862.610
5.1	63582.846	.061	5936.932
6.0	63582.846	.061	5936.932
6.1	62648.569	.061	5972.896
7.0	62648.569	.061	5972.896
7.1	62648.563	.061	5972.830
8.0	62648.563	.061	5972.830
8.1	62648.563	.061	5972.831

Derivatives are calculated numerically.

a. Major iteration number is displayed to the left of the decimal, and minor iteration number is to the right of the decimal.

b. Run stopped after 18 model evaluations and 8 derivative evaluations because the relative reduction between successive residual sums of squares is at most SSCON = 1.00E-008.

Parameter Estimates

Parameter	Estimate	Std. Error	95% Confidence Interval	
			Lower Bound	Upper Bound
K1	.061	.007	.042	.079
K2	5972.831	255.295	5264.018	6681.645

Correlations of Parameter Estimates

	K1	K2
K1	1.000	-.871
K2	-.871	1.000

ANOVA^a

Source	Sum of Squares	df	Mean Squares
Regression	3.554E7	2	1.777E7
Residual	62648.563	4	15662.141
Uncorrected Total	3.560E7	6	
Corrected Total	1.555E7	5	

Dependent variable: XCDadsorbido

a. $R^2 = 1 - (\text{Residual Sum of Squares}) / (\text{Corrected Sum of Squares}) = .996$.

Cd adsorbido Experimental	Cd adsorbido. Modelo Langmuir
225.53	160.73
428.97	437.38
817.58	1010.41
1692.25	1546.81
3073.92	3078.52
4731.19	4735.99

**Anexo A.2. Análisis de Regresión No Lineal Isotermas de Langmuir. Salidas
SPSS 17. Suelo El Tigre**

Iteration History^b			
Iteration Number ^a	Residual Sum of Squares	Parameter	
		K1	K2
1.0	12783.164	.005	30.000
1.1	5594033.883	.722	-1712.779
1.2	804.820	.056	324.384
2.0	804.820	.056	324.384
2.1	651.569	.070	241.821
3.0	651.569	.070	241.821
3.1	826.099	.111	156.780
3.2	551.291	.084	222.215
4.0	551.291	.084	222.215
4.1	478.007	.111	179.738
5.0	478.007	.111	179.738
5.1	361.171	.140	162.049
6.0	361.171	.140	162.049
6.1	308.375	.199	129.574
7.0	308.375	.199	129.574
7.1	188.183	.260	120.965
8.0	188.183	.260	120.965
8.1	160.035	.335	108.947
9.0	160.035	.335	108.947
9.1	148.847	.360	108.844
10.0	148.847	.360	108.844
10.1	148.744	.365	108.361
11.0	148.744	.365	108.361
11.1	148.740	.366	108.244
12.0	148.740	.366	108.244
12.1	148.740	.366	108.218
13.0	148.740	.366	108.218
13.1	148.740	.366	108.213
14.0	148.740	.366	108.213
14.1	148.740	.366	108.212

Derivatives are calculated numerically.

a. Major iteration number is displayed to the left of the decimal, and minor iteration number is to the right of the decimal.

b. Run stopped after 30 model evaluations and 14 derivative evaluations because the relative reduction between successive residual sums of squares is at most $SSCON = 1.00E-008$.

Parameter Estimates

Parameter	Estimate	Std. Error	95% Confidence Interval	
			Lower Bound	Upper Bound
K1	.366	.119	.036	.696
K2	108.212	14.483	68.001	148.423

Correlations of Parameter Estimates

	K1	K2
K1	1.000	-.916
K2	-.916	1.000

ANOVA^a

Source	Sum of Squares	df	Mean Squares
Regression	12926.407	2	6463.204
Residual	148.740	4	37.185
Uncorrected Total	13075.147	6	
Corrected Total	3876.618	5	

Dependent variable: Xcdads

a. $R^2 = 1 - (\text{Residual Sum of Squares}) / (\text{Corrected Sum of Squares}) = .962$.

Cd adsorbido experimental	Cd Adsorbido predicho por el Modelo de Langmuir
14	7.73
19	12.91
19	20.02
41	40.91
56	63.37
85	81.30

**Anexo A.3. Análisis de Regresión No Lineal. Isoterma de Freundlich .
Salidas SPSS 17.0. Suelo Mariara**

Iteration History^b

Iteration Number ^a	Residual Sum of Squares	Parameter	
		K1	n
1.0	3.543E7	.500	.800
1.1	1.203E29	172.912	6.837
1.2	4.878E26	13.135	6.795
1.3	3.039E7	1.708	1.377
2.0	3.039E7	1.708	1.377
2.1	2.903E7	1.934	1.408
3.0	2.903E7	1.934	1.408
3.1	2.648E7	2.309	1.454
4.0	2.648E7	2.309	1.454
4.1	2.169E7	2.934	1.517
5.0	2.169E7	2.934	1.517
5.1	1.429E7	3.904	1.593
6.0	1.429E7	3.904	1.593
6.1	9548233.302	5.869	1.641
7.0	9548233.302	5.869	1.641
7.1	9107963.393	8.173	1.534
8.0	9107963.393	8.173	1.534
8.1	8928162.237	13.980	1.378
9.0	8928162.237	13.980	1.378
9.1	7927874.371	17.465	1.364
10.0	7927874.371	17.465	1.364
10.1	7483726.858	23.543	1.283
11.0	7483726.858	23.543	1.283
11.1	6903657.347	36.013	1.167
12.0	6903657.347	36.013	1.167
12.1	6045556.631	48.723	1.110
13.0	6045556.631	48.723	1.110
13.1	5334990.271	74.142	.995

14.0	5334990.271	74.142	.995
14.1	4376846.004	99.684	.939
15.0	4376846.004	99.684	.939
15.1	3562469.856	150.763	.824
16.0	3562469.856	150.763	.824
16.1	2574009.720	201.902	.768
17.0	2574009.720	201.902	.768
17.1	1811603.865	304.178	.653
18.0	1811603.865	304.178	.653
18.1	1000167.343	406.484	.596
19.0	1000167.343	406.484	.596
19.1	793831.216	611.096	.479
20.0	793831.216	611.096	.479
20.1	524850.405	620.543	.501
21.0	524850.405	620.543	.501
21.1	523590.808	627.708	.496
22.0	523590.808	627.708	.496
22.1	523580.485	626.442	.497
23.0	523580.485	626.442	.497
23.1	523580.311	626.612	.497
24.0	523580.311	626.612	.497
24.1	523580.308	626.590	.497

Derivatives are calculated numerically.

a. Major iteration number is displayed to the left of the decimal, and minor iteration number is to the right of the decimal.

b. Run stopped after 50 model evaluations and 24 derivative evaluations because the relative reduction between successive residual sums of squares is at most $SSCON = 1.00E-008$.

Parameter Estimates

Parameter	Estimate	Std. Error	95% Confidence Interval	
			Lower Bound	Upper Bound
K1	626.590	141.537	233.621	1019.559
n	.497	.061	.327	.667

ANOVA^a

Source	Sum of Squares	df	Mean Squares
Regression	3.508E7	2	1.754E7
Residual	523580.308	4	130895.077
Uncorrected Total	3.560E7	6	
Corrected Total	1.555E7	5	

Dependent variable: XCdads

a. R squared = $1 - (\text{Residual Sum of Squares}) / (\text{Corrected Sum of Squares}) = .966$.

Cd adsorbido experimental	Cd adsorbido predicho por modelo Freundlich
226	423.70
429	713.84
818	1142.51
1692	1494.30
3074	2597.81
4731	4909.25

A.4. Análisis de Regresión No Lineal. Isotherma de Freundlich. Salida SPSS

17.0 Suelo El Tigre

Iteration History^b

Iteration Number ^a	Residual Sum of Squares	Parameter	
		K1	n
1.0	12370.258	.500	.800
1.1	1.142E19	28.954	-11.902
1.2	1588584.861	2.849	2.917
1.3	11601.024	.731	1.016
2.0	11601.024	.731	1.016
2.1	10310.542	1.022	1.198
3.0	10310.542	1.022	1.198
3.1	8069.279	1.430	1.377
4.0	8069.279	1.430	1.377
4.1	4858.734	2.008	1.551
5.0	4858.734	2.008	1.551
5.1	2883.356	3.157	1.612
6.0	2883.356	3.157	1.612
6.1	2484.462	4.617	1.383
7.0	2484.462	4.617	1.383
7.1	1974.344	8.168	1.050
8.0	1974.344	8.168	1.050
8.1	1132.269	12.234	.909
9.0	1132.269	12.234	.909
9.1	507.805	20.349	.615
10.0	507.805	20.349	.615
10.1	72.748	29.307	.472
11.0	72.748	29.307	.472
11.1	33.461	29.284	.506
12.0	33.461	29.284	.506
12.1	33.421	29.268	.506
13.0	33.421	29.268	.506
13.1	33.421	29.268	.506

Derivatives are calculated numerically.

a. Major iteration number is displayed to the left of the decimal, and minor iteration number is to the right of the decimal.

b. Run stopped after 28 model evaluations and 13 derivative evaluations because the relative reduction between successive residual sums of squares is at most $SSCON = 1.00E-008$.

Parameter Estimates

Parameter	Estimate	Std. Error	95% Confidence Interval	
			Lower Bound	Upper Bound
K1	29.268	1.485	25.146	33.391
n	.506	.029	.425	.586

ANOVA^a

Source	Sum of Squares	df	Mean Squares
Regression	13041.726	2	6520.863
Residual	33.421	4	8.355
Uncorrected Total	13075.147	6	
Corrected Total	3876.618	5	

Dependent variable: XCdads

a. $R^2 = 1 - (\text{Residual Sum of Squares}) / (\text{Corrected Sum of Squares}) = .991$.

Cd Adsorbido Experimental	Cd adsorbido Isotherma de Freundlich
14	13.30
19	17.70
19	22.98
41	37.82
56	57.94
85	85.07

***ANEXO B. Análisis de Regresión No Lineal.
Modelos Cinéticos.***

ANEXO B.1 Análisis de Regresión No Lineal. Modelo de Pseudo Primer Orden. Suelo Mariara. Salidas del Programa SPSS 17.

Iteration	Residual SS	q	k
1	407166.0376	.401300000	1.20000000
1.1	330879.0442	32.5327208	230.343085
2	330879.0442	32.5327208	230.343085
2.1	268584.0759	62.7365674	212.691612
3	268584.0759	62.7365674	212.691612
3.1	165114.4201	121.412157	13.8002330
4	165114.4201	121.412157	13.8002330
4.1	198042.7268	238.765567	-15.597718
4.2	98468.26700	172.269311	6.03905443
5	98468.26700	172.269311	6.03905443
5.1	31626.52827	273.314798	-4.2966037
6	31626.52827	273.314798	-4.2966037
6.1	18449.71751	309.167030	.345055288
7	18449.71751	309.167030	.345055288
7.1	51439.95772	385.691072	-2.6519671
7.2	26045.81418	322.642888	-.35512905
7.3	16865.05952	311.254401	.182483578
8	16865.05952	311.254401	.182483578
8.1	14792.27167	317.139960	.103546461
9	14792.27167	317.139960	.103546461
9.1	11724.90049	331.396153	.058868675
10	11724.90049	331.396153	.058868675
10.1	7929.260004	361.289612	.028121671
11	7929.260004	361.289612	.028121671
11.1	8866.683340	423.354574	.010527702
11.2	3973.597428	393.594742	.022766490
12	3973.597428	393.594742	.022766490
12.1	11054.86275	447.779758	.007963680
12.2	3178.234841	405.075843	.020640049
13	3178.234841	405.075843	.020640049
13.1	2119.662874	425.630984	.015803736
14	2119.662874	425.630984	.015803736
14.1	2020.439997	467.684770	.009529478
15	2020.439997	467.684770	.009529478
15.1	1039.757477	479.989096	.010035916
16	1039.757477	479.989096	.010035916
16.1	1039.230280	481.436821	.009908353
17	1039.230280	481.436821	.009908353
17.1	1039.222800	481.296259	.009922280
18	1039.222800	481.296259	.009922280
18.1	1039.222728	481.312816	.009920802
19	1039.222728	481.312816	.009920802
19.1	1039.222727	481.311121	.009920955

Run stopped after 43 model evaluations and 19 derivative evaluations.
 Iterations have been stopped because the relative reduction between
 successive
 residual sums of squares is at most SCON = 1.000E-08

Nonlinear Regression Summary Statistics Dependent Variable Cadmio

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square
Regression	2	406328.25068	203164.12534
Residual	3	1039.22273	346.40758
Uncorrected Total	5	407367.47341	
(Corrected Total)	4	95790.51069	

R squared = 1 - Residual SS / Corrected SS = .98915

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
q	481.31112110	36.557627973	364.96843303	597.65380918
k	.009920955	.003056116	.000195029	.019646881

Asymptotic Correlation Matrix of the Parameter Estimates

	q	k
q	1.0000	-.9554
k	-.9554	1.0000

ANEXO B.2. Análisis de Regresión No Lineal. Modelo de Pseudo Primer Orden. Suelo El Tigre. Salidas del Programa SPSS 17.

Iteration	Residual SS	k	q
1	36975.92079	.1000000000	.0293000000
1.1	35403.29848	15.9276877	2.34499139
2	35403.29848	15.9276877	2.34499139
2.1	35384.30530	17.1166235	2.36353596
3	35384.30530	17.1166235	2.36353596
3.1	35348.14135	19.2839779	2.40207718
4	35348.14135	19.2839779	2.40207718
4.1	35279.67635	22.9424308	2.48303801
5	35279.67635	22.9424308	2.48303801
5.1	35148.78605	28.4926920	2.65248426
6	35148.78605	28.4926920	2.65248426
6.1	34894.88461	36.0951977	3.00067168
7	34894.88461	36.0951977	3.00067168
7.1	34399.66548	45.8862373	3.70179662
8	34399.66548	45.8862373	3.70179662
8.1	33441.57459	58.1619811	5.08957403
9	33441.57459	58.1619811	5.08957403
9.1	31635.14629	73.3256227	7.78126057
10	31635.14629	73.3256227	7.78126057
10.1	28414.04087	91.0395132	12.8240886
11	28414.04087	91.0395132	12.8240886
11.1	22646.34564	93.4537201	22.8401458
12	22646.34564	93.4537201	22.8401458
12.1	13650.47113	14.2811567	42.5120738
13	13650.47113	14.2811567	42.5120738
13.1	6470.520032	-23.249424	81.8309056
14	6470.520032	-23.249424	81.8309056
14.1	4808.289901	-2.8573379	89.6754399
15	4808.289901	-2.8573379	89.6754399
15.1	5210.022686	-12.374317	92.0671229
15.2	5210.022686	-12.374317	92.0671229
15.3	4794.839137	-6.0769830	89.7772904
16	4794.839137	-6.0769830	89.7772904
16.1	4774.340752	-4.5985686	89.3607265
17	4774.340752	-4.5985686	89.3607265
17.1	4774.704431	-4.1422218	88.9521711
17.2	4774.704431	-4.1422218	88.9521711
17.3	4773.804576	-4.4096109	89.1375073
18	4773.804576	-4.4096109	89.1375073
18.1	4773.902725	-4.6439251	89.0130020
18.2	4773.700585	-4.5047622	89.0634362
19	4773.700585	-4.5047622	89.0634362
19.1	4773.708273	-4.4166266	88.9882798
19.2	4773.679493	-4.4679632	89.0229548
20	4773.679493	-4.4679632	89.0229548
20.1	4773.679765	-4.5045947	88.9944495
20.2	4773.675362	-4.4866885	89.0038146
21	4773.675362	-4.4866885	89.0038146
21.1	4773.676194	-4.4643333	88.9909204
21.2	4773.674450	-4.4777684	88.9975030
22	4773.674450	-4.4777684	88.9975030

22.1	4773.674355	-4.4824551	88.9916330
23	4773.674355	-4.4824551	88.9916330
23.1	4773.674852	-4.4710855	88.9902017
23.2	4773.674277	-4.4783935	88.9912653
24	4773.674277	-4.4783935	88.9912653
24.1	4773.674317	-4.4816505	88.9915313

Run stopped after 57 model evaluations and 24 derivative evaluations.
 Iterations have been stopped because the relative reduction between successive residual sums of squares is at most SSSCON = 1.000E-08

Nonlinear Regression Summary Statistics Dependent Variable Cadmio

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square
Regression	2	32202.28421	16101.14211
Residual	3	4773.67428	1591.22476
Uncorrected Total	5	36975.95849	
(Corrected Total)	4	10779.88284	

R squared = 1 - Residual SS / Corrected SS = .55717

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
k	-4.478393506	25.819792442	-86.64849657	77.691709553
q	88.991265264	20.048027203	25.189495163	152.79303536

Asymptotic Correlation Matrix of the Parameter Estimates

	k	q
k	1.0000	-.1242
q	-.1242	1.0000

**ANEXO B.3. Análisis de Regresión No Lineal. Modelo de Difusión
Parabólica. Suelo Mariara. Salida del Programa SPSS 17.**

Iteration	Residual SS	K1	K2
1.0	36964,676	0,020	0,001
1.1	35465,477	1,454	1,677
2.0	35465,477	1,454	1,677
2.1	32677,729	4,207	4,890
3.0	32677,729	4,207	4,890
3.1	27843,573	9,287	10,806
4.0	27843,573	9,287	10,806
4.1	19358,569	19,477	22,600
5.0	19358,569	19,477	22,600
5.1	7120,493	40,095	45,888
6.0	7120,493	40,095	45,888
6.1	279,360	100,860	41,336
7.0	279,360	100,860	41,336
7.1	217,198	123,206	15,269
8.0	217,198	123,206	15,269
8.1	217,198	123,206	15,269

Derivatives are calculated numerically.

a. Major iteration number is displayed to the left of the decimal, and minor iteration number is to the right of the decimal.

b. Run stopped after 16 model evaluations and 8 derivative evaluations because the relative reduction between successive residual sums of squares is at most $SSCON = 1,00E-008$.

Source	Sum of Squares	df	Mean Squares
Regression	36758,760	2	18379,380
Residual	217,198	3	72,399
Uncorrected Total	36975,958	5	
Corrected Total	10779,883	4	

Dependent variable: VAR00001

a. $R^2 = 1 - (\text{Residual Sum of Squares}) / (\text{Corrected Sum of Squares}) = ,980$.

**ANEXO B.4. Análisis de Regresión No Lineal. Modelo de Difusión
Parabólica. Suelo El Tigre. Salida del Programa SPSS 17.**

Iteration	Residual	SS	K1	K2
1	36845.95620	.004000000	.000000000	
1.1	20657.84376	.298564087	.005689529	
2	20657.84376	.298564087	.005689529	
2.1	2526.314026	.908437671	.016638332	
3	2526.314026	.908437671	.016638332	
3.1	217.1981785	2.05343407	.004241493	
4	217.1981785	2.05343407	.004241493	

Run stopped after 7 model evaluations and 4 derivative evaluations.
Iterations have been stopped because the magnitude of the largest correlation between the residuals and any derivative column is at most RCON = 1.000E-08

Nonlinear Regression Summary Statistics Dependent Variable Cadmio

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square
Regression	2	36758.76031	18379.38015
Residual	3	217.19818	72.39939
Uncorrected Total	5	36975.95849	
(Corrected Total)	4	10779.88284	

R squared = 1 - Residual SS / Corrected SS = .97985

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
K1	2.053434072	.401976637	.774165009	3.332703135
K2	.004241493	.008039868	-.021344955	.029827942

Asymptotic Correlation Matrix of the Parameter Estimates

	K1	K2
K1	1.0000	-.9684
K2	-.9684	1.0000

ANEXO B.5. Análisis de Regresión No Lineal. Modelo de Elovich. Suelo Mariara. Salida del Programa SPSS 17.

	Iteration	Residual SS	A	B
	1	1887666.094	2.00000000	.010000000
	1.1	607261.7721	7.35251982	.016809841
	2	607261.7721	7.35251982	.016809841
	2.1	336984.9570	23.2407851	.024249094
	3	336984.9570	23.2407851	.024249094
	3.1	274462.9197	39.8920167	.024430453
	4	274462.9197	39.8920167	.024430453
	4.1	204921.0464	73.3012902	.022326345
	5	204921.0464	73.3012902	.022326345
	5.1	144568.8523	140.269368	.021854517
	6	144568.8523	140.269368	.021854517
	6.1	96686.05393	274.222281	.021987771
	7	96686.05393	274.222281	.021987771
	7.1	73235.46736	408.171494	.021417202
	8	73235.46736	408.171494	.021417202
	8.1	52901.16349	676.070506	.022560145
	9	52901.16349	676.070506	.022560145
	9.1	36094.41180	1211.87195	.023887475
	10	36094.41180	1211.87195	.023887475
	10.1	27766.07175	1747.67503	.024157271
	11	27766.07175	1747.67503	.024157271
	11.1	20706.83897	2819.28051	.025590634
	12	20706.83897	2819.28051	.025590634
	12.1	15336.94259	4962.49258	.027326117
	13	15336.94259	4962.49258	.027326117
	13.1	12783.47680	7105.70525	.027914226
	14	12783.47680	7105.70525	.027914226
	14.1	11095.15896	11392.1305	.029513368
	15	11095.15896	11392.1305	.029513368
	15.1	10322.85380	19241.9620	.031239210
	16	10322.85380	19241.9620	.031239210
	16.1	10085.57669	23259.9362	.031346033
	17	10085.57669	23259.9362	.031346033
	17.1	10082.78289	23722.7263	.031346400
	18	10082.78289	23722.7263	.031346400
	18.1	10082.78262	23727.3555	.031346399
	19	10082.78262	23727.3555	.031346399
	19.1	10082.78262	23727.3658	.031346400

Run stopped after 38 model evaluations and 19 derivative evaluations.

Iterations have been stopped because the relative reduction between successive residual sums of squares is at most SCON = 1.000E-08

Nonlinear Regression Summary Statistics Dependent Variable Cadmio

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square
Regression	2	674643.12024	337321.56012
Residual	5	10082.78262	2016.55652
Uncorrected Total	7	684725.90286	
(Corrected Total)	6	117963.02097	

R squared = 1 - Residual SS / Corrected SS = .91453

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
A	23727.365	28624.938	-49855.380	97310.11
B	.031346400	.004285701	.020329654	

.042363146

Asymptotic Correlation Matrix of the Parameter Estimates

	A	B
A	1.0000	.8975
B	.8975	1.0000

ANEXO B.6. Análisis de Regresión No Lineal. Modelo de Elovich. Suelo El Tigre. Salida del Programa SPSS 17.

Iteration	Residual SS	A	B
1	7229177.597	.020000000	.010000000
1.1	1777656.663	.044733585	.018736529
2	1777656.663	.044733585	.018736529
2.1	478023.7588	.172293797	.033037547
3	478023.7588	.172293797	.033037547
3.1	150019.7921	.659578912	.057998817
4	150019.7921	.659578912	.057998817
4.1	87337.11537	.904125083	.086764704
5	87337.11537	.904125083	.086764704
5.1	65201.00153	1.20140709	.114697133
6	65201.00153	1.20140709	.114697133
6.1	48901.80157	1.90556716	.168471170
7	48901.80157	1.90556716	.168471170
7.1	42933.21425	2.69563534	.220242689
8	42933.21425	2.69563534	.220242689
8.1	40270.40462	3.48398672	.265107843
9	40270.40462	3.48398672	.265107843
9.1	37720.33864	5.25766195	.348642197
10	37720.33864	5.25766195	.348642197
10.1	36632.70614	7.15356031	.416814386
11	36632.70614	7.15356031	.416814386
11.1	35694.65068	11.1795088	.514970804
12	35694.65068	11.1795088	.514970804
12.1	35193.21793	16.0723970	.550351186
13	35193.21793	16.0723970	.550351186
13.1	34434.19153	25.6035657	.462520674
14	34434.19153	25.6035657	.462520674
14.1	37377.19383	42.9866534	.097419154
14.2	34116.47634	28.1977432	.367093823
15	34116.47634	28.1977432	.367093823
15.1	33585.34098	34.1691020	.261720764
16	33585.34098	34.1691020	.261720764
16.1	32722.72678	47.2117907	.272952912
17	32722.72678	47.2117907	.272952912
17.1	33009.60188	73.0937286	.097406691
17.2	33175.98570	58.6101565	.116745050
17.3	32680.06325	50.3223693	.160560512
18	32680.06325	50.3223693	.160560512
18.1	32322.16263	51.7187497	.226748132
19	32322.16263	51.7187497	.226748132
19.1	32181.39359	53.6433933	.191759405
20	32181.39359	53.6433933	.191759405

20.1	31917.29143	57.8696356	.211880952
21	31917.29143	57.8696356	.211880952
21.1	31382.78604	66.3130650	.166810746
22	31382.78604	66.3130650	.166810746
22.1	30492.50256	83.3500842	.186402898
23	30492.50256	83.3500842	.186402898
23.1	28965.05680	117.409712	.107370139
24	28965.05680	117.409712	.107370139
24.1	26397.53945	185.642864	.136488459
25	26397.53945	185.642864	.136488459
25.1	25668.12863	253.873776	.064549637
26	25668.12863	253.873776	.064549637
26.1	22271.96156	322.105739	.092423788
27	22271.96156	322.105739	.092423788
27.1	20778.91703	390.337451	.080131837
28	20778.91703	390.337451	.080131837
28.1	18587.54142	526.802235	.079620142
29	18587.54142	526.802235	.079620142
29.1	15370.59403	799.731805	.070454823
30	15370.59403	799.731805	.070454823
30.1	11754.72707	1345.59115	.066889645
31	11754.72707	1345.59115	.066889645
31.1	8252.080644	2437.30985	.063824700
32	8252.080644	2437.30985	.063824700
32.1	5603.281642	4620.74728	.064577944
33	5603.281642	4620.74728	.064577944
33.1	3945.803097	8987.62214	.067839348
34	3945.803097	8987.62214	.067839348
34.1	3298.296546	13354.4970	.068042389
35	3298.296546	13354.4970	.068042389
35.1	2916.814248	22088.2467	.073454180
36	2916.814248	22088.2467	.073454180
36.1	2761.292342	36771.0422	.078737574
37	2761.292342	36771.0422	.078737574
37.1	2733.796020	44432.1506	.079144928
38	2733.796020	44432.1506	.079144928
38.1	2733.474712	45329.2356	.079147047
39	2733.474712	45329.2356	.079147047
39.1	2733.474680	45338.3767	.079147047
40	2733.474680	45338.3767	.079147047
40.1	2733.474680	45338.3779	.079147047

Run stopped after 83 model evaluations and 40 derivative evaluations.

Iterations have been stopped because the relative reduction between successive residual sums of squares is at most $SSCON = 1.000E-08$

Nonlinear Regression Summary Statistics Dependent
Variable Cadmio

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square
Regression	2	34242.48381	17121.24190
Residual	3	2733.47468	911.15823
Uncorrected Total	5	36975.95849	
(Corrected Total)	4	10779.88284	

R squared = 1 - Residual SS / Corrected SS = .74643

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
A	45338.376	86900.538	-231217.92	
B	.079147	.026633	-.005613	.163907

Asymptotic Correlation Matrix of the Parameter Estimates

	A	B
A	1.0000	.8302
B	.8302	1.0000

ANEXO B.7. Análisis de Regresión No Lineal. Modelo Potencial Fraccionario. Suelo Mariara. Salida del Programa SPSS 17.

Para $m = 6$ y $Co = 0,001$

Iteration	Residual SS	K
1	684723.9118	.500000000
1.1	684524.8161	50.5000000
2	684524.8161	50.5000000
2.1	684126.8327	150.470173
3	684126.8327	150.470173
3.1	683331.6963	350.291283
4	683331.6963	350.291283
4.1	681744.7394	749.457127
5	681744.7394	749.457127
5.1	678584.0390	1545.88784
6	678584.0390	1545.88784
6.1	672315.0985	3131.18151
7	672315.0985	3131.18151
7.1	659983.9487	6271.78408
8	659983.9487	6271.78408
8.1	636124.3705	12435.2974
9	636124.3705	12435.2974
9.1	591432.6470	24308.8741
10	591432.6470	24308.8741
10.1	512838.8538	46370.9341
11	512838.8538	46370.9341
11.1	372997.7175	90495.0542
12	372997.7175	90495.0542
12.1	162701.2453	178743.294
13	162701.2453	178743.294
13.1	17270.46554	335218.146
14	17270.46554	335218.146
14.1	17270.46554	335218.146

Run stopped after 28 model evaluations and 14 derivative evaluations.

Iterations have been stopped because the relative difference between successive parameter estimates is at most $PCON = 1.000E-08$

Nonlinear Regression Summary Statistics Dependent
Variable Cd

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square
Regression	1	667455.43733	667455.43733
Residual	6	17270.46554	2878.41092
Uncorrected Total	7	684725.90286	
(Corrected Total)	6	117963.13422	

R squared = 1 - Residual SS / Corrected SS = .85359

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
k	335218.14	22013.68	281352.59	
389083.69				

ANEXO B.8. Análisis de Regresión No Lineal. Modelo Potencial Fraccionario. Suelo El Tigre. Salida del Programa SPSS 17.

m =4 Co=0.25

Iteration	Residual SS	k
1	73557.94234	1.25000000
1.1	38356.52909	126.250000
2	38356.52909	126.250000
2.1	3812.074821	376.250000
3	3812.074821	376.250000
3.1	2628.401301	431.879648
4	2628.401301	431.879648

Run stopped after 7 model evaluations and 4 derivative evaluations.
 Iterations have been stopped because the magnitude of the largest correlation between the residuals and any derivative column is at most RCON = 1.000E-08

Nonlinear Regression Summary Statistics Dependent Variable Cd

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square
Regression	1	71341.91677	71341.91677
Residual	6	2628.40130	438.06688
Uncorrected Total	7	73970.31807	

(Corrected Total) 6 16761.60941

R squared = 1 - Residual SS / Corrected SS = .84319

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
k	431.87964	33.8423		349.070

514.688

**ANEXO C. Fraccionamiento de Cadmio en los
suelos Mariara y El Tigre. ANAVAR. Salidas del
Programa STATISTIX 8.0.**

**ANEXO C.3. Fraccionamiento de Cd. Suelo Mariara. ANAVAR Cd Residual.
Salidas del Programa STATISTIX 8.0**

Statistix 8.0
11:21:50 a.m.

14-01-2013,

Randomized Complete Block AOV Table for CdResidua

Source	DF	SS	MS	F	P
Tiempo	5	378.569	75.714		
Fosforo	2	321.028	160.514	5.41	0.0256
Error	10	296.972	29.697		
Total	17	996.569			

Grand Mean 14.194 CV 38.39

Tukey's 1 Degree of Freedom Test for Nonadditivity

Source	DF	SS	MS	F	P
Nonadditivity	1	142.934	142.934	8.35	0.0179
Remainder	9	154.039	17.115		

Relative Efficiency, RCB 1.39

Means of CdResidua for Fosforo

Fosforo	Mean
1	18.917
2	8.667
3	15.000

Observations per Mean 6
Standard Error of a Mean 2.2248
Std Error (Diff of 2 Means) 3.1463

Statistix 8.0
11:22:11 a.m.

14-01-2013,

Tukey HSD All-Pairwise Comparisons Test of CdResidua for Fosforo

Fosforo	Mean	Homogeneous Groups
1	18.917	A
3	15.000	AB
2	8.667	B

Alpha 0.05 Standard Error for Comparison 3.1463
Critical Q Value 3.881 Critical Value for Comparison 8.6342
Error term used: Tiempo*Fosforo, 10 DF
There are 2 groups (A and B) in which the means
are not significantly different from one another.

ANEXO C.5. Fraccionamiento de Cd. Suelo Mariara. ANAVAR Cd Hidrosoluble. Salidas del Programa STATISTIX 8.0

Statistix 8.0
11:13:17 a.m.

14-01-2013,

Randomized Complete Block AOV Table for CdHidroso

Source	DF	SS	MS	F	P
Tiempo	5	16.1733	3.23467		
Fosforo	2	0.5233	0.26167	3.52	0.0696
Error	10	0.7433	0.07433		
Total	17	17.4400			

Grand Mean 1.4333 CV 19.02

Tukey's 1 Degree of Freedom Test for Nonadditivity

Source	DF	SS	MS	F	P
Nonadditivity	1	0.03472	0.03472	0.44	0.5233
Remainder	9	0.70861	0.07873		

Relative Efficiency, RCB 12.86

Means of CdHidroso for Fosforo

Fosforo Mean

1 1.4167
2 1.2333
3 1.6500

Observations per Mean 6
Standard Error of a Mean 0.1113
Std Error (Diff of 2 Means) 0.1574

Statistix 8.0
11:15:32 a.m.

14-01-2013,

Tukey HSD All-Pairwise Comparisons Test of CdHidroso for Fosforo

Fosforo Mean Homogeneous Groups

3 1.6500 A
1 1.4167 A
2 1.2333 A

Alpha 0.05 Standard Error for Comparison 0.1574
Critical Q Value 3.881 Critical Value for Comparison 0.4320
Error term used: Tiempo*Fosforo, 10 DF
There are no significant pairwise differences among the means.

ANEXO C.7. Fraccionamiento de Cd. Suelo El Tigre. ANAVAR Cd Intercambiable. Salidas del Programa STATISTIX 8.0

Statistix 8.0
11:24:45 a.m.

14-01-2013,

Randomized Complete Block AOV Table for CdInterca

Source	DF	SS	MS	F	P
Tiempo	5	15766.6	3153.33		
Fosforo	2	138.2	69.09	0.22	0.8099
Error	10	3208.8	320.88		
Total	17	19113.6			

Grand Mean 81.394 CV 22.01

Tukey's 1 Degree of Freedom Test for Nonadditivity

Source	DF	SS	MS	F	P
Nonadditivity	1	141.45	141.447	0.42	0.5355
Remainder	9	3067.39	340.821		

Relative Efficiency, RCB 3.42

Means of CdInterca for Fosforo

Fosforo	Mean
1	79.167
2	79.717
3	85.300

Observations per Mean 6
Standard Error of a Mean 7.3130
Std Error (Diff of 2 Means) 10.342

Statistix 8.0
11:25:32 a.m.

14-01-2013,

Tukey HSD All-Pairwise Comparisons Test of CdInterca for Fosforo

Fosforo	Mean	Homogeneous Groups
3	85.300	A
2	79.717	A
1	79.167	A

Alpha 0.05 Standard Error for Comparison 10.342
Critical Q Value 3.881 Critical Value for Comparison 28.382
Error term used: Tiempo*Fosforo, 10 DF
There are no significant pairwise differences among the means.

ANEXO C.9. Fraccionamiento de Cd. Suelo El Tigre. ANAVAR Cd Materia Orgánica. Salidas del Programa STATISTIX 8.0

Statistix 8.0
11:28:16 a.m.

14-01-2013,

Randomized Complete Block AOV Table for CdMO

Source	DF	SS	MS	F	P
Tiempo	5	10.8094	2.16189		
Fosforo	2	0.1811	0.09056	0.16	0.8522
Error	10	5.5722	0.55722		
Total	17	16.5628			

Grand Mean 1.2389 CV 60.25

Tukey's 1 Degree of Freedom Test for Nonadditivity

Source	DF	SS	MS	F	P
Nonadditivity	1	0.19531	0.19531	0.33	0.5815
Remainder	9	5.37691	0.59743		

Relative Efficiency, RCB 1.76

Means of CdMO for Fosforo

Fosforo Mean

1 1.1000
2 1.3333
3 1.2833

Observations per Mean 6
Standard Error of a Mean 0.3047
Std Error (Diff of 2 Means) 0.4310

Statistix 8.0
11:28:40 a.m.

14-01-2013,

Tukey HSD All-Pairwise Comparisons Test of CdMO for Fosforo

Fosforo Mean Homogeneous Groups

2 1.3333 A
3 1.2833 A
1 1.1000 A

Alpha 0.05 Standard Error for Comparison 0.4310
Critical Q Value 3.881 Critical Value for Comparison 1.1827
Error term used: Tiempo*Fosforo, 10 DF
There are no significant pairwise differences among the means.

ANEXO D. Cadmio aportado por fertilizantes fosfatados según características de los suelos Mariara y El Tigre.

Suelo	Dosis de P₂O₅ requerida (mg.kg⁻¹)	Dosis de (NH₄)₂HPO₄ (mg.kg⁻¹)	Densidad aparente del suelo (kg.m⁻³)	Cd aportado por el fertilizante (g.ha⁻¹.año⁻¹)
Mariara	50,00	212,903	1110	5,86*
El Tigre	50,00	212,903	1800	9,50*

*Calculado a una profundidad de 20 cm desde la superficie del suelo y un contenido de 12,4 mgCd.kg⁻¹ de fertilizante.

**ANEXO E. Balance de masa de Cd en suelos agrícolas de algunos países
expresadas en g.ha⁻¹.año⁻¹**

Entrada	Venezuela	Polonia*	Alemania*
Fertilizantes fosfatados	5,86-9,50	1-2,5	1-6
Lodo líquido		2,5	-
Lodos	0,35**	1,5	<1 - 25
Residuos de cosecha		3	0,3-8
Deposición atmosférica		2,5-4	3-8
Total Entrada	6,21-9,85	10,5-13,5	4,3-47
Salida			
Con cultivos	0,69-1,53	3	1-5

*Kabata-Pendias, A y Bruemmer, G. (1992).

** Martínez, Y. (2005)

ANEXO F

***Reportes de los modelos lineal y no lineal de la
dinámica del cadmio en los suelos Mariara y El
Tigre, generado por POLYMATH 5***

**ANEXO F.1 Reporte del modelo lineal de la dinámica del cadmio en suelo
Mariara, generado por POLYMATH 5. Escenario N° 1**

POLYMATH Results

No Title 01-29-2013, Rev5.1.225

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0,5	0,5	720,	720,
CdHidroso	2,0E-04	2,0E-04	0,047038	0,0246028
CdAdsorbi	250,	129,07594	250,	129,07594
CdDisponi	90,	30,769931	90,	30,769931
F01	3,014E-04	3,014E-04	3,014E-04	3,014E-04
A12	522,04	522,04	522,04	522,04
A13	2,612	2,612	2,612	2,612
A21	0,1	0,1	0,1	0,1
A23	4,225E-04	4,225E-04	4,225E-04	4,225E-04
A32	0,004902	0,004902	0,004902	0,004902
A30	1,0E-08	1,0E-08	1,0E-08	1,0E-08

ODE Report (RKF56)

Differential equations as entered by the user

- [1] $d(\text{CdHidrosoluble})/d(t) = F01 - A12 * \text{CdHidrosoluble} - A13 * \text{CdHidrosoluble} + A21 * \text{CdAdsorbido}$
- [2] $d(\text{CdAdsorbido})/d(t) = A12 * \text{CdHidrosoluble} - A21 * \text{CdAdsorbido} - A23 * \text{CdAdsorbido}$
- [3] $d(\text{CdDisponible})/d(t) = A13 * \text{CdHidrosoluble} + A23 * \text{CdAdsorbido} - A32 * \text{CdDisponible}$

Explicit equations as entered by the user

- [1] $F01 = 3014/10000000$
- [2] $A12 = 52204/100$
- [3] $A13 = 2.612/1000$
- [4] $A21 = 15/150$
- [5] $A23 = 30/71000$
- [6] $A32 = 25/5100$
- [7] $A30 = 1/100000000$

Comments

- [1] $d(\text{CdHidrosoluble})/d(t) = F01 - A12 * \text{CdHidrosoluble} - A13 * \text{CdHidrosoluble} + A21 * \text{CdAdsorbido}$
Variación de los niveles de cadmio en forma hidrosoluble en el suelo Mariara (mg.kg-1.h-1)
- [2] $d(\text{CdAdsorbido})/d(t) = A12 * \text{CdHidrosoluble} - A21 * \text{CdAdsorbido} - A23 * \text{CdAdsorbido}$
Variación de los niveles de cadmio adsorbido en el suelo Mariara (mg.kg-1.h-1)
- [3] $d(\text{CdDisponible})/d(t) = A13 * \text{CdHidrosoluble} + A23 * \text{CdAdsorbido} - A32 * \text{CdDisponible}$
Variación de los niveles de Cd disponible en el suelo Mariara (mg.kg-1.h-1)

Independent variable

variable name : t
initial value : 0,5
final value : 720

Precision

Step size guess. h = 0,000001
Truncation error tolerance. eps = 0,000001

General

number of differential equations: 3
number of explicit equations: 7
Elapsed time: 17,3611 sec
Data file: C:\Users\nsanchez\Documents\MODELO CD DISPONIBLE MARIARA.pol

ANEXO F.2 Reporte del modelo lineal de la dinámica del cadmio en suelo Mariara, generado por POLYMATH 5. Escenario N° 2

POLYMATH Results

No Title 01-29-2013, Rev5.1.225

Calculated values of the DEQ variables

<u>Variable</u>	<u>initial value</u>	<u>minimal value</u>	<u>maximal value</u>	<u>final value</u>
t	0,5	0,5	720,	720,
CdHidroso	2,0E-04	2,0E-04	0,0470403	0,0246641
CdAdsorbi	250,	129,39145	250,	129,39145
CdDisponi	90,	30,816013	90,	30,816013
F01	9,041E-04	9,041E-04	9,041E-04	9,041E-04
A12	522,04	522,04	522,04	522,04
A13	2,612	2,612	2,612	2,612
A21	0,1	0,1	0,1	0,1
A23	4,225E-04	4,225E-04	4,225E-04	4,225E-04
A32	0,004902	0,004902	0,004902	0,004902
A30	1,0E-08	1,0E-08	1,0E-08	1,0E-08

ODE Report (RKF56)

Differential equations as entered by the user

- [1] $d(\text{CdHidrosoluble})/d(t) = F01 - A12 * \text{CdHidrosoluble} - A13 * \text{CdHidrosoluble} + A21 * \text{CdAdsorbido}$
- [2] $d(\text{CdAdsorbido})/d(t) = A12 * \text{CdHidrosoluble} - A21 * \text{CdAdsorbido} - A23 * \text{CdAdsorbido}$
- [3] $d(\text{CdDisponible})/d(t) = A13 * \text{CdHidrosoluble} + A23 * \text{CdAdsorbido} - A32 * \text{CdDisponible}$

Explicit equations as entered by the user

- [1] $F01 = 9041/10000000$
- [2] $A12 = 52204/100$
- [3] $A13 = 2.612/1000$
- [4] $A21 = 15/150$
- [5] $A23 = 30/71000$
- [6] $A32 = 25/5100$
- [7] $A30 = 1/100000000$

Comments

- [1] $d(\text{CdHidrosoluble})/d(t) = F01 - A12 * \text{CdHidrosoluble} - A13 * \text{CdHidrosoluble} + A21 * \text{CdAdsorbido}$
Variación de los niveles de cadmio en forma hidrosoluble en el suelo Mariara (mg.kg-1.h-1)
- [2] $d(\text{CdAdsorbido})/d(t) = A12 * \text{CdHidrosoluble} - A21 * \text{CdAdsorbido} - A23 * \text{CdAdsorbido}$
Variación de los niveles de cadmio adsorbido en el suelo Mariara (mg.kg-1.h-1)
- [3] $d(\text{CdDisponible})/d(t) = A13 * \text{CdHidrosoluble} + A23 * \text{CdAdsorbido} - A32 * \text{CdDisponible}$
Variación de los niveles de Cd disponible en el suelo Mariara (mg.kg-1.h-1)

Independent variable

variable name : t
initial value : 0,5
final value : 720

Precision

Step size guess. h = 0,000001
Truncation error tolerance. eps = 0,000001

General

number of differential equations: 3
number of explicit equations: 7
Elapsed time: 17,3611 sec
Data file: C:\Users\nsanchez\Documents\MODELO CD DISPONIBLE MARIARA.pol

ANEXO F.3 Reporte del modelo lineal de la dinámica del cadmio en suelo Mariara, generado por POLYMATH 5. Escenario N° 3

POLYMATH Results

No Title 01-29-2013, Rev5.1.225

Calculated values of the DEQ variables

<u>Variable</u>	<u>initial value</u>	<u>minimal value</u>	<u>maximal value</u>	<u>final value</u>
t	0,5	0,5	720,	720,
CdHidroso	2,0E-04	2,0E-04	0,0470381	0,024607
CdAdsorbi	250,	129,09761	250,	129,09761
CdDisponi	90,	30,773096	90,	30,773096
F01	3,428E-04	3,428E-04	3,428E-04	3,428E-04
A12	522,04	522,04	522,04	522,04
A13	2,612	2,612	2,612	2,612
A21	0,1	0,1	0,1	0,1
A23	4,225E-04	4,225E-04	4,225E-04	4,225E-04
A32	0,004902	0,004902	0,004902	0,004902
A30	1,0E-08	1,0E-08	1,0E-08	1,0E-08

ODE Report (RKF56)

Differential equations as entered by the user

- [1] $d(\text{CdHidrosoluble})/d(t) = F01 - A12 * \text{CdHidrosoluble} - A13 * \text{CdHidrosoluble} + A21 * \text{CdAdsorbido}$
- [2] $d(\text{CdAdsorbido})/d(t) = A12 * \text{CdHidrosoluble} - A21 * \text{CdAdsorbido} - A23 * \text{CdAdsorbido}$
- [3] $d(\text{CdDisponible})/d(t) = A13 * \text{CdHidrosoluble} + A23 * \text{CdAdsorbido} - A32 * \text{CdDisponible}$

Explicit equations as entered by the user

- [1] $F01 = 3428/10000000$
- [2] $A12 = 52204/100$
- [3] $A13 = 2.612/1000$
- [4] $A21 = 15/150$
- [5] $A23 = 30/71000$
- [6] $A32 = 25/5100$
- [7] $A30 = 1/100000000$

Comments

- [1] $d(\text{CdHidrosoluble})/d(t) = F01 - A12 * \text{CdHidrosoluble} - A13 * \text{CdHidrosoluble} + A21 * \text{CdAdsorbido}$
Variación de los niveles de cadmio en forma hidrosoluble en el suelo Mariara (mg.kg-1.h-1)
- [2] $d(\text{CdAdsorbido})/d(t) = A12 * \text{CdHidrosoluble} - A21 * \text{CdAdsorbido} - A23 * \text{CdAdsorbido}$
Variación de los niveles de cadmio adsorbido en el suelo Mariara (mg.kg-1.h-1)
- [3] $d(\text{CdDisponible})/d(t) = A13 * \text{CdHidrosoluble} + A23 * \text{CdAdsorbido} - A32 * \text{CdDisponible}$
Variación de los niveles de Cd disponible en el suelo Mariara (mg.kg-1.h-1)

Independent variable

variable name : t
initial value : 0,5
final value : 720

Precision

Step size guess. h = 0,000001
Truncation error tolerance. eps = 0,000001

General

number of differential equations: 3
number of explicit equations: 7
Elapsed time: 17,3611 sec
Data file: C:\Users\nsanchez\Documents\MODELO CD DISPONIBLE MARIARA.pol

ANEXO F.4 Reporte del modelo lineal de la dinámica del cadmio en suelo Mariara, generado por POLYMATH 5. Escenario N° 4

POLYMATH Results

No Title 01-29-2013, Rev5.1.225

Calculated values of the DEQ variables

<u>Variable</u>	<u>initial value</u>	<u>minimal value</u>	<u>maximal value</u>	<u>final value</u>
t	0,5	0,5	720,	720,
CdHidroso	2,0E-04	2,95E-06	2,0E-04	6,548E-05
CdAdsorbi	0	0	0,3371282	0,3371282
CdDisponi	0	0	0,0492473	0,0492473
F01	6,438E-04	6,438E-04	6,438E-04	6,438E-04
A12	522,04	522,04	522,04	522,04
A13	2,612	2,612	2,612	2,612
A21	0,1	0,1	0,1	0,1
A23	4,225E-04	4,225E-04	4,225E-04	4,225E-04
A32	0,004902	0,004902	0,004902	0,004902
A30	1,0E-08	1,0E-08	1,0E-08	1,0E-08

ODE Report (RKF56)

Differential equations as entered by the user

- [1] $d(\text{CdHidrosoluble})/d(t) = F01 - A12 * \text{CdHidrosoluble} - A13 * \text{CdHidrosoluble} + A21 * \text{CdAdsorbido}$
- [2] $d(\text{CdAdsorbido})/d(t) = A12 * \text{CdHidrosoluble} - A21 * \text{CdAdsorbido} - A23 * \text{CdAdsorbido}$
- [3] $d(\text{CdDisponible})/d(t) = A13 * \text{CdHidrosoluble} + A23 * \text{CdAdsorbido} - A32 * \text{CdDisponible}$

Explicit equations as entered by the user

- [1] $F01 = 6438/10000000$
- [2] $A12 = 52204/100$
- [3] $A13 = 2.612/1000$
- [4] $A21 = 15/150$
- [5] $A23 = 30/71000$
- [6] $A32 = 25/5100$
- [7] $A30 = 1/100000000$

Comments

- [1] $d(\text{CdHidrosoluble})/d(t) = F01 - A12 * \text{CdHidrosoluble} - A13 * \text{CdHidrosoluble} + A21 * \text{CdAdsorbido}$
Variación de los niveles de cadmio en forma hidrosoluble en el suelo Mariara (mg.kg-1.h-1)
- [2] $d(\text{CdAdsorbido})/d(t) = A12 * \text{CdHidrosoluble} - A21 * \text{CdAdsorbido} - A23 * \text{CdAdsorbido}$
Variación de los niveles de cadmio adsorbido en el suelo Mariara (mg.kg-1.h-1)
- [3] $d(\text{CdDisponible})/d(t) = A13 * \text{CdHidrosoluble} + A23 * \text{CdAdsorbido} - A32 * \text{CdDisponible}$
Variación de los niveles de Cd disponible en el suelo Mariara (mg.kg-1.h-1)

Independent variable

variable name : t
initial value : 0,5
final value : 720

Precision

Step size guess. h = 0,000001
Truncation error tolerance. eps = 0,000001

General

number of differential equations: 3
number of explicit equations: 7
Elapsed time: 17,3611 sec
Data file: C:\Users\nsanchez\Desktop\MODELO CD DISPONIBLE MARIARA.pol

ANEXO F.5 Reporte del modelo lineal de la dinámica del cadmio en suelo El Tigre, generado por POLYMATH 5. Escenario N° 1

POLYMATH Results

Suelo El Tigre. Escenario N° 1 01-29-2013, Rev5.1.225

Calculated values of the DEQ variables

<u>Variable</u>	<u>initial value</u>	<u>minimal value</u>	<u>maximal value</u>	<u>final value</u>
t	0,5	0,5	192,	192,
CdHidroso	0,002	8,721E-06	0,002	8,721E-06
CdAdsorbi	110,	103,98485	110,24198	103,98485
CdDisponi	55,	36,458888	56,485995	36,458888
F01	3,014E-04	3,014E-04	3,014E-04	3,014E-04
A12	43,64	43,64	43,64	43,64
A13	10,	10,	10,	10,
A21	8,0E-05	8,0E-05	8,0E-05	8,0E-05
A23	0,001	0,001	0,001	0,001
A32	0,0181818	0,0181818	0,0181818	0,0181818
F30	9,1666667	6,0783905	9,4143325	6,0783905
A31	0,1	0,1	0,1	0,1

ODE Report (STIFF)

Differential equations as entered by the user

- [1] $d(\text{CdHidrosoluble})/d(t) = F01 - A12 * \text{CdHidrosoluble} - A13 * \text{CdHidrosoluble} + (A21 * \text{CdAdsorbido})/50$
- [2] $d(\text{CdAdsorbido})/d(t) = A12 * \text{CdHidrosoluble} * ((2 * \text{CdAdsorbido}^3 - 1) / \text{CdAdsorbido}^2) - A21 * \text{CdAdsorbido} - A23 * \text{CdAdsorbido}$
- [3] $d(\text{CdDisponible})/d(t) = A13 * \text{CdHidrosoluble} * ((\text{CdAdsorbido}^3 + 1) / \text{CdAdsorbido}) + A23 * \text{CdAdsorbido} - A32 * \text{CdDisponible} - F30 * (\text{CdDisponible} / 550)$

Explicit equations as entered by the user

- [1] $F01 = 3014 / 10000000$
- [2] $A12 = 4364 / 100$
- [3] $A13 = 10$
- [4] $A21 = 2 / 25000$
- [5] $A23 = 10 / 10000$
- [6] $A32 = 10 / 550$
- [7] $F30 = (10 / 60) * \text{CdDisponible}$
- [8] $A31 = 1 / 10$

Comments

- [1] $d(\text{CdHidrosoluble})/d(t) = F01 - A12 * \text{CdHidrosoluble} - A13 * \text{CdHidrosoluble} + (A21 * \text{CdAdsorbido})/50$
Variación de los niveles de cadmio en forma hidrosoluble en el suelo El Tigre (mg.kg-1.h-1)
- [2] $d(\text{CdAdsorbido})/d(t) = A12 * \text{CdHidrosoluble} * ((2 * \text{CdAdsorbido}^3 - 1) / \text{CdAdsorbido}^2) - A21 * \text{CdAdsorbido} - A23 * \text{CdAdsorbido}$
Variación de los niveles de cadmio adsorbido en el suelo El Tigre (mg.kg-1.h-1)
- [3] $d(\text{CdDisponible})/d(t) = A13 * \text{CdHidrosoluble} * ((\text{CdAdsorbido}^3 + 1) / \text{CdAdsorbido}) + A23 * \text{CdAdsorbido} - A32 * \text{CdDisponible} - F30 * (\text{CdDisponible} / 550)$
Variación de los niveles de Cd disponible en el suelo El Tigre (mg.kg-1.h-1)

Independent variable

variable name : t
initial value : 0,5
final value : 192

Precision

Independent variable accuracy. eps = 0,00001
First stepsize guess. h1 = 0,0001
Minimum allowed stepsize. hmin = 0,00000001
Good steps = 377
Bad steps = 0

General

number of differential equations: 3
number of explicit equations: 8
Data file: C:\Users\nsanchez\Documents\MODELO CD DISPONIBLE EL TIGRE.pol

ANEXO F.6 Reporte del modelo lineal de la dinámica del cadmio en suelo El Tigre, generado por POLYMATH 5. Escenario N° 2

POLYMATH Results

Suelo El Tigre. Escenario N° 2 01-29-2013, Rev5.1.225

Calculated values of the DEQ variables

<u>Variable</u>	<u>initial value</u>	<u>minimal value</u>	<u>maximal value</u>	<u>final value</u>
t	0,5	0,5	192,	192,
CdHidroso	0,002	2,015E-05	0,002	2,062E-05
CdAdsorbi	110,	110,	126,14407	126,14407
CdDisponi	55,	55,	79,021247	79,021247
F01	9,041E-04	9,041E-04	9,041E-04	9,041E-04
A12	43,64	43,64	43,64	43,64
A13	10,	10,	10,	10,
A21	8,0E-05	8,0E-05	8,0E-05	8,0E-05
A23	0,001	0,001	0,001	0,001
A32	0,0181818	0,0181818	0,0181818	0,0181818
F30	9,1666667	9,1666667	13,161239	13,161239
A31	0,1	0,1	0,1	0,1

ODE Report (STIFF)

Differential equations as entered by the user

- [1] $d(\text{CdHidrosoluble})/d(t) = F01 - A12 * \text{CdHidrosoluble} - A13 * \text{CdHidrosoluble} + (A21 * \text{CdAdsorbido} / 50)$
 [2] $d(\text{CdAdsorbido})/d(t) = A12 * \text{CdHidrosoluble} * ((2 * \text{CdAdsorbido}^3 - 1) / \text{CdAdsorbido}^2) - A21 * \text{CdAdsorbido} - A23 * \text{CdAdsorbido}$
 [3] $d(\text{CdDisponible})/d(t) = A13 * \text{CdHidrosoluble} * ((\text{CdAdsorbido}^3 + 1) / \text{CdAdsorbido}) + A23 * \text{CdAdsorbido} - A32 * \text{CdDisponible} - F30 * (\text{CdDisponible} / 550)$

Explicit equations as entered by the user

- [1] $F01 = 9041 / 10000000$
 [2] $A12 = 4364 / 100$
 [3] $A13 = 10$
 [4] $A21 = 2 / 25000$
 [5] $A23 = 10 / 10000$
 [6] $A32 = 10 / 550$
 [7] $F30 = (10 / 60) * \text{CdDisponible}$
 [8] $A31 = 1 / 10$

Comments

- [1] $d(\text{CdHidrosoluble})/d(t) = F01 - A12 * \text{CdHidrosoluble} - A13 * \text{CdHidrosoluble} + (A21 * \text{CdAdsorbido} / 50)$
Variación de los niveles de cadmio en forma hidrosoluble en el suelo El Tigre (mg.kg-1.h-1)
 [2] $d(\text{CdAdsorbido})/d(t) = A12 * \text{CdHidrosoluble} * ((2 * \text{CdAdsorbido}^3 - 1) / \text{CdAdsorbido}^2) - A21 * \text{CdAdsorbido} - A23 * \text{CdAdsorbido}$
Variación de los niveles de cadmio adsorbido en el suelo El Tigre (mg.kg-1.h-1)
 [3] $d(\text{CdDisponible})/d(t) = A13 * \text{CdHidrosoluble} * ((\text{CdAdsorbido}^3 + 1) / \text{CdAdsorbido}) + A23 * \text{CdAdsorbido} - A32 * \text{CdDisponible} - F30 * (\text{CdDisponible} / 550)$
Variación de los niveles de Cd disponible en el suelo El Tigre (mg.kg-1.h-1)

Independent variable

variable name : t
 initial value : 0,5
 final value : 192

Precision

Independent variable accuracy. eps = 0,00001
 First stepsize guess. h1 = 0,0001
 Minimum allowed stepsize. hmin = 0,00000001
 Good steps = 358
 Bad steps = 0

General

number of differential equations: 3
 number of explicit equations: 8
 Elapsed time: 1,1574 sec
 Data file: C:\Users\nsanchez\Documents\MODELO CD DISPONIBLE EL TIGRE.pol

ANEXO F.7 Reporte del modelo lineal de la dinámica del cadmio en suelo El Tigre, generado por POLYMATH 5. Escenario N° 3

POLYMATH Results

Suelo El Tigre. Escenario N° 3 01-29-2013, Rev5.1.225

Calculated values of the DEQ variables

<u>Variable</u>	<u>initial value</u>	<u>minimal value</u>	<u>maximal value</u>	<u>final value</u>
t	0,5	0,5	192,	192,
CdHidroso	0,002	1,53E-05	0,002	1,546E-05
CdAdsorbi	110,	110,	116,03662	116,03662
CdDisponi	55,	55,	59,87308	59,87308
F01	6,438E-04	6,438E-04	6,438E-04	6,438E-04
A12	43,64	43,64	43,64	43,64
A13	10,	10,	10,	10,
A21	8,0E-05	8,0E-05	8,0E-05	8,0E-05
A23	0,001	0,001	0,001	0,001
A32	0,0181818	0,0181818	0,0181818	0,0181818
F30	9,1666667	9,1666667	9,9782649	9,9782649
A31	0,1	0,1	0,1	0,1

ODE Report (STIFF)

Differential equations as entered by the user

[1] $d(\text{CdHidrosoluble})/d(t) = F01 - A12 * \text{CdHidrosoluble} - A13 * \text{CdHidrosoluble} + (A21 * \text{CdAdsorbido})/50$

[2] $d(\text{CdAdsorbido})/d(t) = A12 * \text{CdHidrosoluble} * ((2 * \text{CdAdsorbido}^3 - 1) / \text{CdAdsorbido}^2) - A21 * \text{CdAdsorbido} - A23 * \text{CdAdsorbido}$

[3] $d(\text{CdDisponible})/d(t) = A13 * \text{CdHidrosoluble} * ((\text{CdAdsorbido}^3 + 1) / \text{CdAdsorbido}) + A23 * \text{CdAdsorbido} - A32 * \text{CdDisponible} - F30 * (\text{CdDisponible} / 550)$

Explicit equations as entered by the user

[1] $F01 = 6438 / 10000000$

[2] $A12 = 4364 / 100$

[3] $A13 = 10$

[4] $A21 = 2 / 25000$

[5] $A23 = 10 / 10000$

[6] $A32 = 10 / 550$

[7] $F30 = (10 / 60) * \text{CdDisponible}$

[8] $A31 = 1 / 10$

Comments

[1] $d(\text{CdHidrosoluble})/d(t) = F01 - A12 * \text{CdHidrosoluble} - A13 * \text{CdHidrosoluble} + (A21 * \text{CdAdsorbido})/50$

Variación de los niveles de cadmio en forma hidrosoluble en el suelo El Tigre (mg.kg-1.h-1)

[2] $d(\text{CdAdsorbido})/d(t) = A12 * \text{CdHidrosoluble} * ((2 * \text{CdAdsorbido}^3 - 1) / \text{CdAdsorbido}^2) - A21 * \text{CdAdsorbido} - A23 * \text{CdAdsorbido}$

Variación de los niveles de cadmio adsorbido en el suelo El Tigre (mg.kg-1.h-1)

[3] $d(\text{CdDisponible})/d(t) = A13 * \text{CdHidrosoluble} * ((\text{CdAdsorbido}^3 + 1) / \text{CdAdsorbido}) + A23 * \text{CdAdsorbido} - A32 * \text{CdDisponible} - F30 * (\text{CdDisponible} / 550)$

Variación de los niveles de Cd disponible en el suelo El Tigre (mg.kg-1.h-1)

Independent variable

variable name : t

initial value : 0,5

Precision

Independent variable accuracy. eps = 0,00001

First stepsize guess. h1 = 0,0001

Minimum allowed stepsize. hmin = 0,00000001

Good steps = 358

Bad steps = 0

General

number of differential equations: 3

number of explicit equations: 8

Elapsed time: 1,1574 sec

Data file: C:\Users\nsanchez\Documents\MODELO CD DISPONIBLE EL TIGRE.pol

ANEXO F.8 Reporte del modelo lineal de la dinámica del cadmio en suelo El Tigre, generado por POLYMATH 5. Escenario N° 4

POLYMATH Results

Suelo El Tigre. Escenario N° 4 01-29-2013, Rev5.1.225

Calculated values of the DEQ variables

<u>Variable</u>	<u>initial value</u>	<u>minimal value</u>	<u>maximal value</u>	<u>final value</u>
t	0,5	0,5	192,	192,
CdHidroso	0,002	5,628E-06	0,002	5,628E-06
CdAdsorbi	0,6	0,3182659	0,6	0,3182659
CdDisponi	0,2	0,0359754	0,2	0,0359754
F01	3,014E-04	3,014E-04	3,014E-04	3,014E-04
A12	43,64	43,64	43,64	43,64
A13	10,	10,	10,	10,
A21	8,0E-05	8,0E-05	8,0E-05	8,0E-05
A23	0,001	0,001	0,001	0,001
A32	0,0181818	0,0181818	0,0181818	0,0181818
F30	0,0333333	0,0060023	0,0333333	0,0060023
A31	0,1	0,1	0,1	0,1

ODE Report (STIFF)

Differential equations as entered by the user

[1] $d(\text{CdHidrosoluble})/d(t) = F01 - A12 * \text{CdHidrosoluble} - A13 * \text{CdHidrosoluble} + (A21 * \text{CdAdsorbido})/50$

[2] $d(\text{CdAdsorbido})/d(t) = A12 * \text{CdHidrosoluble} * ((2 * \text{CdAdsorbido}^3 - 1) / \text{CdAdsorbido}^2) - A21 * \text{CdAdsorbido} - A23 * \text{CdAdsorbido}$

[3] $d(\text{CdDisponible})/d(t) = A13 * \text{CdHidrosoluble} * ((\text{CdAdsorbido}^3 + 1) / \text{CdAdsorbido}) + A23 * \text{CdAdsorbido} - A32 * \text{CdDisponible} - F30 * (\text{CdDisponible} / 550)$

Explicit equations as entered by the user

[1] $F01 = 3014 / 10000000$

[2] $A12 = 4364 / 100$

[3] $A13 = 10$

[4] $A21 = 2 / 25000$

[5] $A23 = 10 / 10000$

[6] $A32 = 10 / 550$

[7] $F30 = (10 / 60) * \text{CdDisponible}$

[8] $A31 = 1 / 10$

Comments

[1] $d(\text{CdHidrosoluble})/d(t) = F01 - A12 * \text{CdHidrosoluble} - A13 * \text{CdHidrosoluble} + (A21 * \text{CdAdsorbido})/50$

Variación de los niveles de cadmio en forma hidrosoluble en el suelo El Tigre (mg.kg-1.h-1)

[2] $d(\text{CdAdsorbido})/d(t) = A12 * \text{CdHidrosoluble} * ((2 * \text{CdAdsorbido}^3 - 1) / \text{CdAdsorbido}^2) - A21 * \text{CdAdsorbido} - A23 * \text{CdAdsorbido}$

Variación de los niveles de cadmio adsorbido en el suelo El Tigre (mg.kg-1.h-1)

[3] $d(\text{CdDisponible})/d(t) = A13 * \text{CdHidrosoluble} * ((\text{CdAdsorbido}^3 + 1) / \text{CdAdsorbido}) + A23 * \text{CdAdsorbido} - A32 * \text{CdDisponible} - F30 * (\text{CdDisponible} / 550)$

Variación de los niveles de Cd disponible en el suelo El Tigre (mg.kg-1.h-1)

Independent variable

variable name : t

initial value : 0,5

final value : 192

Precision

Independent variable accuracy. eps = 0,00001

First stepsize guess. h1 = 0,0001

Minimum allowed stepsize. hmin = 0,00000001

Good steps = 162

Bad steps = 0

General

number of differential equations: 3

number of explicit equations: 8

Data file: C:\Users\nsanchez\Documents\MODELO CD DISPONIBLE EL TIGRE.pol