



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD EXPERIMENTAL DE CIENCIAS Y TECNOLOGÍA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



**DETERMINACIÓN DE METALES EN SUELOS UBICADOS EN EL SECTOR "EL
EREIGÜE", SAN JOAQUÍN ESTADO CARABOBO**

Elaborado por: Rosa A. Sanz G.

Valencia, Mayo de 2011



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD EXPERIMENTAL DE CIENCIAS Y TECNOLOGÍA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



**DETERMINACIÓN DE METALES EN SUELOS UBICADOS EN EL SECTOR “EL
EREIGÜE”, SAN JOAQUÍN ESTADO CARABOBO**

*Trabajo Especial de Grado como requisito parcial para optar al título de
Licenciada en Química*

Elaborado por: Rosa A. Sanz G.

Tutor: Arnaldo Armado

Valencia, Mayo de 2011

*Para mis padres Dora Gallego
y Orlando Sanz... Para
ustedes mis logros, mis
triumfos, mis sueños hechos
realidad.... Mi vida!!!*

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por llenarme de sabiduría, inteligencia y alegría, por estar siempre en mi corazón, por mantenerme sana y fuerte, por haberme dado una vida tan especial, un hogar hermoso lleno de muchísimo amor, pero por sobre todas las cosas, haberme otorgado una familia tan maravillosa con los mejores padres del mundo. Si tuviera que volver a nacer no pediría nada más, soy inmensamente feliz y me siento muy afortunada con todos los tesoros que me has dado... Rezo porque no me desampares y me guíes siempre por el mejor camino...Amén.

A mi madre, Dora gallego, por haberme llenado en todo momento de tu amor incondicional, por haberme dado siempre las fuerzas que necesite. Mami, siempre me apoyaste en absolutamente todo, confiaste y creíste en mi ciegamente, tus cariños y cuidados abnegados me hicieron siempre el camino más fácil. En el primer año de la carrera me regalaste mi primer libro de Química, en él, escribiste que en cada página encontraría el apoyo y el cariño de mis padres, y definitivamente así fue. Allí, recordabas que el primer granito de arena que pusiste por mi futuro fue un creyón que pusiste en mis manitas cuando era solo una pequeña niña, y me decías que ese granito de arena se había convertido en una piedrita. Hoy, te digo que esa piedrita se convirtió en una base fuerte y robusta, en donde pienso construir un hermoso futuro, por y para ustedes, mis padres adorados. TE AMO madre...Gracias!!!

A mi padre, Orlando Sanz, porque en el mundo no podría existir padre tan maravilloso como tú, has sido más que mi padre, mi amigo, siempre con el consejo claro y justo en el momento preciso, siempre con tu amor incondicional, con tus abrazos, tus mimos, para ti jamás dejare de ser tú bebé adorada y yo no quiero dejar de serlo nunca. Me diste siempre más de lo que podías darme, pues nunca escatimaste cariño y

atenciones para conmigo. Tus cuidados fueron esenciales para mí desde que estaba en el vientre de mi madre, y son esos cuidados por los que me desvivo y que siempre necesitare. Me enseñaste siempre que en la vida, lo verdaderamente valioso es el amor que se pueda brindar y tu inmenso corazón es un ejemplo de que se debe hacer el bien sin importar a quien se le haga. Gracias papito!!! Por tu inmensa bondad, por tu amor y tus cuidados incondicionales...TE AMO padre.

A mi mami madrina, Coromoto Caballero. Pocas personas en la vida tienen la dicha de tener una madre maravillosa, yo tuve la grandiosa dicha de tener DCS. Bendito sea el día en que Dios me puso entre tus brazos para que me llenaras de tu amor y tus cuidados mamita. Gran parte de lo que soy te lo debo a ti, cuando con esmero me enseñabas a leer y escribir, cuando me contabas historias para dormir o con delicadeza vigilabas mis enfermedades. Me inculcaste verdaderos valores y me enseñaste el camino que debía seguir siempre. TE AMO mamita y jamás tendré como agradecer tanto amor incondicional de tu parte y que me hayas acogido en el seno de tu familia tratándome como una hija más.

A mis hermanas y hermanos. Susan y Adriana Jiménez, porque son el vivo ejemplo de lucha, dedicación y esfuerzo, por darme todo su cariño y enseñanzas, su paciencia y comprensión. Susan (queridita), jamás olvidare que siempre fui tu muñequita y Adriana (Adri) siempre fuiste mi maestra favorita, gracias por haberme hecho amar desde tan pequeña el hábito de estudiar. Gracias por sus consejos y por estar siempre conmigo y mis padres como lo que somos, una sola familia. Jimmy y Carlos Jiménez, gracias por todas aquellas travesuras, y por tanto cariño durante todos estos años. A Jimmy (Jim) por haber aceptado de manera tan especial que tomara el puesto de hermanita menor, y Carlos (Carlitos), por ser tan tolerante cuando decía que eras mi papá, siempre seré tu gorda bella. A todos gracias, porque me lleno

de orgullo al decir que tengo cuatro hermanos maravillosos y cada vez que oigo decir de sus bocas que soy su hermanita menor.

A mi abuelita, Blanca Márquez de Sanz, por tu amor y tus cuidados mi abuelita bella, gracias por brindar siempre tu abrazo cálido y tu mirada tierna, espero que Dios te siga dando muchos años más de vida para seguir compartiendo mis logros contigo y te sientas orgullosa de esta nieta que te adora.

A mi familia, mis tíos, tías, primos y primas por estar siempre allí, fieles, dispuestos y colaboradores y por enorgullecerse de cada uno de mis triunfos. Siempre estaré feliz y orgullosa de decir nuestro lema... ¡Sanz es Sanz!

A mi tutor, Arnaldo armado, por ser, más que mi tutor y profesor, un amigo, un compañero y maestro. Porque enseñar es un don con el que no todos cuentan y usted es su fiel representación, cuando sin escatimar día, hora o lugar, siempre estuvo con la mejor disposición para hacer de este proyecto una realidad. Sus palabras de aliento fueron clave y su increíble calidad humana fue una fuente de inspiración para seguir luchando por lo que se quiere. Le ofrezco mi admiración, mi respeto, mi cariño y el mayor de los agradecimientos porque sin usted, este sueño no hubiera sido posible.

A mi amiga, Angélica Brúñez (mi miga Gelik), por haber sido un apoyo incondicional en las buenas y en las malas, por creer en mí y nunca dejarme decaer y haber hecho siempre el camino más llevadero. Gracias miga!!

A mi amigo, Jhonnán Oropeza (mi gordo), por haberme ayudado y apoyado tanto y de manera tan incondicional en los momentos difíciles, haber estado siempre ahí para los “momentos no tan difíciles” y no faltar nunca para los mejores momentos. Gracias mi gordo!!

A las chicas, Alejandra (Jandra), Diana (La China), Soyibel (Soyi), Liguely (Liguie), por haber tenido la mejor actitud en todas las experiencias que hemos vivido juntas, buenas y no tan buenas. Gracias amigas!!

A los chicos de ciencias de los suelos, por convertir las situaciones difíciles y de tanta presión en momentos mucho más llevaderos, y sobre todo por hacer un excelente equipo del cual me siento muy orgullosa de pertenecer...Gracias a todos!!

Por esos seres que brindaron su atención y colaboración incondicional; Beatríz Moy, Lesbia Martínez, Víctor Pérez, Diolety González....Gracias a todos pero muy especialmente a Sikleb Noguera (Siklebsita), por tu paciencia y dedicación, no tengo cómo agradecer tanta ayuda y colaboración de tu parte...Gracias!!

A todos los profesores que me dieron clase, gracias por hacer de mí una excelente profesional...muy especialmente a aquellos que dejaron huella, como los profesores David Vega y José Parra, más que profesores amigos. Gracias por sus enseñanzas, sus consejos y su disposición en todo momento.

A mi adorada Universidad de Carabobo...por ser mi primer hogar!! En tu seno viví la mejor época de mi vida, más que academia aprendí de la vida, a crecer, a ser fuerte, a caer y a levantarme con más fuerzas...En ti, conocí buenos amigos y muchísimas personas que me dejaron enseñanzas que hoy por hoy hacen de mí un mejor ser humano. Te voy a extrañar mi hogar amado, mi querida ALMA MATER!!

A todos, gracias!!!

Licda. Rosa Anyahindra Sanz gallego.



ÍNDICE GENERAL

	Página
Contenido	
RESUMEN	I
ABSTRACT	III
INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO I. Formulación Del Problema	3
1.1. Planteamiento del problema	3
1.3. Justificación	4
1.2. Objetivos de la investigación	6
CAPITULO II. Marco Teórico	7
2.1 Antecedentes	7
2.2. Bases Teóricas	11
2.2.1. El suelo	11
2.2.1.1. Formación del suelo	11
2.2.1.2. Contaminación del suelo	13
2.2.1.3. Toxicidad de los metales pesados	15
2.2.1.4. Determinación del contenido Biodisponible	15
2.2.1.5. Proceso de extracción simple de los metales en el suelo	16
2.2.1.6. Proceso de extracción secuencial de los metales en el suelo	17
2.2.2. Cuantificación de metales pesados	19
2.2.3. Coeficiente de correlación de Spearman (<i>rs</i>)	21
CAPITULO III. Marco Metodológico	23
3.1. Muestreo y preparación de las muestras	23
3.2. Caracterización del suelo	25
3.3. Extracción de metales en suelos	26
3.4. Determinación de metales por Espectroscopia de Absorción	28



Atómica a la llama (EAA)	
3.5. Análisis estadístico de los datos	30
CAPITULO IV. Análisis de Resultados	32
4.1. Características fisicoquímicos	32
4.1.1. pH	33
4.1.2. Conductividad Eléctrica	34
4.1.3. Humedad Relativa	35
4.1.4. Capacidad de Campo	36
4.1.5. Capacidad de Intercambio Catiónico	36
4.1.6. Carbono Orgánico Total	37
4.2. Determinación de metales en las muestras de suelos	39
4.2.1. Metales Totales	39
4.2.1.1. Cromo	40
4.2.1. 2. Níquel	42
4.2.1. 3. Plomo	43
4.2.1. 4. Zinc	44
4.2.2. Metales Disponibles	46
4.2.2.1. Cromo	47
4.2.2.2. Zinc	48
4.2.2.3. Plomo	49
4.2.3. Relaciones entre las características fisicoquímicas de las muestras y su contenido de metales tanto totales como disponibles	51
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	52
5.1. Conclusiones	52
5.2. Recomendaciones	53
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54
APENDICE	63



ÍNDICE DE FIGURAS

Contenido	Pagina
Figura 1. Formación del suelo (Sánchez, 2003)	12
Figura 2. Comportamiento de los metales en el suelo (Martínez y Rivero, 2005)	14
Figura 3. Vista del perfil relleno-suelo en uno de los puntos del muestreo (Fuente propia)	25
Figura 4. Bloque digestor marca Velp Scientifica DK6 con rampa de calentamiento (Fuente: Laboratorio de PHD, FACYT – UC, 2010)	27
Figura 5. Espectrómetro de absorción atómica a la llama. (Fuente: Laboratorio de Análisis Instrumental, FACYT –UC, 2010)	30
Figura 6. Valores de pH para cada una de las muestras analizadas	33
Figura 7. Valores de la conductividad eléctrica para cada una de las muestras analizadas.	34
Figura 8. Valores de la humedad relativa para las muestras analizadas	35
Figura 9. Valores de la capacidad de campo para las muestras analizadas	36
Figura 10. Valores de la capacidad de intercambio cationico para cada una de las muestras analizadas	37
Figura 11. Valores del Carbono Orgánico Total para cada una de las muestras analizadas	38
Figura 12. Contenido total de Cromo medido a muestras tomadas en el Ereigüe, San Joaquín, Estado Carabobo	41
Figura 13. Contenido total de Níquel medido a muestras tomadas en el Ereigüe, San Joaquín, Estado Carabobo	42
Figura 14. Contenido total de Plomo medido a muestras tomadas en el Ereigüe, San Joaquín, Estado Carabobo	44
Figura 15. Contenido total de Zinc medido a muestras tomadas en el	45



Ereigüe, San Joaquín, Estado Carabobo

Figura 16. Contenido de Cadmio disponible medido a muestras tomadas en el Ereigüe, San Joaquín, Estado Carabobo	48
Figura 17. Contenido de Plomo disponible medido a muestras tomadas en el Ereigüe, San Joaquín, Estado Carabobo	49
Figura 18. Contenido de Zinc disponible medido a muestras tomadas en el Ereigüe, San Joaquín, Estado Carabobo	50
Figura 19. Curvas de calibración del cadmio A) total y B) disponible.	63
Figura 20. Curvas de calibración del Plomo A) total y B) disponible	64
Figura 21. Curvas de calibración del Zinc A) total y B) disponible	65
Figura 22. Curvas de calibración del Cobre A) total y B) disponibles	66
Figura 23. Curvas de calibración del Níquel A) total y B) disponible	67
Figura 24. Curvas de calibración del Cobalto A) total y B) disponible	68
Figura 25. Curvas de calibración del Cromo A) total y B) disponibles	69
Figura 26. Correlación ordinal de Spearman ($P < 0.05$) de metales totales con el pH	71
Figura 27. Correlación ordinal de Spearman ($P < 0.05$) de metales disponibles con el pH	71
Figura 28. Correlación ordinal de Spearman ($P < 0.05$) de metales totales con la conductividad eléctrica	72
Figura 29. Correlación ordinal de Spearman ($P < 0.05$) de metales disponibles con la Conductividad Electrica	72
Figura 30. Correlación ordinal de Spearman ($P < 0.05$) de metales totales con la Humedad relativa	73
Figura 31. Correlación ordinal de Spearman ($P < 0.05$) de metales disponibles con la Humedad relativa	73
Figura 32. Correlación ordinal de Spearman ($P < 0.05$) de metales totales con la capacidad de intercambio catiónico.	74



Figura 33. Correlación ordinal de Spearman ($P < 0.05$) de metales disponibles con la capacidad de intercambio catiónico	74
Figura 34. Correlación ordinal de Spearman ($P < 0.05$) de metales totales con el carbono orgánico total	75
Figura 35. Correlación ordinal de Spearman ($P < 0.05$) de metales disponibles con la carbono orgánico total	75



ÍNDICE DE TABLAS

	Pagina
Contenido	
Tabla 1. Limites de detección, limites de determinación y rangos óptimos de concentración de elementos para la determinación de espectrofotometría de absorción a la llama por aspiración directa. (Zagal y Sadzawka, 2007)	20
Tabla 1. Coeficientes de correlación ordinal de Spearman. Valores críticos de ρ a $P = 0.05$. (Miller y Miller, 2002)	22
Tabla 3. Coordenadas de los puntos seleccionados para la realización del muestreo en el antiguo vertedero del Ereigue, San Joaquín, Estado Carabobo	24
Tabla 4. Métodos de análisis usados en el Laboratorio para el estudio físico-químico de los suelos y materiales orgánicos	25
Tabla 5. Concentraciones de soluciones madres para la realización de las curvas de calibración	28
Tabla 6. Rango de concentración, sales empleadas y longitud de onda necesaria para la determinación de metales por espectrometría de absorción atómica a la llama. Basado en Zagal y Sadzawka, (2007)	29
Tabla 7. Propiedades fisicoquímicas medidas a diferentes muestras de suelo tomadas en El Ereigüe, San Joaquín, Estado Carabobo	32
Tabla 8. Clasificación de los suelos según su conductividad (Sánchez, 2003)	35
Tabla 9. Contenido total de metales medidos a muestras tomadas en el Ereigüe, San Joaquín, Estado Carabobo	39
Tabla 10. Concentraciones geoquímicas normales y anormales de algunos elementos traza en suelos (Bowie y Thornton, 1985)	43
Tabla 11. Contenido de metales disponibles medidos a muestras tomadas	46



en el Ereigüe, San Joaquín, Estado Carabobo

Tabla 12. Valores tabulados de índices de correlación de Spearman para un contraste de dos colas a un 95% de confianza (Miller y Miller, 2002)	51
Tabla 13. Curvas de calibración del cadmio A) total y B) disponible	63
Tabla 14. Curvas de calibración del Plomo A) total y B) disponible	64
Tabla 15. Curvas de calibración del Zinc A) total y B) disponible	65
Tabla 16. Curvas de calibración del Cobre A) total y B) disponible	66
Tabla 17. Curvas de calibración del Níquel A) total y B) disponible	67
Tabla 18. Curvas de calibración del Cobalto A) total y B) disponible	68
Tabla 19. Curvas de calibración del Cromo A) total y B) disponible	69
Tabla 20. Coeficientes de correlación ordinal de Spearman experimentales, calculados para metales totales para un contraste de dos colas a un 95% de confianza	70
Tabla 21. Valores del coeficiente de correlación ordinal de Spearman experimentales, calculados para metales disponibles para un contraste de dos colas a un 95% de confianza.	70
Tabla 22. Parámetros permitidos según la Gaceta Oficial (1998) de la República Bolivariana de Venezuela y el Real Decreto de España N° 9 en la comunidad andaluza (Fuente gaceta Oficial Venezolana, 1998 y Aguilar, <i>et al</i> , 1999)	76



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD EXPERIMENTAL DE CIENCIAS Y TECNOLOGÍA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



**DETERMINACIÓN DE METALES EN SUELOS UBICADOS EN EL SECTOR “EL
EREIGÜE”, SAN JOAQUÍN ESTADO CARABOBO**

Elaborado por: Rosa A. Sanz G.

Tutor: Arnaldo Armado

RESUMEN

Se determinó la presencia de Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Pb y Zn totales y disponibles en muestras de suelos del antiguo vertedero ubicado en la comunidad de “El Ereigüe”, San Joaquín, Estado Carabobo; con el fin de evaluar el nivel de contaminación por metales pesados de este suelo y conocer entonces qué tan apto se encuentra este lugar para la realización de áreas verdes que sirvan como zonas de recreación para la comunidad del Ereigüe y de las comunidades aledañas. El muestreo se realizó en la zona donde se recibió el mayor impacto de desechos urbanos, de allí se seleccionaron 10 muestras tanto del suelo como del relleno colocado por el Ministerio Popular para el Ambiente en el año 2008, adicionalmente, se tomaron dos muestras control que se encontraban cerca del vertedero pero que no formaban parte del mismo. De este modo se realizó la caracterización de las muestras determinando diferentes parámetros físicos y químicos como lo son: pH, conductividad eléctrica, capacidad de intercambio catiónico, Carbono orgánico total, humedad relativa y retención de humedad. En general, éstos son suelos no salinos cuyo pH va de neutro a ligeramente ácido, con una gran cantidad de carbono orgánico total y una buena capacidad de

intercambio cationico. Por otra parte, se extrajeron los metales totales mediante una digestión acida (ácido nítrico – ácido clorhídrico - agua) en relación 2:1:1; mientras que los metales disponibles se extrajeron con una mezcla extractante acomplejante (EDTA 0,05 M - trietanolamina en cloruro de calcio dihidratado – agua, a pH: 7), la cantidad de metales en ambas fracciones se determinaron por espectrofotometría de absorción atómica a la llama. La cantidad de metales cuantificados en el caso del Zn y Pb fue mayor en las muestras de suelo que en las de relleno, lo cual era de esperarse ya que es en el suelo donde se recibió por más de cuarenta años la contaminación antropogénica; mientras que en el caso del Cr y Ni, las muestras de relleno tuvieron mayor cantidad de los mismos en comparación con las de suelo. Por otra parte, las cantidades de Ni, se obtuvieron únicamente con la digestión ácida, lo cual sugiere que éste solo se encuentra de forma no disponible para las plantas en este suelo. Los metales Cu, Cd y Co, no fueron detectados por el equipo de espectrometría de Absorción Atómica a la llama, por lo cual, se estima que en el suelo de estudio dichos metales están presentes en cantidades inferiores al límite de detección del equipo para cada metal o que simplemente no se encuentran presentes. En cuanto a la evaluación de toxicidad de estos suelos según la normativa, se observó que algunas muestras presentaron valores de Cr que estuvieron un poco por encima de los valores establecidos por el Real Decreto de España de la comunidad Andaluza; sin embargo, ninguno de los metales estuvo por encima de los límites máximos permisibles por Gaceta Oficial Venezolana N° 5245. Por último, se obtuvo que ninguno de los metales analizados presentó correlación significativa ($P < 0.05$) con ninguna de las características fisicoquímicas evaluadas, lo cual hace pensar que la cantidad determinada de dichos metales en este suelo, son independientes de estas características. Podría decirse entonces que en el caso de los metales pesados, éste lugar se encuentra apto para la realización de áreas verdes que funcionen como zonas de recreación; no obstante, se recomienda la

realización de un estudio con un mayor número de muestras para asegurar la reproducibilidad de los resultados obtenidos, así como también, analizar la presencia de otro tipo de contaminantes que pudieron haberse generado producto de la contaminación antropogénica que existió en dicho lugar.

Palabras claves: Suelo, Metales totales, metales disponibles.



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD EXPERIMENTAL DE CIENCIAS Y TECNOLOGÍA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



DETERMINATION OF METALS IN SOILS LOCATED IN THE SECTOR
"THE EREIGÜE", CARABOBO SAN JOAQUIN

Author: Rosa A. Sanz G.

Tutor: Arnaldo Armado

ABSTRACT

We determined the presence of Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Pb and Zn total and available in soil samples of the former landfill located in the community of El Ereigüe ", San Joaquín, Carabobo, in order to assess the level Heavy metal contamination of the soil and then know how this place is suitable for the implementation of green areas that serve as areas recreation for the community and Ereigüe surrounding communities. The sampling was done in the area which received the brunt of urban waste in there were selected 10 samples of both soil and the fill placed by the Ministry for Popular Environment in 2008, additionally, it took two control samples were near the landfill but not part of it. In this way, a characterization of the samples determined physical and chemical parameters such as pH, electrical conductivity, exchange capacity cation, total organic carbon, relative humidity and water retention. In general, these are soils saline with a pH ranging from neutral to slightly acidic, with a large amount of total organic carbon and a good cation exchange capacity. On the other hand, total metals extracted by digestion acid (nitric acid - hydrochloric acid - water) 2:1:1 ratio, while metals

are available extracted with a complexing extractant mixture (EDTA 0.05 M - triethanolamine calcium chloride dihydrate - Water, pH: 7), the amount of metals in both fractions were determined by spectrophotometry flame atomic absorption. The amount of metals quantified in the case of Zn and Pb was higher in soil samples in the filling, which was expected since it is in the ground where he received more than Forty years of anthropogenic pollution, while in the case of Cr and Ni filler samples had much the same compared to the soil. Moreover, the amounts of Ni, is obtained only with acid digestion, which suggests that this is only available on a non- for plants in this soil. The metals Cu, Cd and Co, were not detected by spectrometry equipment Flame Atomic Absorption, therefore, it is estimated that study on the floor of these metals are present in amounts below the detection limit of the equipment for each metal or simply are not present. As for toxicity assessment these soils under the regulation was noted that some Cr samples had values that were slightly above the values established by Royal Decree of Spain, but none of the metals was above the maximum permissible limits for Venezuelan Official Gazette No. 5245. Finally, we obtained none of the elements showed significant correlation ($P < 0.05$) with any physicochemical properties evaluated, making think that the specific quantity of these metals this soil, are independent of these characteristics. It could be said that in the case of metals heavy, this place is suitable for carrying green areas that function as recreational areas; however, recommended a study with a larger number of samples to ensure reproducibility of results and also to analyze the presence of other contaminants that may have generated product anthropogenic.

Keywords: Soil, total metals, metals available.



INTRODUCCIÓN

La composición química del suelo y los procesos de meteorización condicionan, de forma natural, la concentración de diferentes metales pesados en el mismo (Ross, 1994). La concentración natural de estos metales se modifica, incrementándose, por diversas actividades humanas, entre las que destacan la minería, la fundición, la producción energética, la actividad industrial, la producción y uso de plaguicidas, el tratamiento y depósito/vertido de residuos, etc. (Weber y Karczewska, 2004). Los metales pueden llegar a los seres humanos desde el suelo bien por ingestión directa o a través de la ingestión de plantas y/o animales, aunque también a través del aire y las aguas superficiales (Chang *et al.*, 1992; Oliver, 1997).

A partir del año 2007, el Ministerio del Poder Popular para el Ambiente (MinAmb) en Venezuela, mediante la ejecución de un programa de saneamiento, se ha dedicado a la eliminación de alrededor de 270 vertederos ilegales registrados en el país. A mediados del año 2008, se habían logrado abordar 56 de éstos botaderos de basura, entre los cuales se encuentra el vertedero ubicado en el sector de "El Ereigue", en San Joaquín, Estado Carabobo, el cual tuvo como obras la instalación de un sistema de riego, el desmalezamiento de toda el área, colocamientos de sustratos así como de una plataforma de relleno. En la actualidad, a más de dos años de dicho saneamiento, se han realizado en la zona diferentes jornadas de plantación de distintas especies. Sin embargo, este lugar estuvo funcionando como vertedero por más de 40 años, lo cual hace presumir la presencia de ciertos metales pesados en cantidades que puedan superar las concentraciones naturales de dicho suelo, así como rebasar los límites máximos permisibles según lo establecido en la Gaceta Oficial Venezolana N° 5245.



En el presente estudio se quiere determinar la presencia de metales totales y disponibles en este suelo, con el fin de evaluar si sus concentraciones se encuentran dentro de los límites máximos permisibles (LMP) por la normativa, así como analizar qué tan apto en cuanto a toxicidad se encuentra el terreno para realizar en el mismo, áreas verdes y zonas de recreación para la comunidad del Ereigüe.



CAPITULO I. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La contaminación del suelo aparece cuando una sustancia está presente en una concentración superior a sus niveles naturales, y tiene un impacto negativo en alguno o todos los constituyentes del mismo. La presencia de contaminantes en un suelo podría ocasionar numerosos efectos nocivos para el hombre, la fauna y la vegetación, en general. Estos efectos tóxicos dependerán de las características toxicológicas de cada contaminante y de la concentración del mismo. De forma general, la presencia de contaminantes en el suelo se refleja de forma directa sobre la vegetación induciendo su degradación, la reducción del número de especies presentes en ese suelo, y más frecuentemente la acumulación de contaminantes en las plantas. En el hombre, los efectos se restringen a la ingestión, inhalación y contacto dérmico, que en algunos casos ha desembocado en intoxicaciones por metales pesados y más fácilmente por compuestos orgánicos volátiles o semivolátiles. Esta contaminación puede producirse debido a diferentes factores, como por ejemplo, aplicaciones de pesticidas en la agricultura, acumulación de desechos industriales, actividad minera, filtración (lixiviación) de rellenos sanitarios o de vertederos, entre otros (Bernal *et al.*, 2007; Herrera y Vargas, 2008).

El Ereigüe está situado en la Parroquia San Joaquín del Municipio San Joaquín, entre las coordenadas geográficas 67' 48'10" de longitud oeste y 10' 17'40" de latitud norte. Está ubicado en el sector noroeste de la Parroquia, al noroeste de la ciudad de San Joaquín (Mesa, 2008). En este sector funcionaba un vertedero que por más de 40 años estuvo causando problemas ambientales a las poblaciones aledañas. En el año 2008, el Ministerio del Poder Popular para el Ambiente conjuntamente con la comunidad de El Ereigüe, realizaron la clausura



y saneamiento de esta zona. Ese proyecto tuvo como obras la instalación de un sistema de riego, el desmalezamiento de toda el área, la colocación de sustratos así como la plantación de diferentes especies. Sin embargo, debido a la prolongada exposición de este suelo a agentes contaminantes, se presume que aún pueda contener trazas de metales y que algunos de los mismos puedan superar los límites de concentración permisibles para ser considerados como tóxicos o no. Es por esta razón, que en el presente estudio se determinó la presencia de ciertos metales en este suelo, así como su concentración y se comparo con los límites establecidos por las normas de la República Bolivariana de Venezuela según la Gaceta Oficial N° 5245 y el Real Decreto de España de la comunidad Andaluza (Aguilar *et al*, 1999), además de determinar la concentración de los metales disponibles, lo cual nos proporcionó una idea de la factibilidad que posee dicho suelo para hacer de este lugar una zona de áreas verdes y recreación.

1.2 JUSTIFICACIÓN

Debido al gran riesgo que puede resultar para la salud humana y el ecosistema en general la contaminación por metales pesados, fue necesario estudiar la presencia de los mismos en el suelo de "El Ereigue", ubicado en San Joaquín, Estado Carabobo, así como determinar su concentración, analizando si éstos rebasaban los límites máximos permisibles (LMP), establecidos por la República Bolivariana de Venezuela según la Gaceta Oficial N° 5245 y el Real Decreto de España de la comunidad Andaluza para los contaminantes que se encuentren en ésta área de estudio y poder entonces conocer el grado de contaminación por metales en este suelo. Por otra parte, debido a que la determinación de las diferentes formas químicas en las que un elemento se encuentra dentro de un suelo, proporciona mayor información sobre la movilidad y por tanto su



disponibilidad para las plantas (Ure y Davidson, 1995), resultó de suma importancia determinar el contenido de metales disponibles en ésta zona, ya que en la misma, luego de su saneamiento, se han venido realizando diferentes jornadas de plantación de distintas especies. De este modo, se podrá conocer qué tan apto de se encuentra este suelo para la realización de áreas verdes y de recreación.



1.3 OBEJTIVOS

1.3.1 GENERAL

Determinar la presencia y concentración de metales totales y disponibles en el suelo de la zona impactada por desechos urbanos del antiguo vertedero de "El Ereigue", ubicado en San Joaquín, Edo. Carabobo.

1.3.2 ESPECÍFICOS

- ❖ Determinar diferentes parámetros fisicoquímicos en las muestras de suelo, tales como: pH, conductividad eléctrica (CE), capacidad de intercambio catiónico (CIC), bases intercambiables (Na, K, Ca Y Mg), contenido de humedad, textura y carbono orgánico total.
- ❖ Cuantificar la cantidad de los diferentes metales totales y disponibles presentes en las muestras de suelo, tales como: Cr, Cd, Ni, Pb, Co, Zn y Cu, empleando como método la Espectroscopia de Absorción Atómica a la llama (EAA).
- ❖ Comparar los valores de concentraciones obtenidos con los establecidos por la norma, según Gaceta Oficial N° 5245 y el Real Decreto de España de la comunidad Andaluza.
- ❖ Realizar un análisis estadístico empleando el coeficiente de correlación ordinal de Spearman (r_s), correlacionando la cantidad de cada metal obtenido con diferentes parámetros fisicoquímicos.



CAPITULO II. MARCO TEÓRICO

2.1. ANTECEDENTES

Noguera (2010). "Evaluación preliminar de metales, en muestras de suelos contaminadas por derrames de crudo en la zona de Yaracal estado Falcón"

Este trabajo de investigación tuvo como objetivo fundamental evaluar la cantidad de metales tales como Cr, Cd, Co, Fe, Mo, Zn, Ni y Cu, en suelos impactados con petróleo, provenientes de Yaracal, Edo Falcón, empleando como método Absorción Atómica (AA) y determinando su relación con la concentración del crudo presenta en las muestras de suelo. El estudio se realizó mediante la toma de muestras en cinco de los quince pozos afectados por las emanaciones naturales de crudo en el Mene de San Lorenzo, así como de muestras libres de contaminación. Se realizó una digestión ácida para la determinación de metales totales y una extracción con EDTA para metales disponibles, y la materia orgánica extraíble por solvente se cuantificó mediante una extracción Soxhlet, para obtener el porcentaje de hidrocarburos totales del petróleo (HTPs).

De este estudio se pudo concluir principalmente que el porcentaje de hidrocarburos totales del petróleo no presentó correlación significativa ($p < 0.05$) con la cantidad de metales totales y disponibles presentes en los suelos, lo que indica que la cantidad de metales totales depende de factores edáficos, básicamente de su material parental y contenido de arcilla presente, por otra parte, en las muestras impactadas con HTPs se detectaron valores de cadmio, níquel y cromo superiores a los permisibles según Gaceta Oficial venezolana N° 5245.



La diferencia fundamental de esta investigación con el trabajo que se realizó es que en el primero se analizó un suelo impactado con crudo y se buscaba estudiar la influencia del mismo con respecto a la presencia de metales pesados, comparando con muestras control (que no contenían crudo). En el caso de la investigación actual se analizó la contaminación de un suelo que fue impactado por desechos urbanos, determinando los metales totales y disponibles presentes en éste y comparando la concentración de los mismos con los límites establecidos por la norma, para conocer su nivel de toxicidad.

Martínez y Rivero (2005). "Evaluación de diferentes métodos para determinar las fracciones de metales pesados presentes en el suelo"

En este estudio se evaluaron diferentes métodos de fraccionamiento de metales en el suelo, a los fines de seleccionar el más apropiado a las condiciones de suelos de la cuenca del Lago de Valencia. Para la selección se consideraron las variantes señaladas por distintos investigadores, con base al tipo de suelo y la factibilidad técnica y económica, ello permitió escoger una metodología para determinar las siguientes fracciones: hidrosolubles, intercambiables, unidos a la materia orgánica y residual. El método empleado para la determinación de la concentración de los metales en los extractos fue el de espectrofotometría de absorción atómica. Los metales pesados evaluados fueron: cobre, zinc, níquel y cadmio. La reproducibilidad se determinó por la magnitud de la desviación de las medidas del contenido de los metales evaluados en las distintas fracciones del suelo, y la exactitud se determinó por comparación del contenido total de cada metal en el suelo con la sumatoria del contenido en las distintas fracciones evaluadas.

Pudieron concluir que no existe una metodología definida para la extracción de las diversas fracciones de metales pesados presentes en el suelo.



Para cada fracción, a la cual se pueda asociar los metales, se debe seleccionar un extractante específico. Los extractantes seleccionados para obtener las fracciones intercambiables, orgánica y residual son respectivamente: cloruro de magnesio, hipoclorito de sodio y ácido nítrico.

La principal diferencia de este trabajo con el nuestro, es que en éste utilizan como método de fraccionamiento la técnica de extracción secuencial, mientras que en la presente investigación se utilizó el método de extracción simple para la determinación de los metales disponibles, utilizando como extractante el complejante EDTA. En ambos casos se eligió como técnica para la determinación la espectrofotometría de absorción atómica (EAA).

Herrera y Vargas (2008). "Determinación del grado de contaminación por metales del suelo aledaño a la presa de Jales de la mina La Parrilla"

Dentro de los objetivos de este estudio destacan la determinación del grado de contaminación por metales y metaloides en el suelo impactado con jales de la presa de jales proveniente de la mina La Parrilla, así como la implementación de técnicas para su caracterización, distribución espacial y diagnóstico del suelo monitoreado y proponer la alternativa más viable para evitar la dispersión de dichos contaminantes.

Según los resultados obtenidos, con la técnica de EAA de llama, se puede decir que no existió contaminación por metales pesados en la zona muestreada ya que de los 421 puntos de muestreo ninguno excede los límites máximos permisibles (LMP) establecidos por la normativa para análisis de plata, plomo, cobre y hierro. De acuerdo a los resultados obtenidos de los elementos analizados y de la caracterización del área de estudio se concluyó que la principal fuente de contaminación es la dispersión de los jales de la actual presa de jales ocasionados por el viento y el arrastre debido a la alta precipitación



pluvial de la zona. Se propuso como alternativa a la solución de este problema la fito-remediación *in-situ* y la revegetación de la superficie de la presa de jales, ambas técnicas se pueden combinar para mejores resultados además de que requieren de bajos costos, fácil o nulo mantenimiento y mejoran notablemente el impacto visual.

Este estudio tiene una gran importancia para nuestra investigación ya que también se basa en el análisis de contaminación del suelo por metales pesados, sin embargo; en este caso se analizaron muestras impactadas con jales provenientes de la mina La Parrilla, y en nuestro caso, se trata de un suelo que por muchos años estuvo impactado por lixiviados de un vertedero y lo que se hizo fue estudiar la presencia de metales aún después de haber sido clausurado dicho depósito de basura; además, este estudio se realizó basado principalmente en las normas oficiales mexicanas NOM-141-SEMARNAT-2003 y NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, mientras que en nuestro caso trabajaremos bajo las normas de la República Bolivariana de Venezuela según lo establecido en la Gaceta oficial N° 5245 y en el Real decreto de España, para evaluar si las concentraciones de los metales rebasan o no, los límites máximos permisibles (LMP) por dicha normativa.



2.2. BASES TEÓRICAS

2.2.1. EL SUELO

Generalmente, se define el suelo como la capa superior de la corteza terrestre. El suelo está compuesto de partículas minerales, materia orgánica, agua, aire y organismos vivos (conforme a lo establecido por la Organización Internacional de Normalización (ISO) en ISO 11074-1 del 1 de Agosto de 1996), y es la interfaz entre la tierra (geosfera), el aire (atmósfera) y el agua (hidrosfera). De él se proveen muchos organismos vivos, ya que este constituye el soporte material para su desarrollo, además de ser una importante fuente para las transformaciones energéticas de nuestro ecosistema.

2.2.1.1. FORMACIÓN DEL SUELO

Desde el punto de vista químico el suelo es una mezcla química extraordinariamente compleja de diferentes sustancias minerales y orgánicas. En la formación de un suelo actúan cinco factores: el clima, la topografía, los organismos vivos, el material original y el tiempo. La composición química de un suelo, viene dada, en buena parte, por el tipo de material orgánico (roca), puesto que es el material base a partir del cual se genera el suelo. Estas rocas cuando afloran a la superficie, dejan de ser estables, a partir de este momento, tienen lugar procesos químicos, físicos y biológicos sobre la roca, dando lugar al fenómeno de meteorización. Debido sobre todo, a la infiltración de agua edáfica, que produce una cierta meteorización química, así como la actividad orgánica, se desarrolla una estructura secuencial en capas distintas, según la profundidad, denominada horizontes. El conjunto de los horizontes, denominados perfil, da una idea de la estructura global del suelo. (Sánchez, 2003)

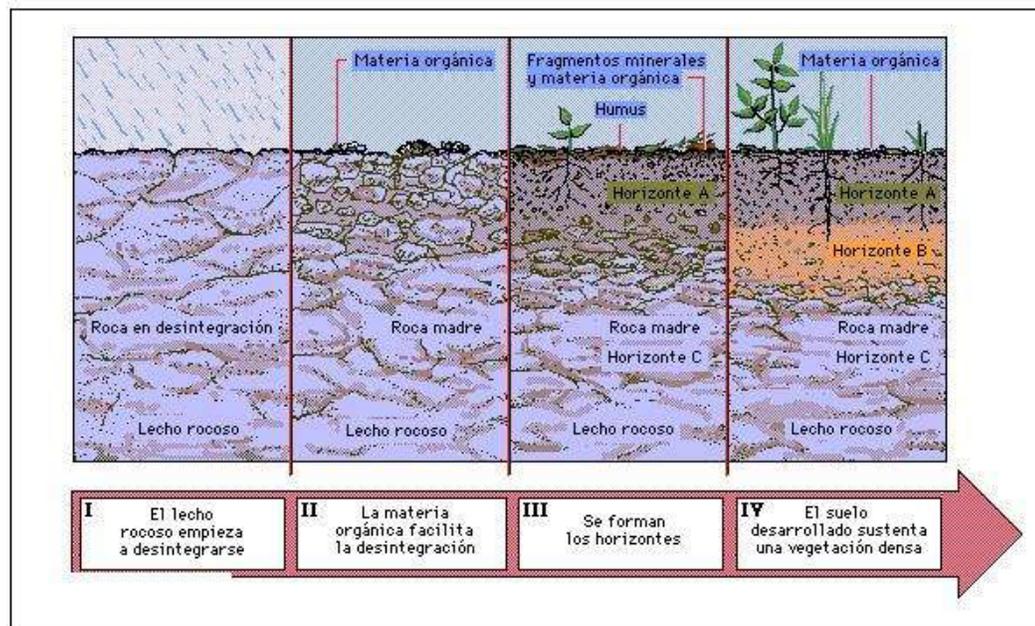


Figura 1. Formación del suelo (Sánchez, 2003)

Los distintos horizontes del suelo, los cuales pueden distinguirse visualmente, tienen diferentes propiedades físicas y químicas, dependiendo del proceso de formación del suelo. Básicamente, en un suelo pueden distinguirse tres horizontes, (Doménech, 1997). De menor a mayor profundidad son los siguientes:

- ❖ Horizonte A: Está constituido por partículas minerales y materia orgánica fresca y parcialmente descompuesta. Es una zona del suelo donde se produce mucha lixiviación, principalmente de sales de Fe, Al y Mn. Contrarrestando la acumulación de materia orgánica procedente de organismos vivos, tiene lugar una transferencia de compuestos orgánicos sencillos hacia horizontes más profundos. En este horizonte predominan los materiales silíceos.
- ❖ Horizonte B: se produce la acumulación de los compuestos de lixiviación procedentes del horizonte A. En esta región tiene lugar una lixiviación



moderada y la oxidación de materia orgánica. Este horizonte, contiene óxidos de hierro III, por lo que acostumbra a tener una cierta coloración entre amarilla y marrón. Así mismo, hay presencia predominante de silicatos laminares.

- ❖ Horizonte C: Es el más profundo y se caracteriza por la práctica inexistencia de lixiviación. En esta zona de meteorización pobre, se observa la presencia de materia poco particulado.

2.2.1.2 CONTAMINACION DEL SUELO

La corteza terrestre y por ende, los suelos poseen todos los elementos químicos naturales. Los metales proceden de los minerales existentes en las rocas, cuyas superficies expuestas a los agentes naturales de evolución sufren alteraciones físicas, químicas y biológicas, lo que significa desintegración de sus redes cristalinas, disolución de metales en ambientes hídricos, recombinación y formación de unidades cristalográficas nuevas y/o síntesis de compuestos orgánicos (González S., 1997).

Es de suma importancia poder separar las diferentes localizaciones de un metal en las distintas fases específicas del suelo, debido a que fracciones importantes del contenido total del mismo pueden estar presentes en forma biodisponibles. Sin embargo, el contenido total debe considerarse cuando se desee verificar el cumplimiento de las normativas para el control de la contaminación de metales en el suelo, debido a que las mismas están establecidas en función de estas.

Los metales pueden estar presentes en los suelos en diferentes formas químicas y asociarse a diversos componentes de los mismos, tanto de naturaleza mineral como orgánica, como se puede observar claramente en la figura 2.

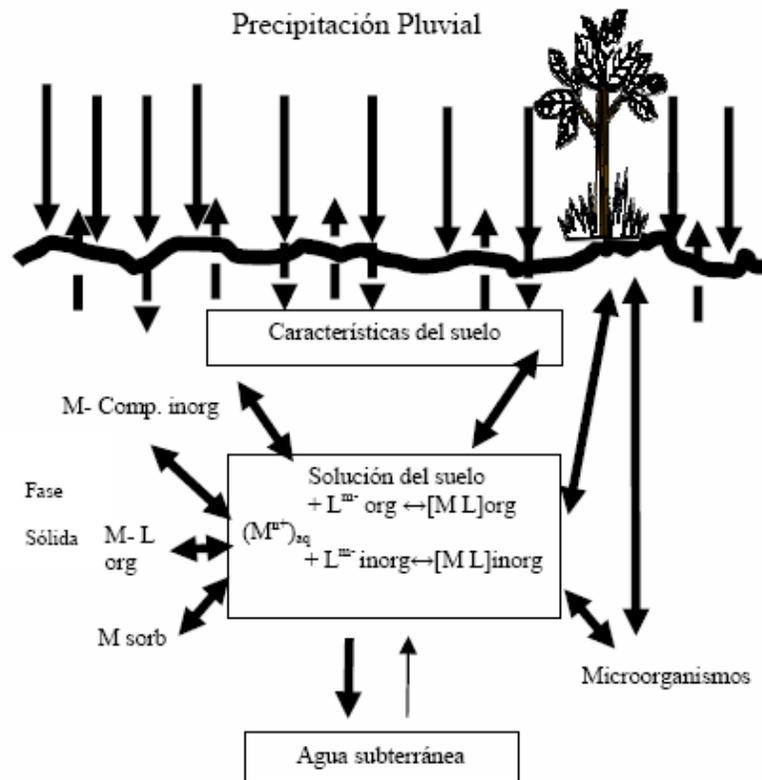


Figura 2. Comportamiento de los metales en el suelo (Martínez y Rivero, 2005)

Un agente contaminante es aquel que está presente en una concentración superior a los niveles naturales del entorno donde se desarrolla, y tiene un impacto negativo en alguno o todos los constituyentes del mismo. La razón de la atención especial que reciben los metales pesados, se debe a su enorme impacto medioambiental, ya que se trata de elementos acumulativos y no biodegradables. Algunos de ellos son esenciales a bajas concentraciones, y tóxicos cuando estas últimas superan un cierto límite, mientras que otros son tóxicos "per se". Las principales vías de entrada de los metales a las plantas son, el aire, el agua y el suelo, siendo las plantas un punto de conexión importante entre la parte abiótica y biótica del ecosistema en la transferencia de metales (Hamilton, 1995).



2.2.1.3. TOXICIDAD DE LOS METALES PESADOS

Los metales pesados son aquellos elementos químicos cuyo número atómico es mayor de 20 o que cuando están en forma elemental, presentan una densidad igual o superior a 5 g/cm^3 , sin embargo, un metal que en principio es beneficioso para una célula, en concentraciones excesivas puede llegar a ser tóxico. Por lo tanto, la toxicidad de los metales pesados depende tanto de la concentración, como de la forma química y la persistencia del mismo.

De acuerdo a la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (UESPA), una lista de contaminantes prioritarios, considerados como elementos tóxicos, puede ser la siguiente: arsénico, plata, cobre, mercurio, titanio, plomo, cobalto, selenio, níquel, cromo y cadmio.

Tanto para microorganismos como para plantas y animales, la toxicidad de los metales pesados es elevada; estos pasan del suelo a las plantas, y de ahí a los mamíferos. El problema principal es que debido a la semejanza química entre los metales pesados y muchos de los elementos esenciales, las células pueden incorporar elementos tóxicos que quedan dentro de ellas o incorporados en su membrana, pudiendo ocasionar un daño letal. En humanos, en general, crean problemas en los tejidos reproductivos y en el desarrollo (Navarro Aviñó *et al.*, 2007)

2.2.1.4. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO BIODISPONIBLE

El suelo acumula y concentra los metales pesados, debido a su capacidad de retención, sobre todo en las capas superficiales. De hecho, la acumulación de los metales pesados tiene lugar en la parte biológicamente más activa del suelo, de modo que los metales pueden ser fácilmente accesibles para los cultivos (Nriagu, 1990). Los contaminantes pueden abandonar un suelo por volatilización,



disolución, lixiviado o erosión, y pasar a los organismos cuando pueden ser asimilables (bioasimilables), lo que normalmente ocurre cuando se encuentran en forma más o menos soluble. En concreto, la posibilidad de que un elemento (contaminante o no) quede libre y pase a disolución en un suelo se llama disponibilidad. La biodisponibilidad sería el grado de libertad en que se encuentra un elemento o compuesto de una fuente potencial para ser capturado por un organismo (ingerido o adsorbido) (Newman y Jagoe, 1994).

Normalmente sólo una fracción pequeña de una sustancia potencialmente contaminante de un medio es biodisponible. Su efecto suele ser negativo, pero también puede ser indiferente para un organismo específico. La biodisponibilidad de un elemento es función de: *a)* la forma química y física en la que se encuentra en el medio; y *b)* la capacidad de los organismos para absorberlo o ingerirlo. Estos elementos pueden ser acumulados en el organismo (bioacumulación) hasta tres, cuatro o cinco órdenes de magnitud mayores que la concentración del medio donde vive (Galán y Romero, 2008). La cantidad total de metal pesado en un suelo, resulta una medida poco representativa de su toxicidad y disponibilidad. Existen diferentes formas químicas en las que estos metales se pueden encontrar, por ejemplo, en suelos no contaminados están principalmente unidos a silicatos y a minerales primarios formando especies relativamente inmóviles, mientras que en suelos con contaminación antropogénica los metales se unen a otras fases del suelo presentando mayor movilidad (Sánchez, 2003).

2.2.1.5. PROCESOS DE EXTRACCIÓN SIMPLE DE METALES EN EL SUELO

Los procedimientos de extracción simple consisten en la extracción de una muestra de suelo con un único agente extractante. Generalmente, las fracciones



biodisponibles de metales se han hecho corresponder con algunos esquemas de extracciones que utilizan diversas sustancias químicas según sea el caso que se esté tratando, entre las que destacan cuatro grandes grupos, atendiendo a la naturaleza del extractante empleado: agentes quelantes o complejantes, como el ácido etilendiamino tetracético (EDTA) o el ácido dietilentriamino pentaacético (DTPA), soluciones salinas, como el cloruro cálcico (CaCl_2), disoluciones tampón y extracciones ácidas (Rauret, 1998).

Dentro de estos grandes grupos, existen numerosos métodos para la determinación de los metales disponibles en un suelo mediante la técnica de extracción simple, la razón se debe a la complejidad de los mecanismos y de las reacciones en los que los metales pesados intervienen, como son: los equilibrios de disolución, adsorción y complejación. Por lo tanto, encontrar un extractante que defina y represente perfectamente la forma química y la movilidad de un metal en el suelo es prácticamente imposible, además, buscar un reactivo que represente la capacidad de adsorción por parte de las raíces de las plantas para varios elementos simultáneamente, resulta aún más complicado de conseguir (Sánchez, 2003). Sin embargo, a través del tiempo se han venido realizando diversos estudios en cuanto a la comparación de diferentes extractantes bajo la presencia de determinados metales encontrándose que los reactivos pertenecientes a los grupos extractantes ácidos, o agentes complejantes son los más utilizados para este tipo de extracción ya que dan lugar a compuestos bastante estables y solubles en agua con un número elevado de cationes.

2.2.1.6. PROCESOS DE EXTRACCIÓN SECUENCIAL DE METALES EN EL SUELO

En los procedimientos de extracción secuencial se aplica sobre la misma muestra de suelo y de manera sucesiva distintos agentes extractantes con propiedades



diferentes. Cuando se quiere evaluar el grado de contaminación de un suelo, no basta con conocer el contenido total del elemento contaminante, ya que el resultado no expresa en qué proporción y bajo qué condiciones este elemento puede solubilizarse y causar problemas. Es necesario utilizar técnicas y métodos que permitan obtener datos para conocer en qué fase(s) se acumulan los contaminantes y cuáles son los posibles cambios que pueden ocurrir, de acuerdo con las condiciones externas ya sean de origen natural o antrópico. Las cantidades de elementos tóxicos, respecto al resto de los componentes del suelo, son muy pequeñas (generalmente se les denomina elementos vestigio); además, la compleja composición del suelo dificulta el aislamiento de estas especies, por lo que en la práctica se han desarrollado métodos analíticos alternativos que permiten determinar las cantidades presentes en las diversas fracciones que componen la fase sólida y acuosa, y predecir su movilidad (Bautista, 1999).

La extracción de metales consiste en separar los metales mediante un solvente adecuado que los solubilice. La cantidad extraída representa la concentración en el equilibrio obtenido en el contacto de las fases involucradas. En muchos suelos algunos metales se extraen parcialmente con solventes tales como agua o soluciones de sales, mientras que otros pueden resistir la extracción con soluciones químicas agresivas como ácidos concentrados o agentes quelatantes poderosos. La extracción puede ser selectiva, o para la determinación simultánea de varios elementos. Los resultados analíticos, se afectan por las modalidades operativas tales como: relación suelo/solución, tiempo de extracción, tipo de suelo, tamaño de partículas, elemento, temperatura, iluminación, equipo de agitación, recipiente y propiedades químicas de la solución extractante (Martínez, 2005).

A través del tiempo han existido varios esquemas de fraccionamiento para la extracción secuencial de especies de los metales pesados, por ejemplo: (Gibbs, 1973; McLaren y Crawford, 1973; Tessier *et al.*, 1979; Shuman, 1985,



Gibson y Farmer, 1986, Oughton *et al.*, 1992). Sin embargo, se recomienda que el esquema de fraccionamiento sea acorde con las propiedades del suelo, es decir, que las fracciones se determinen con respecto a los análisis de las propiedades del suelo.

2.2.2. CUANTIFICACIÓN DE METALES PESADOS

Los metales en solución pueden ser determinados por la técnica de espectrofotometría de absorción atómica (EAA). Este método es sencillo, práctico y aplicable a un sin número de análisis en diferentes áreas como aguas, medio-ambientales, de diagnósticos clínicos, entre otros.

La espectroscopia de absorción atómica (EAA), tiene como fundamento la absorción de la radiación de una longitud de onda determinada. Esta radiación es absorbida selectivamente por átomos que tengan niveles energéticos cuya diferencia en energía corresponda en valor a la energía de los fotones incidentes. La cantidad de fotones absorbidos está determinada por la ley de Beer, que relaciona ésta pérdida de poder radiante con la concentración de la especie adsorbente y con el espesor de la celda o recipiente que contiene los átomos adsorbentes. Debido a que la longitud de onda del rayo de luz es característica del elemento que se quiere cuantificar y que la cantidad de energía absorbida es proporcional a la cantidad de átomos del mismo, las energías absorbida y transmitida son proporcionales a la concentración del elemento que se está cuantificando en la muestra (Skoog *et al.*, 1998). En la tabla 1 se pueden ver límites de detección y límites de determinación así como los rangos óptimos de concentración de algunos elementos para la determinación de espectrofotometría de absorción a la llama por aspiración directa



Tabla 1. Límites de detección, límites de determinación y rangos óptimos de concentración de elementos para la determinación de espectrofotometría de absorción a la llama por aspiración directa. (Zagal y Sadzawka, 2007)

Elemento	Longitud de onda nm	Gases de la llama* mg/L	Límite de detección del instrumento mg/L	Límite de determinación mg/L	Rango óptimo de concentración mg/L
Ag	328,1	A-Ac	0,01	0,06	0,1 – 4
Al	309,3	N-Ac	0,1	1	5 – 100
Au	242,8	A-Ac	0,01	0,25	0,5 – 20
Ba	553,6	N-Ac	0,03	0,4	1 – 20
Be	234,9	N-Ac	0,005	0,03	0,05 – 2
Bi	223,1	A-Ac	0,06	0,4	1 – 50
Ca	422,7	A-Ac	0,003	0,08	0,2 – 20
Cd	228,8	A-Ac	0,002	0,025	0,05 – 2
Co	240,7	A-Ac	0,03	0,2	0,5 – 10
Cr	357,9	A-Ac	0,02	0,1	0,2 – 10
Cs	852,1	A-Ac	0,02	0,3	0,5 – 15
Cu	324,7	A-Ac	0,01	0,1	0,2 – 10
Fe	248,3	A-Ac	0,02	0,12	0,3 – 10
Ir	264,0	A-Ac	0,6	8	–
K	766,5	A-Ac	0,005	0,04	0,1 – 2
Li	670,8	A-Ac	0,002	0,04	0,1 – 2
Mg	285,2	A-Ac	0,0005	0,007	0,02 – 2
Mn	279,5	A-Ac	0,01	0,05	0,1 – 10
Mo	313,3	N-Ac	0,1	0,5	1 – 20
Na	589,0	A-Ac	0,002	0,015	0,03 – 1
Ni	232,0	A-Ac	0,02	0,15	0,3 – 10
Os	290,9	N-Ac	0,08	1	–
Pb	283,3	A-Ac	0,05	0,5	1 – 20
Pt	265,9	A-Ac	0,1	2	5 – 75
Rh	343,5	A-Ac	0,5	0,3	–
Ru	349,9	A-Ac	0,07	0,5	–
Sb	217,6	A-Ac	0,07	0,5	–
Si	251,6	N-Ac	0,3	2	5 – 150
Sn	224,6	A-Ac	0,8	4	10 – 200
Sr	460,7	A-Ac	0,03	0,15	0,3 – 5
Ti	365,3	N-Ac	0,3	2	5 – 100
V	318,4	N-Ac	0,2	1,5	2 – 100
Zn	213,9	A-Ac	0,005	0,02	0,05 – 2

* A-Ac = aire – acetileno. N-Ac = óxido nitroso - acetileno



2.2.3. COEFICIENTE DE CORRELACIÓN DE SPEARMAN (r_s)

El coeficiente de correlación de Spearman es llamado *no paramétrico*, ya que no asume que los datos pertenecen a una muestra representativa de una comunidad cuya distribución puede ser descrita por ciertos parámetros, como la media y la desviación estándar en el caso de una distribución normal. Por lo tanto, puede ser aplicado a variables semicuantitativas, cuyos diversos estados son de hecho rangos de orden creciente. Puesto que las variables cuantitativas también están ordenadas, se pueden utilizar las correlaciones no paramétricas para medir la dependencia de las cuantitativas, así como las variables semicuantitativas, tanto como las variables estén ordenadas. El manejo de los coeficientes de correlación no paramétricos, sin embargo, provee mayor información. La r de Spearman (r_s) tiene cerca del 91% de la eficiencia de la r de Pearson cuando se trabaja con las variables cuantitativas, para lo cual las distribuciones son normales bivariadas (Rodríguez *et al.*, 2001). En el caso de las variables cuantitativas relativas de forma no lineal, las correlaciones no paramétricas son siempre más eficientes que las correlaciones paramétricas. En cualquier caso las variables ordenadas deben estar monótonamente relacionadas (Legendre y Legendre, 1983). El coeficiente de correlación de Spearman es simplemente el coeficiente de correlación lineal de Pearson, donde los valores originales son reemplazados por sus rangos. Por lo tanto, la significancia de una correlación de Spearman puede probarse de la misma forma que una r de Pearson, esto es, transformando los valores de la correlación a una t con $(p - 2)$ grados de libertad (Legendre y Legendre, 1983).



Tabla 2. Coeficientes de correlación ordinal de Spearman. Valores críticos de ρ a $P = 0.05$. (Miller y Miller, 2002)

<i>n</i>	<i>Contraste de una cola</i>	<i>Contraste de dos colas</i>
5	0.900	1.000
6	0.829	0.886
7	0.714	0.786
8	0.643	0.738
9	0.600	0.700
10	0.564	0.649
11	0.536	0.618
12	0.504	0.587
13	0.483	0.560
14	0.464	0.538
15	0.446	0.521
16	0.429	0.503
17	0.414	0.488
18	0.401	0.472
19	0.391	0.460
20	0.380	0.447



CAPITULO III. MARCO METODOLÓGICO

3.1. MUESTREO Y PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

En este trabajo de investigación, el tipo de muestreo que se empleó fue el muestreo aleatorio simple, el cual es un procedimiento de selección basado en la libre actuación del azar. Es el procedimiento de muestreo más elemental porque el proceso de selección de muestras es intuitivo (Vivanco, 2005).

Como se dijo con anterioridad, cuando el Ministerio del Poder Popular para el Ambiente realizó el saneamiento de este vertedero, colocaron una plataforma de relleno en este lugar. Al realizar el muestreo, para cada punto seleccionado, se creyó conveniente tomar muestras tanto del suelo colocado como relleno, como del suelo que quedo debajo (suelo original), presumiendo que las condiciones de ambos eran distintas y tomando en cuenta que fue en el suelo original donde se recibió el impacto directo de contaminación por los desechos urbanos del antiguo vertedero.

De este modo, se seleccionaron 10 puntos de muestreo de manera aleatoria en el lugar, elegidas a juicio del experto. Las muestras fueron rotuladas como MxR y MxS (donde x son los números de cada punto de toma de muestra del 1 al 10) para las muestras de relleno y suelo respectivamente. Cabe destacar, que debido al relieve de la zona, las muestras M5 y M10, no contenían relleno, entonces, en estos dos casos, solo se tomó muestras de suelo. Así mismo, se tomaron dos muestras de la misma zona pero que no eran parte del vertedero, por lo que se presume que no debían poseer contaminación, éstas fueron denominadas muestras control y se les rotuló con C1 y C2.

El resultado del muestreo fueron 20 muestras tomadas de aproximadamente 20cm de profundidad para el suelo original, mientras que la



profundidad en las muestras de relleno dependió de la altura que poseía el mismo en cada punto seleccionado, la cual, en general, estuvo entre 0-20 y 0-30cm). Las coordenadas de las mismas se muestran en la tabla 3. Cabe destacar que las muestras rotuladas como M5 y M10 no poseían relleno debido al relieve de la zona que ocasionó que el mismo se fuera en declive hacia una laguna aledaña a la zona de muestreo.

Tabla 3. Coordenadas de los puntos seleccionados para la realización del muestreo en el antiguo vertedero del Ereigue, San Joaquín, Estado Carabobo.

Muestra	Coordenadas	
	Norte	Oeste
M1(R y S)	10° 09' 50"	64° 52' 10"
M2(R y S)	10° 10' 07"	67° 52' 47"
M3(R y S)	10° 09' 55"	67° 52' 47"
M4(R y S)	10° 09' 44"	62° 52' 47"
M5	10° 16' 58"	67° 48' 27"
M6(R y S)	10° 16' 55"	67° 48' 27"
M7(R y S)	10° 16' 54"	64° 48' 34"
M8(R y S)	10° 17' 0"	64° 48' 32"
M9(R y S)	10° 16' 54"	64° 48' 32"
M10	10° 17' 3"	64° 48' 7'
C1	10° 16' 57"	64° 48' 30"
C2	10° 17' 50"	64° 45' 20"

R y S son relleno y suelo respectivamente



Figura 3. Vista del perfil relleno-suelo en uno de los puntos del muestreo

Seguidamente, las muestras se secaron al aire por 72 horas. Luego se realizó una molienda y se pasaron por un tamiz de 2 mm. Por último se almacenaron en recipientes de vidrio con tapa a temperatura ambiente (Faithfull, 2005).

3.2 CARACTERIZACIÓN DEL SUELO

Se determinaron los parámetros físicos y químicos (pH, conductividad eléctrica, contenido de humedad, carbono orgánico total y capacidad de intercambio catiónico) en las muestras de suelo según las metodologías mostradas en la tabla 4.

Tabla 4. Métodos de análisis usados en el Laboratorio para el estudio físico-químico de los suelos y materiales orgánicos.

Parámetro	Método	Técnica	Referencia
pH	1:1 agua 1:1 KCl	Potenciométrica	(Olarate, 1979).



Conductividad	1 : 2,5 agua	Conductimetría	(Jackson, 1970)
Carbono orgánico	Walkley-Black modificado	Espectrofotometría 600 nm	(Walkley y Black, 1934)
CIC-suelo	NH ₄ OAC 1N a pH 7	Extracción y alcalimetría	(Schollenberger y Simón, 1945)
K y Na	NH ₄ OAC 1N a pH 7	Emisión atómica	(Olarate, 1979).
Ca y Mg	NH ₄ OAC 1N a pH 7	Complejometría	
Humedad Relativa (%)	10g de muestra T = 105 °C en	Gravimetría	(Jackson, 1970).
Textura		Al Tacto	Citada por (Jaramillo, 2002)

3.3. EXTRACCIÓN DE METALES EN SUELOS

Para la evaluación de la cantidad de metales tanto totales como disponibles presentes en las muestras de suelos, se empleó la metodología referenciada en el manual práctico de métodos de análisis químico agrícola Faithfull (2005), utilizando una extracción ácida para los totales y una extracción con un agente complejante como el EDTA para los disponibles.

❖ EXTRACCIÓN DE METALES TOTALES

Se pesó 1,2 g de cada muestra de suelo secado al aire (por duplicado), luego se colocó la muestra en un tubo de vidrio de borosilicato. Se les añadió 15 mL del ácido para la digestión (HNO₃ - HCl - Agua) en relación 2:1:1, se agitó cuidadosamente para impregnar la muestra y se dejó reposar toda una noche.



Se colocaron los tubos en un bloque digestor (ver figura 5) y se elevó la temperatura a 50 °C, manteniéndola constante durante 30 minutos. Posteriormente se aumentó la temperatura hasta 120°C y se dejó en digestión durante 3 horas. Se dejó enfriar la solución, y se completó un volumen hasta aproximadamente 60 mL con el reactivo de ácido nítrico al 8,75 % - KCl al 2%. Se filtró a través de un papel tipo Whatman 41, se desecharon los primeros mililitros, y se conservó lo demás para su análisis.



Figura 4. Bloque digestor marca Velp Scientifica DK6 con rampa de calentamiento.

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

❖ EXTRACCIÓN DE METALES DISPONIBLES

Se pesaron 20 g de cada muestra de suelo (por duplicado) tamizada y secada al aire, en un envase aproximadamente de 150 mL con tapa. Se le añadió 40 mL de la mezcla extractante (EDTA 0,05 M -, trietanolamina, en cloruro de calcio dihidratado - agua a pH: 7) y se colocó en un agitador orbital (ver figura 6) por



un lapso de 2 horas. Luego, se filtró empleando papel de filtro tipo Whatman 41 y se descartaron los primeros mililitros. Se conservó lo demás para su análisis.

3.4. DETERMINACIÓN DE METALES POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA LA LLAMA (EAA)

Para la evaluación de los metales se empleó el método de estándar externo (curva de calibración), para ello se prepararon soluciones madres de un litro (1000 mL) de cada elemento. En la tabla 5 se muestran las concentraciones utilizadas para la preparación de dichas soluciones.

Tabla 5. Concentraciones de soluciones madres para la preparación de las soluciones patrones.

Sales empleadas	Concentración de solución madre(ppm)
Pb(NO ₃)	80.00 ± 0,01
CdSO ₄ .8/3H ₂ O	50,00 ± 0,01
CrCl ₃ .6H ₂ O	100.00 ± 0,01
CuSO ₄ .5H ₂ O	51.54 ± 0,02
Co(NO ₃)2.6H ₂ O	100.0 ± 0,01
ZnCl ₂	14.06 ± 0,06
NiSO ₄ .6H ₂ O	41.58 ± 0,05

Seguidamente se llevó a cabo la preparación de los patrones partiendo de las soluciones madre de cada metal para las diferentes extracciones realizadas. Los patrones empleados para la determinación de metales totales se diluyeron con el reactivo de ácido nítrico al 8,75 % - KCl al 2% hasta completar el volumen deseado, los patrones que se utilizaron para la determinación de metales disponibles se diluyeron con la mezcla extractante EDTA 0,05M -TEA-CaCl₂.2H₂O- Agua- a pH 7, dichos patrones para ambos casos se encontraban en los intervalos de concentraciones mostrados en la en la tabla 6.



Tabla 6. Rango de concentración, sales empleadas y longitud de onda necesaria para la determinación de metales por espectrometría de absorción atómica a la llama. Basado en Zagal y Sadzawka, (2007).

Elemento	Sales empleadas	Longitud de onda (nm)	Intervalo de concentración (ppm)	Límite de Detección (mg/L)
Cd	Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	228,8	0,05 - 2	0.002
Co	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	240,7	0,5 - 10	0.03
Cr	CrCl ₃ .6H ₂ O	357,9	0,2 - 10	0.02
Cu	CuSO ₄ .5H ₂ O	324,7	0,2 - 10	0.01
Pb	Pb(NO ₃) ₂	283.3	0.2 - 20	0.05
Ni	NiSO ₄ .6H ₂ O	232,0	0,3 - 10	0.02
Zn	ZnCl ₂	213,9	0,05 - 2	0.005

La cuantificación de metales tanto en patrones como en muestras se realizó por la técnica de absorción atómica, el instrumento empleado fue el Espectrómetro de Absorción Atómica a la llama GBC AVANTA 932 AA (ver figura 5) empleando como fuente de radiación una lámpara de cátodo hueco para cada metal en particular, cabe destacar que se utilizó para dicha determinación el dispositivo de llama aire-acetileno.

Las muestras que presentaron una alta concentración, se diluyeron de la misma manera que los patrones; de tal manera que quedarán en el intervalo de concentraciones de la curva de calibración.



Figura 5. Espectrómetro de absorción atómica a la llama. (Fuente: Laboratorio de Análisis Instrumental, FACYT -UC, 2010)

3.5. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS DATOS

Se determinó el promedio de cada variable y su desviación estándar. Debido a que los valores obtenidos de metales totales y disponibles provienen de un número de muestras pequeñas, se determinó el límite de confianza para cada uno de ellos. Según Miller y Miller (2002), el límite de confianza se refiere a los extremos del intervalo dentro del cual se puede suponer de manera razonable que se encuentra el valor verdadero. Para los valores obtenidos se calculó empleando la ecuación 3:

$$\bar{x} \pm t_{n-1} S / \sqrt{n}$$

Ec. 1 (Miller y Miller, 2002)



Donde:

x = media de cada metal (total o disponible)

t_{n-1} = valor de t tabulado para un intervalo de confianza de 95 % a (n-1) grados de libertad para un contraste de dos colas.

s = desviación estándar calculada.

n = número de muestras.

Conjuntamente, se estimó la correlación lineal entre las variables utilizando el coeficiente de correlación ordinal de Spearman (rs) el cual asume como hipótesis nula probar la no correlación de las variables. Primero se debieron obtener los rangos para cada una de las variables, para ello se le asignó a una variable un rango, empezando a dar valores desde 1 (valor más pequeño), hasta llegar al rango n que le corresponde a la observación con el valor más alto. Luego se repitió el procedimiento para la otra variable (Marques, 2001). Posteriormente, se calcularon las diferencias (d) entre las dos ordenaciones y se aplicó la ecuación:

$$r_s = 1 - \frac{6 \sum_{i=1}^n d_i^2}{n^3 - n}$$

Ec. 2 (Marques, 2001)

Donde (d) es la diferencia entre los rangos por cada pareja, rs es el valor experimental de Spearman, este, se comparó con el coeficiente ordinal tabulado a un contraste de dos colas, con un 95 % de confianza, teniendo en cuenta el número de muestras para cada análisis (n).

Entonces: si $|r_s| > r_{tab}$. Se rechaza la hipótesis nula.

Todos los análisis se realizaron utilizando Microsoft Office Excel 2007.



CAPITULO VI. ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1. CARACTERÍSTICAS FISICOQUÍMICAS

El análisis de las diferentes muestras tomadas en el antiguo vertedero de El Ereigüe, municipio San Joaquín, estado Carabobo; indica que en general, son suelos no salinos cuyo pH va de neutro a ligeramente ácido, con poca cantidad de carbono orgánico total y una buena capacidad de intercambio catiónico. En la tabla 7 se presentan las características y propiedades fisicoquímicas obtenidas para cada una de las 20 muestras analizadas.

Tabla 7. Propiedades fisicoquímicas medidas a diferentes muestras de suelo tomadas en El Ereigüe, San Joaquín, Estado Carabobo

Muestras	pH 1:1 S/A	CE μ S 1:2 S/A	% Humedad	% Capacidad de campo	CIC (cmol/kg)	COT (mg C/mg)
M1 R	6,4 \pm 0,1	930 \pm 38	1,83 \pm 0,01	32,00 \pm 0,90	17 \pm 2	0,150 \pm 0,030
M1 S	6,5 \pm 0,1	848 \pm 16	4,59 \pm 0,03	31,00 \pm 3,00	18 \pm 3	0,540 \pm 0,080
M2 R	7,2 \pm 0,2	540 \pm 42	2,09 \pm 0,04	18,60 \pm 0,02	18 \pm 1	0,016 \pm 0,002
M2 S	6,9 \pm 0,3	749 \pm 136	7,75 \pm 0,09	41,61 \pm 0,08	26 \pm 1	0,050 \pm 0,010
M3 R	6,4 \pm 0,1	350 \pm 10	3,48 \pm 0,09	41,09 \pm 1,96	22 \pm 5	0,182 \pm 0,008
M3 S	6,8 \pm 0,2	650 \pm 35	6,95 \pm 0,05	53,36 \pm 7,39	22 \pm 6	0,991 \pm 0,074
M4 R	7,1 \pm 0,2	225 \pm 6	1,95 \pm 0,02	39,44 \pm 0,09	25 \pm 1	0,221 \pm 0,021
M4 S	7,3 \pm 0,1	193 \pm 5	3,74 \pm 0,03	38,38 \pm 0,68	18 \pm 1	0,901 \pm 0,009
M5	6,7 \pm 0,1	168 \pm 1	10,69 \pm 0,03	27,98 \pm 3,28	20 \pm 7	0,496 \pm 0,309
M6 R	6,7 \pm 0,1	138 \pm 2	2,37 \pm 0,05	26,17 \pm 0,99	21 \pm 1	0,010 \pm 0,000
M6 S	7,2 \pm 0,1	108 \pm 2	3,99 \pm 0,04	28,95 \pm 3,22	19 \pm 2	0,007 \pm 0,002
M7 R	7,6 \pm 0,2	138 \pm 4	1,43 \pm 0,05	36,50 \pm 1,34	41 \pm 1	0,023 \pm 0,002



M7 S	7,4±0,1	172±6	2,51±0,04	28,70±0,32	49±2	0,014±0,002
M8 R	7,2±0,1	95±3	0,89±0,05	27,08±0,43	19±1	0,009±0,000
M8 S	7,5±0,2	199±4	7,06±0,09	28,40±1,28	18±5	0,072±0,006
M9 R	7,7±0,4	189±4	6,45±0,68	69,00±4,00	39±1	0,005±0,001
M9 S	7,9±0,1	108±2	8,23±1,16	74,00±3,00	38±1	0,010±0,002
M10	7,0±0,1	69±10	9,21±0,08	26,62±1,44	20±6	0,396±0,013
C1	7,3±0,1	157±24	5,24±0,31	64,49±0,94	27±6	2,291±0,943
C2	7,0±0,2	166±3	6,15±0,09	29,59±0,87	30±6	0,581±0,047

4.1.1. pH

En las diferentes muestras analizadas, el pH se observó bastante constante, manteniéndose entre 6.2 y 7.5 aproximadamente, como se puede observar en la figura 6. En general, se considera que el pH normal de los suelos está entre 6 y 7, los suelos con $\text{pH} < 4.5$ se consideran muy ácidos y con $\text{pH} > 8.5$ son alcalinos. Esto se puede afirmar, según lo establecido en el USDA (Departamento de Agricultura de los EEUU, 1971), donde se muestran los principales efectos esperados para los distintos intervalos de pH.

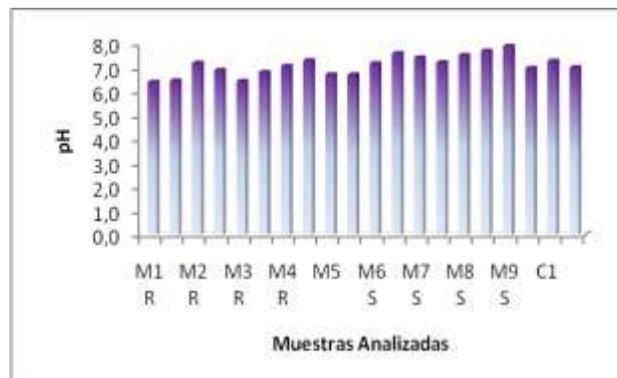


Figura 6. Valores de pH para cada una de las muestras analizadas



4.1.2. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

La medida de la conductividad de los extractos acuosos de las muestras analizadas, permitieron establecer una estimación de la cantidad de sales que contienen las mismas, ya que la conductividad eléctrica es la magnitud que se utiliza para caracterizar el grado de salinidad de un suelo, debido a que está directamente relacionada con la concentración de iones en disolución (Dómenech, 1997). Los resultados obtenidos se muestran en tabla 7 y la distribución de los mismos en la figura 7, en donde se puede observar cómo en la gran mayoría de los suelos, las conductividades se mantuvieron relativamente constantes dando como resultado la presencia de suelos no salinos según lo establece Sánchez, (2003) (Ver tabla 8).

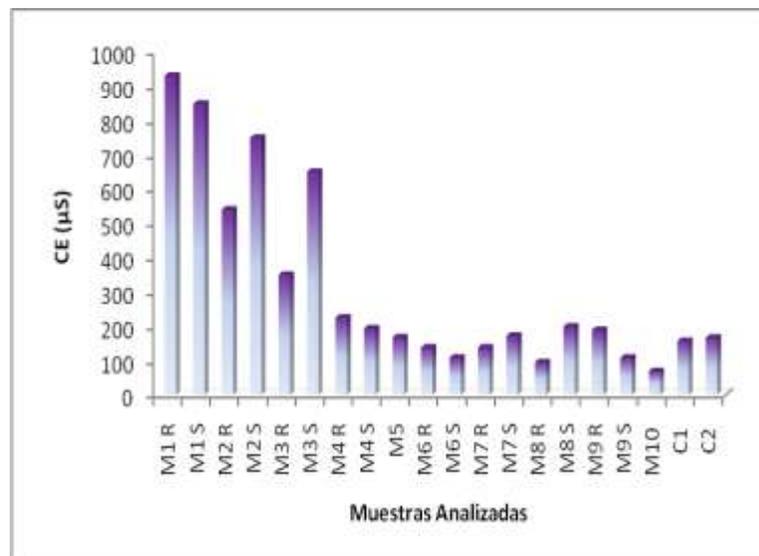


Figura 7. Valores de la conductividad eléctrica para cada una de las muestras analizadas.



Tabla 8. Clasificación de los suelos según su conductividad eléctrica.

(Sánchez, 2003)

DENOMINACIÓN	CE μs
No salinos	<350
Ligeramente salinos	350-650
Salinos	650-1150
Muy salinos	>1150

4.1.3. HUMEDAD RELATIVA

En las muestras analizadas se observó un mayor porcentaje de humedad en las muestras de suelo que en las de relleno. Esto era de esperarse, ya que por el proceso de lavado y por efecto de la gravedad, el agua que posee el relleno pasa al suelo, esto tomando en cuenta que el muestreo fue realizado en época de sequía y que en el lugar no existe actualmente ningún sistema de riego; así mismo, en el relleno ocurren mayor pérdida de agua por el proceso de evaporación, dado a que el mismo se encuentra en la superficie. En la figura 8 se representa gráficamente esta distribución.

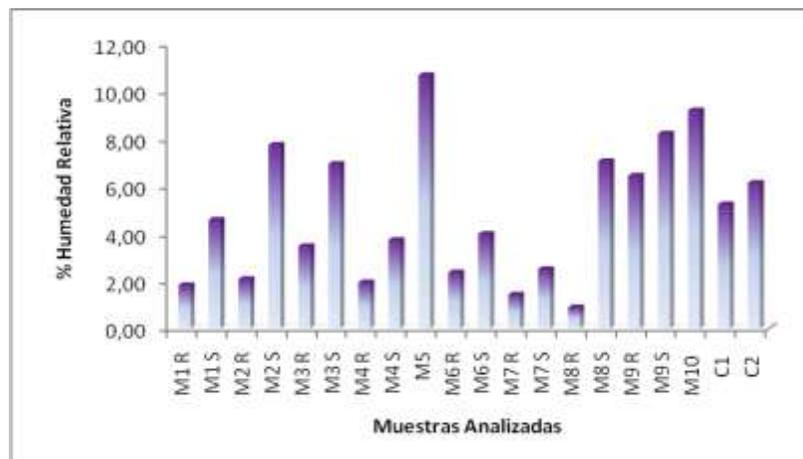


Figura 8. Valores de la humedad relativa para cada una de las muestras analizadas.



4.1.4. CAPACIDAD DE CAMPO

La capacidad de campo es un dato muy importante porque nos da una idea del grado de absorción que tiene el suelo, sus reservas de agua ante una previsible sequía o el momento en que empezará a escurrir. En general, la capacidad de campo de las muestras tomadas se mantuvo constante en un intervalo determinado de porcentajes, siendo, en la mayoría de los casos, la del suelo mayor que la del relleno, como se puede observar en la figura 9, este fenómeno corresponde al hecho de que las muestras de suelo contenían mayor porcentaje de humedad relativa, es notorio como el relleno sufre mayor pérdida de agua al poseer menor capacidad de retención de la misma.

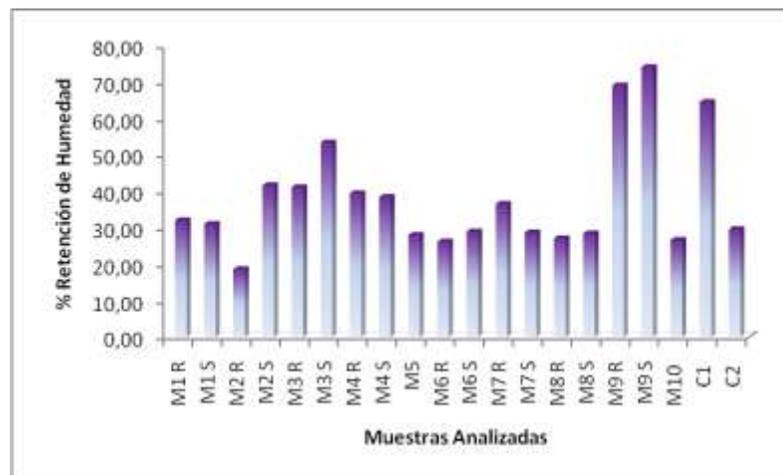


Figura 9. Valores de la capacidad de campo para cada una de las muestras analizadas.

4.1.5. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO

Es importante destacar que la cantidad de iones que pueden ser adsorbidos de forma intercambiable en un suelo se denomina capacidad de intercambio cationico, así un suelo con una capacidad de intercambio cationico (CIC) alta;



posee más sitios de intercambio en la fracción coloidal del suelo. En este caso, a pesar de que la muestra 7 presentó un valor máximo por encima del resto de las muestras, en la mayoría de las mismas se observó un comportamiento constante (como muestra la Figura 10), presentando en general, valores de CIC altos (>20 cmolc(+)/kg) y siendo mayoritariamente adecuado para los suelos según los criterios de diversos autores (Sánchez *et al.* 1984; Maraños *et al.*, 1994).

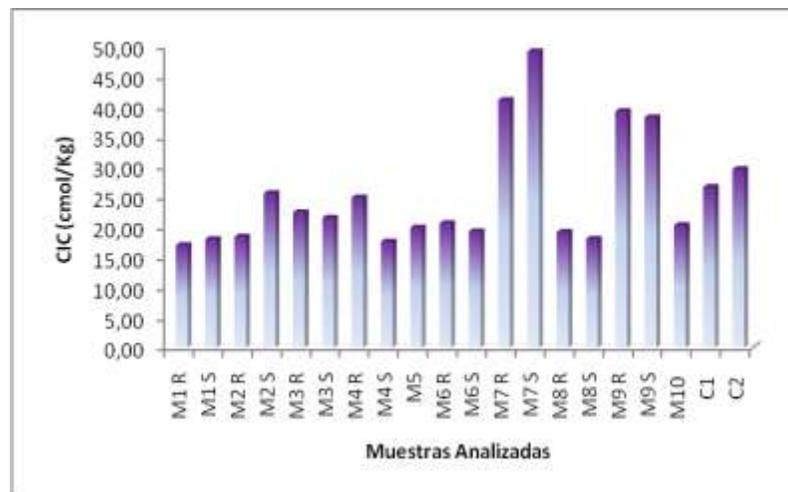


Figura 10. Valores de la capacidad de intercambio cationico para cada una de las muestras analizadas

4.1.6. CARBONO ORGÁNICO TOTAL

La cantidad y naturaleza del contenido de carbono orgánico del suelo juegan un papel importante en la calidad del mismo (Rattan, 2003). Aunque el carbono orgánico no es un nutriente de la planta, bajas concentraciones (0.5 – 1% por peso) pueden tener serios efectos sobre la productividad del suelo (Stevenson, 1982). En la figura 11 se puede observar cómo la mayoría de las muestras se mantienen en este rango de concentraciones. También se puede notar como en general, las muestras de relleno poseen un contenido de COT menor que las



muestras de suelo, lo cual tiene mucho sentido ya que la deposición de los desechos del antiguo vertedero se realizó fue en el suelo, sabiendo que los desechos urbanos están constituidos por una gran cantidad de materia orgánica como por ejemplo desperdicios de comida, papel (celulosa), etc; mientras que el relleno, fue una plataforma colocada hace solo dos años. Sin embargo, en las muestras 6 y 7 se pudo observar que la cantidad de COT fue mayor en el relleno que en el suelo, lo que puede indicar un caso de contaminación puntual. Es importante destacar que en el momento de realizar el muestreo, se encontraban en la zona algunas especies de ganado, y tomando en cuenta que las muestras que sufrieron esa irregularidad se encontraban relativamente cerca, podría suponerse que esto se debió a que justo en esa zona existían deposiciones de los desechos producidos por dichos animales, afectando así la cantidades de carbono orgánico a la hora de realizar la medición.

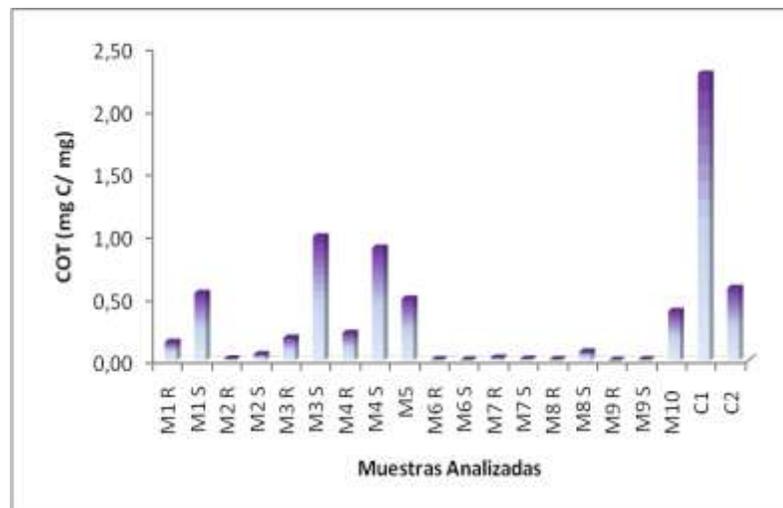


Figura 11. Valores del Carbono Orgánico Total para cada una de las muestras analizadas.



4.2. DETERMINACIÓN DE METALES EN LAS MUESTRAS DE SUELOS

Se determinaron los metales: Cd, Cr, Co, Cu, Ni y Zn, tanto totales como disponibles, por espectroscopia de absorción atómica a la llama en las muestras tomadas en el antiguo vertedero de El Ereigüe, San Joaquín, Estado Carabobo, así como a las dos muestras control. Los metales Cd, Co, y Cu no fueron detectados por el equipo ni en la fracción total ni en la disponible; mientras que el Ni, se detectó solo en la fracción total, esto da un indicio de que las cantidades de Ni, solo están de forma no disponible para las plantas.

4.2.1. METALES TOTALES

En la tabla 9 se señalan los valores obtenidos de la cantidad de metales totales con un límite de confianza del 95 %, algunos de estos valores mostraron ser no reproducibles por ello no se reportan, es posible que ciertas impurezas alterarán drásticamente el valor conseguido.

Tabla 9. Contenido total de metales medidos a muestras tomadas en el Ereigüe, San Joaquín, Estado Carabobo.

Muestras	mg Cr/Kg ± LC	mg Ni/Kg ± LC	mg Pb/Kg ± LC	mg Zn/Kg ± LC
M1 R	ND	ND	3,49±0,00	20,22±0,11
M1 S	17,66±0,00	3,82±0,51	17,52±0,77	26,13±0,88
M2 R	95,52±17,23	ND	8,04±0,00	18,41±0,40
M2 S				
M3 R	ND	ND	4,12±0,39	11,00±3,01
M3 S	73,93±24,44	16,77±6,87	31,81±0,03	28,59±1,60
M4 R	ND	ND	2,94±0,39	6,20±0,26
M4 S	35,42±0,01	9,95±0,50	18,16±0,38	28,32±0,10
M5		14,30±7,48	3,46±0,76	11,39±2,34
M6 R	157,43±81,12	45,36±24,04	9,26±0,77	16,77±0,15



M6 S			9,29±0,00	24,73±1,69
M7 R	175,07±92,79	46,16±20,55	15,64±0,38	3,09±0,00
M7 S	ND	ND	21,96±1,54	16,21±0,00
M8 R			4,05±0,38	7,80±0,05
M8 S	ND	ND	28,89±3,05	20,76±2,29
M9 R	ND	ND	6,13±0,00	10,97±0,44
M9 S	45,63±6,06	ND	15,09±0,40	29,67±2,79
M10			3,52±1,55	7,91±0,67
C1	ND	ND	15,22±0,78	21,50±0,26
C2	ND	ND	4,65±0,00	5,97±0,36

 Valores NO reproducibles

ND: NO detectable por el equipo

Como puede observarse, cantidades considerables de Cr y Ni están presentes en algunas muestras, siendo la mayoría de ellas, muestras de relleno. En el caso de Pb y Zn, se observó que todas las muestras contenían dichos metales, sin embargo, existe una notoria diferencia entre la cantidad de éstos en las muestras de suelo y de relleno, siendo en este caso, las muestras de suelo las que contienen mayor cantidad de los mismos. Por otra parte, los valores de Cd, Cu y Co, fueron no detectables por el equipo de espectroscopia de absorción atómica a la llama, por ende, se puede decir que se encuentran en cantidades inferiores al límite de detección del equipo (Cd < 0.002, Co < 0.03, Cu < 0.01). De este modo, el análisis de esta sección se basará en los cuatro metales restantes.

4.2.1.1. CROMO

El cromo es uno de los oligoelementos o micronutrientes que posee el suelo y que son necesarios para los organismos pero pueden ser considerados tóxicos después de pasar cierto umbral (Navarro *et al*, 2007). En la figura 12, se muestra la distribución del Cr en las muestras que presentaron dicho metal, observándose la mayor cantidad del mismo en las muestras de relleno, en comparación con las muestras de suelo original. Esto podría atribuirse a la



textura del relleno colocado, siendo éste, franco arcilloso limoso, mientras que el suelo original, posee una textura franco arenosa. De este modo, el cromo puede quedar adsorbido en la superficie de las arcillas o quedar retenido en las posiciones de cambio, por el contrario, en suelos arenosos, el cromo puede pasar a niveles subterráneos llegando a contaminar los niveles freáticos. Este metal normalmente puede variar en el suelo entre 1 - 1500 mg/Kg (Galán y Romero, 2008).

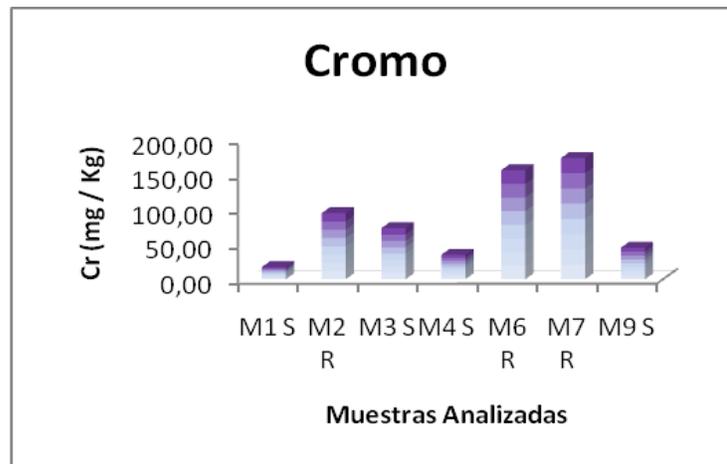


Figura 12. Contenido total de Cromo medido a muestras tomadas en el Ereigüe, San Joaquín, Estado Carabobo.

Al comparar dicho metal con la Gaceta Oficial N° 5245 de la República Bolivariana de Venezuela (< 300 mg/Kg) y con el Real Decreto de España de la comunidad de Andalucía (< 100 mg/Kg), se observó que los valores observados de Cr (< 175 mg/Kg), por lo tanto, se encuentran dentro de los límites máximos permisibles por la Gaceta Oficial Venezolana pero por encima de lo establecido en el Real Decreto de España de la comunidad de Andalucía en sus niveles de referencia; sin embargo, en este mismo decreto, se establecen los niveles de intervención para parques nacionales y zonas forestales, en este caso, este valor debe ser (> 500 mg/Kg), y observamos que los valores obtenidos se encuentra



muy por debajo de lo establecido por este decreto para este fin específico de uso de un suelo potencialmente contaminado, destacando que la finalidad de este trabajo es la posible realización de áreas verdes y zonas de recreación, tras el posterior análisis de toxicidad de metales pesados.

4.2.1. 2. NÍQUEL

El Ni es esencial para las plantas a bajas concentraciones, aunque no se conoce exactamente la función que cumple (Mendoza, 2006). En este estudio, sólo se observó la presencia del mismo en algunas de las muestras analizadas, encontrándose que la mayoría de ellas eran muestras del suelo original. Sin embargo, en las dos muestras de relleno en las que se pudo detectar la presencia de este metal se obtuvo una mayor cantidad del mismo en comparación con el resto. En la figura 13, se muestra claramente esta distribución para las muestras en que se detectó el metal en cuestión.

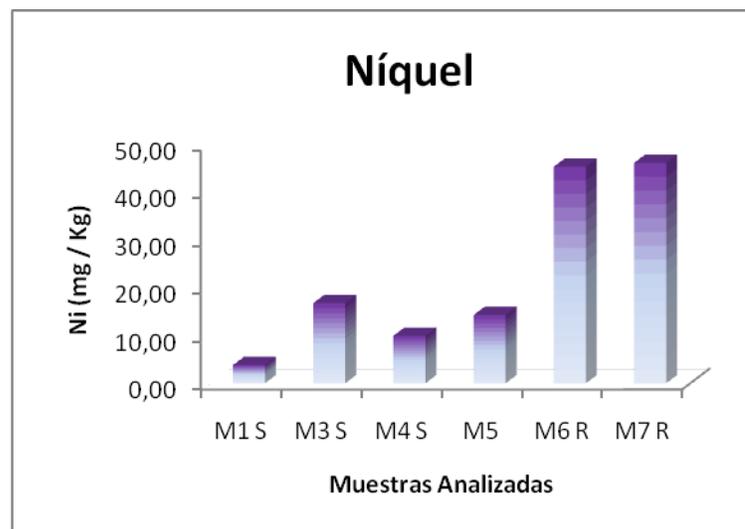


Figura 13. Contenido total de Níquel medido a muestras tomadas en el Ereigüe, San Joaquín, Estado Carabobo.



Según Bowie y Thornton 1985, una concentración normal de níquel en el suelo va de 2 – 100 ppm (ver tabla 10).

Tabla 10. Concentraciones geoquímicas normales y anormales de algunos elementos traza en suelos (Bowie y Thornton, 1985)

Elemento	Concentraciones normales (ppm)	Concentraciones anómalas (ppm)
Cd	1--2	Hasta 30
Cu	2--60	Hasta 2000
Mo	1--5	10--100
Ni	2--100	Hasta 8000
Pb	10--150	10000 o más
Zn	25--200	10000 o más

Al comparar los valores de este metal (< 46 mg/Kg) con el Real Decreto de España de la comunidad de Andalucía en sus niveles de referencia, observamos que las muestras se encuentran por debajo de los valores establecidos (< 50 mg/Kg), y muy por debajo de los niveles de intervención para parques nacionales y zonas forestales (> 500 mg/Kg). Entre los parámetros establecidos por la Gaceta Oficial N° 5245 de la República Bolivariana de Venezuela, no se encuentra en Ni, por lo tanto no fue posible compararlo con dicha normativa.

4.2.1. 3. PLOMO

El Pb normalmente queda retenido por el suelo en los horizontes superficiales, y la concentración en la solución del suelo suele ser muy baja (Mc Laughlin *et al.*, 1999b). En la figura 14 se puede observar cómo todas las muestras analizadas contienen Pb. Es importante destacar que existe una marcada diferencia entre las cantidades de Pb existentes en las muestras de suelo y de relleno, siendo en todos los casos la del suelo mayor que la del relleno para cada muestra



analizada. Esto es fácil de predecir, ya que el Pb no es un elemento natural del suelo, este metal es considerado como "metal pesado no esencial", sin función biológica conocida y altamente tóxico, cuya entrada al suelo se debe principalmente a causas antropogénicas (Navarro, 2007), como por ejemplo, la contaminación que existió por más de cuarenta años sobre el suelo original.

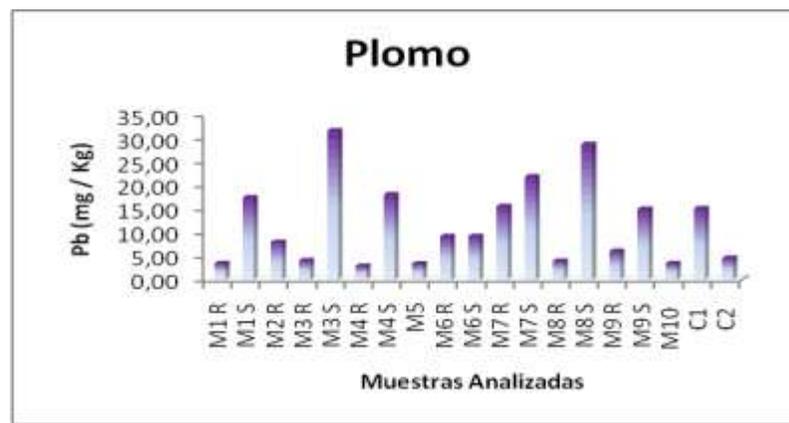


Figura 14. Contenido total de Plomo medido a muestras tomadas en el Ereigüe, San Joaquín, Estado Carabobo.

Sin embargo, al comparar la cantidad de plomo obtenida en las diferentes muestras (< 29 mg/Kg) con la Gaceta Oficial Venezolana N° 5245 (< 150 mg/Kg) y con el Real Decreto de España de la comunidad Andaluza en sus niveles de referencia (< 100 mg/Kg) y sus niveles de intervención para parques naturales y zonas forestales (> 1000 mg/Kg), se obtuvo que todas las muestras, tanto las de suelo como las de relleno, se encontraron muy por debajo de los límite máximos establecidos por estas normativas para este metal.

4.2.1. 4. ZINC

Este metal es considerado como uno de los principales micronutrientes que posee el suelo (Sieguel, 2002). En todas las muestras analizadas se obtuvieron



valores que indicaron la presencia de Zn, lo cual era de esperarse, por ser un constituyente tan común. En todos los casos, la cantidad de Zn en el relleno fue menor que en las muestras de suelo, lo cual era predecible debido a lo explicado anteriormente en cuanto a la contaminación antrópica existente en el suelo original. Los resultados de las cantidades de Zn presentes en las muestras se pueden observar en la figura 15.

En otro orden de ideas, según lo establecido en la Gaceta Oficial Venezolana N° 5245 (< 300 mg/Kg) y en el Real Decreto de España de la comunidad Andaluza en sus niveles de referencia (< 200 mg/Kg) y en los niveles de intervención para parques naturales y zonas forestales (> 1000 mg/Kg) ninguna de las muestras rebasa los límites máximos permisibles establecidos para este metal, por el contrario, todas se encuentran muy por debajo de dichos valores (< 30 mg/Kg).

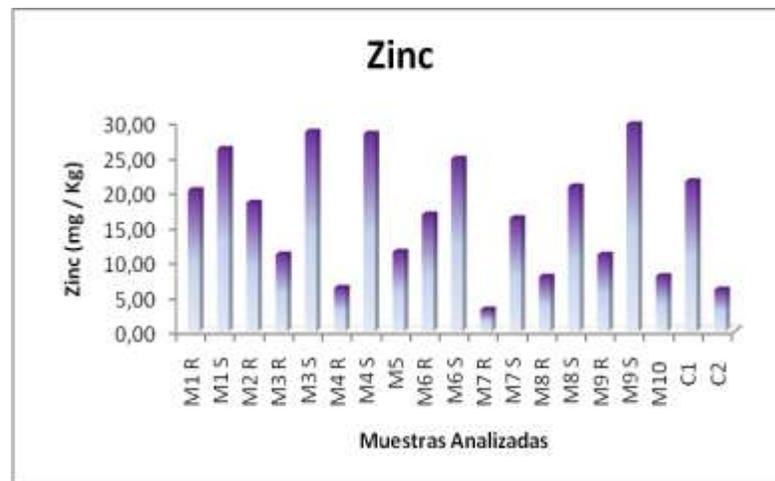


Figura 15. Contenido total de Zinc medido a muestras tomadas en el Ereigüe, San Joaquín, Estado Carabobo.



4.2.2. METALES DISPONIBLES

En la tabla 11 se señalan los valores obtenidos de la cantidad de metales disponibles con un límite de confianza ($P < 0.05$), algunos de estos valores mostraron ser no reproducibles por ello no se reportan, es posible que ciertas impurezas alterarán drásticamente el valor conseguido.

Tabla 11. Contenido de metales disponibles medidos a muestras tomadas en el Ereigüe, San Joaquín, Estado Carabobo.

Muestras	mg Cr/ Kg ± LC	mg Pb/ Kg ± LC	mg Zn/ Kg ± LC
M1 R	ND	0,74±0,04	0,47±0,00
M1 S	2,20±0,49	4,18±0,02	3,93±0,04
M2 R	1,44±0,00	0,97±0,02	2,61±0,06
M2 S			
M3 R	ND	0,48±0,00	0,52±0,03
M3 S	3,07±0,00	7,83±0,19	11,47±0,00
M4 R	ND	0,75±0,00	0,53±0,00
M4 S	2,94±0,97	3,95±0,14	3,49±0,00
M5	ND	0,57±0,02	1,03±0,01
M6 R	2,90±0,00	1,98±0,02	1,82±0,03
M6 S	ND	1,79±0,07	1,13±0,01
M7 R	2,91±0,00	3,63±0,13	4,14±0,00
M7 S	ND	10,68±0,00	1,24±0,01
M8 R	ND	1,41±0,00	0,22±0,00
M8 S	ND	4,87±0,02	0,61±0,07
M9 R		1,07±0,14	0,07±0,00
M9 S	1,52±0,00	3,30±0,19	1,23±0,02
M10	ND	0,34±0,05	0,09±0,00
C1	ND	3,47±0,00	0,24±0,01
C2	ND	1,66±0,02	0,28±0,00

■ Valores no reproducibles, ND: No detectable por el equipo



Pudo observarse un comportamiento bastante similar para los metales Cr, Pb y Zn, en donde el contenido de los mismos se mantuvo en concentraciones bastante bajas, y en general, las muestras de suelo nuevamente tuvieron valores superiores a las muestras de relleno. Los metales Cd, Cu, Co y Ni no fueron detectables para el equipo de espectrometría de absorción atómica, por lo tanto, el análisis de esta sección se realizará a los tres metales restantes.

Los metales analizados muestran importantes diferencias en el porcentaje que supone su contenido extraíble con EDTA respecto a su contenido total (Tabla 9). Así, el contenido de Zn y Cr extraíble con EDTA respecto a su contenido total es una fracción minoritaria (Lindsay, 1979), siendo el porcentaje para estos tres metales inferior al 10% (2.8 y 7.9% respectivamente). Este porcentaje está en el intervalo habitual de la fracción de metal extraíble o biodisponible respecto a su contenido total en suelos no contaminados, como ha sido descrito por distintos autores (Stalikas *et al.*, 1999; Adriano, 2001). Además, está indicando que el contenido de Zn y Cr presente en las muestras analizadas, mayoritariamente se encuentra en forma no disponible para las plantas. En el caso del Pb, se observó un porcentaje mayor (24.1%); sin embargo, las cantidades totales del mismo son tan bajas que su fracción disponible resulta casi despreciable. El Ni por su parte, fue no detectable por el equipo, quiere decir que todo el contenido de este metal en las muestras también se encuentra no disponible para las plantas.

4.2.2.3. CROMO

En general, en la determinación de metales totales, en las muestras de relleno el contenido de Cr fue no detectable por el equipo, hecho que se corrobora en el caso de las fracciones disponibles; no obstante, en este caso, en la mayoría de las muestras se observó un comportamiento casi constante en la cantidad o



concentración de este metal tanto en las muestras del suelo original como en las de relleno, esto puede deberse a que en suelos con contaminación antropogénica, los metales se encuentran con una mayor movilidad. En las muestras de suelo, por su parte, se observaron valores bastante bajos de Cr (< 3%), estos bajos porcentajes de Cr extraíble con EDTA respecto al Cr total, también los han encontrado otros autores, como por ejemplo Stalikas *et al.* (1999). De hecho, con los extractantes habituales, entre los que está el EDTA, se extrae un pequeño porcentaje del Cr total del suelo (Adriano, 2001). La distribución de Cr en las diferentes muestras se representa en la figura 18.



Figura 16. Contenido de Cromo disponible medido a muestras tomadas en el Ereigüe, San Joaquín, Estado Carabobo.

4.2.2.2. PLOMO

En la determinación de los metales disponibles, al igual que en los totales, todas las muestras mostraron la presencia de Pb, como se puede observar en la figura 19. Del mismo modo, al igual que en la determinación de Pb total, las muestras de suelo, tuvieron mayoritariamente una cantidad disponible de este metal superior que las muestras de relleno. No obstante, el porcentaje de Pb disponible



estuvo bastante bajo ya que la cantidad de Pb total era también bastante baja. Kloke et al. (1994) definieron el denominado "coeficiente de transferencia" como la concentración de un determinado metal en el tejido de una planta frente a la concentración de este metal en el suelo, este coeficiente es mínimo para metales como el Pb. En general, cuanto más persiste un elemento traza contaminante en el suelo, más estable se hace, y así disminuye la concentración biodisponible.

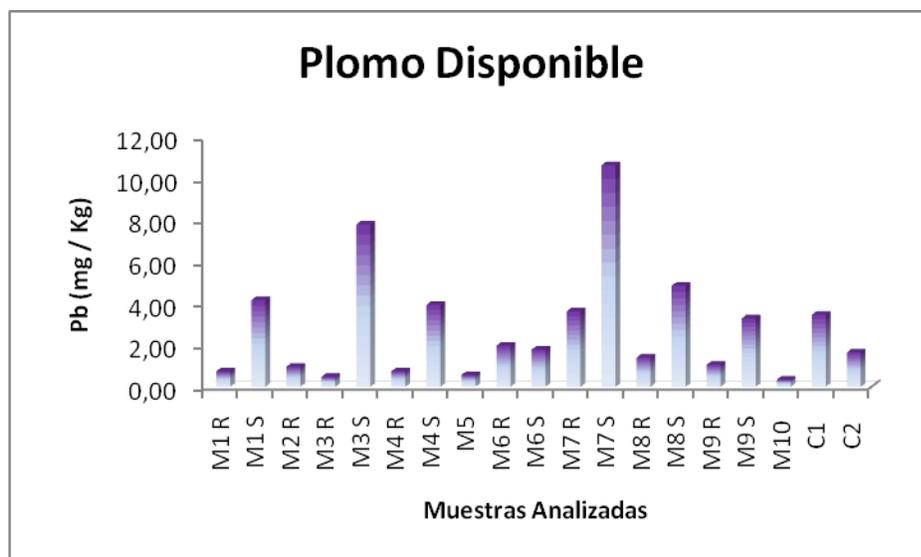


Figura 17. Contenido de Plomo disponible medido a muestras tomadas en el Ereigüe, San Joaquín, Estado Carabobo.

4.2.2.3. ZINC

En todas las muestras analizadas se observó la presencia de Zn, al igual que se obtuvo para el contenido de Zn total. En general, las muestras de suelo también presentaron valores mayores a los de las muestras de relleno. Como ya se explicó anteriormente, el Zn es uno de los principales micronutrientes del suelo, diversos autores han establecido niveles críticos de Zn extraído con EDTA. Algunos de estos niveles han sido descritos para un cultivo determinado, como los propuestos para cereales en dos trabajos expuestos por Adriano (2001). Así,



niveles deficientes de Zn en trigo fueron descritos en suelos de Australia que contenían 0,60 ppm de Zn extraíble con EDTA, mientras en Virginia fueron establecidos como niveles críticos para el maíz 0,80 ppm de Zn extraíble con EDTA. Por otro lado, diversos autores han establecido que 1 µg/g de Zn extraído con EDTA es el nivel crítico para las plantas (Haynes, 1997). Por lo tanto, los contenidos de Zn extraíble con EDTA de las muestras en cuestión, son superiores a los diferentes niveles críticos establecidos y parecen entonces indicar que la zona de muestreo, no presenta un déficit en el contenido de Zn biodisponible para las plantas. La distribución de los porcentajes de Zn obtenidos se encuentra en la figura 20. En cuanto a la relación del contenido disponible con respecto al total, se puede decir que es bajo según lo que estableció Lindsay (1979), siendo esta de 7.9% (< 10%).



Figura 18. Contenido de Zinc disponible medido a muestras tomadas en el Ereigüe, San Joaquín, Estado Carabobo.



4.2.3. RELACIONES ENTRE LAS CARACTERÍSTICAS FISICOQUÍMICAS DE LAS MUESTRAS Y SU CONTENIDO DE METALES TANTO TOTALES COMO DISPONIBLES

El coeficiente de correlación ordinal de Spearman, predice la relación de las variables estudiadas al comparar el valor obtenido de r experimentalmente (r_s) con el r tabulado, en este caso para un contraste de dos colas de acuerdo al número de muestras analizadas para un 95% de confianza.

Tabla 12. Valores tabulados de índices de correlación de Spearman para un contraste de dos colas a un 95% de confianza, para cada metal analizado (Miller y Miller, 2002).

	TOTALES	DISPONIBLES
Metal	r_s Tabulado	r_s Tabulado
Cr	(n = 7) 0,786	(n = 7) 0,786
Ni	(n = 6) 0,886	---
Pb	(n = 20) 0,447	(n = 20) 0,447
Zn	(n = 20) 0,447	(n = 20) 0,447

Estos valores dependen del valor de n para cada metal, tomando en cuenta que hubo ciertos valores no reproducibles y que en algunas muestras la cantidad de metal fue no detectable.

Al analizar la relación que existe entre los diferentes parámetros fisicoquímicos estudiados y la cantidad de metales tanto totales como disponibles ($P < 0.05$) se obtuvo que ninguno de los metales analizados presentó correlación con ninguna de estas características fisicoquímicas, ya que el valor de r_s obtenido en todos los casos fue menor que el r tabulado, por lo tanto, se rechaza la hipótesis nula. (Los r_s tabulados se representan en la tabla 12 mientras que los r_s experimentales para los metales totales y disponibles obtenidos se encuentran en el apéndice, tablas 20 y 21, página 70).



CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. CONCLUSIONES

- Los suelos en estudio resultaron ser suelos no salinos cuyo pH va de neutro a ligeramente ácido, con poca cantidad de carbono orgánico total y una buena capacidad de intercambio cationico.
- Los metales Co, Cu y Cd fueron no detectables por el equipo, por lo tanto, se puede decir que los mismos se encuentran en concentraciones inferiores al límite de detección específico para cada uno de ellos en el equipo utilizado para su determinación.
- Los metales Cr, Pb, Zn se detectaron tanto en forma total como en la fracción disponible; sin embargo, el Ni solo se detectó en la fracción total, por ende, se puede afirmar que el éste se encuentra solo de forma no disponible para las plantas.
- La relación de la fracción biodisponible con la cantidad total de los metales detectados fue considerablemente baja.
- Ninguno de los metales analizados presentó correlación significativa con un 95% de confianza y un contraste de dos colas con alguna de las características fisicoquímicas evaluadas., por lo que podría decirse que la cantidad de los mismos no dependen de dichas características.
- Ninguna de las muestras presentaron valores de metales que estuvieron por encima de los valores establecidos por la Gaceta Oficial Venezolana N° 5245, lo que podría indicar que el suelo analizado no presenta toxicidad por efecto de los mismos.
- En cuanto al Real Decreto de España, algunas muestras estuvieron un poco por encima de los valores establecidos como niveles de referencia



para el Cr; sin embargo, todas las muestras estuvieron muy por debajo de niveles de intervención. El resto de los metales se encontraron por debajo de los límites permitidos por esta normativa.

5.2. RECOMENDACIONES

- ✓ Se recomienda realizar el estudio de metales totales en el suelo del Ereigue San Joaquín, estado Carabobo, con un número de muestras mayor, ya que de esta manera se asegura la reproducibilidad de los valores.
- ✓ Analizar otro tipo de potenciales contaminantes que podrían estar afectando a este suelo, producto de la exposición por tantos años a los desechos urbanos, como por ejemplo, contaminantes de origen orgánico.
- ✓ Se recomienda emplear otra técnica de análisis de mayor sensibilidad para la determinación de metales que permita detectar las trazas presentes de cualquier elemento, como por ejemplo, Espectrómetro de Emisión por plasma de Argón inductivamente Acoplado (AES-ICP).



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ∞ Adriano, D. (2001). Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability and risks of metals. Springer-Verlag. Nueva York.
- ∞ Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA). (1996). Determinación de Metales en Fuentes Fijas. Método 29-1996.
- ∞ Aguilar J., Dorronsoro C., Galán E., Gómez A.J.L. (1999). Los criterios y estándares para declarar un suelo como contaminado en Andalucía y la metodología y técnica de toma de muestras y análisis para su investigación. In "Investigación y Desarrollo Medioambiental en Andalucía". OTRI. Universidad de Sevilla. 61-64pp.
- ∞ Bautista, F. (1999). Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales pesados. Ediciones de la Universidad autónoma de Yucatán.
- ∞ Bernal M.P., Clemente R., Vazquez S., Walker D.J. (2007). Aplicación de la fitorremediación a los suelos contaminados por metales pesados en Aznalcóllar. Ecosistemas. 2007/2 68-82.
- ∞ Bowie y Thornton. (1985). Environmental Geochemistry and Health. Kluwer Academic Publ Hingham M.A.
- ∞ Chang, A.C.; Granato, T.C.; Page, A.L. (1992). A methodology for establishing phytotoxicity criteria for chromium, copper, nickel, and zinc in agricultural land application of municipal sewage sludges. Journal Environmental Quality, 21, 521-536.



- ⌘ Doménech X. (1997). Química del suelo. El impacto de los contaminantes. Ed. Miraguano.
- ⌘ Faithfull. N. T. (2005). Métodos de análisis químico agrícola. Manual práctico. Ed. Acribia. Madrid. 84, 91, 114 pp.
- ⌘ Gaceta Oficial Extraordinaria nº 5245, del 3 de Agosto de 1998, Rafael Caldera, Presidente de la República. (Normas para el Control de la Recuperación de materiales Peligrosos y el Manejo de los Desechos Peligrosos).
- ⌘ Galán H.E. y Romero B.A. (2008). Contaminación de Suelos por Metales Pesados. Universidad de Sevilla. Revista de la sociedad española de mineralogía, 10, 48-60.
- ⌘ Gibbs R. J. (1973). Mechanisms of trace metals transport in rivers. Science 180, 71-73.
- ⌘ Gibson, M.J.; Farmer, J.G. (1986): Multi-step sequential chemical extraction of heavy metals from urban soils. Environ. Pollut. Ser. B.11, 117-135.
- ⌘ Gonzalez S. (1997). "Respuesta vegetal al estrés metálico". Agricultura técnica, 57, No 1, 42-49.
- ⌘ Hamilton, E.I. (1995). State of the art of trace element determinations in plant matrices: determination of the chemical elements in plant matrices, an overview. The Science of the Total Environment, 176, 3-14.



- ∞ Herrera y Vargas (2008). Determinación del grado de contaminación por metales del suelo aledaño a la presa de Jales de la mina La Parrilla. Instituto tecnológico de Durango. México.
- ∞ Jackson, M. L. (1970). Análisis químico de suelos. 2ª Ed. Ediciones Omega, S. A. Barcelona. España. 662 p.
- ∞ Jaramillo, J. D. F. (2002). Introducción a la Ciencia del Suelo. Universidad Nacional de Colombia. Medellín. 190 p.
- ∞ Kabata-Pendias, A. (1995). Agricultural problems related to excessive trace metal contents of soils. En: Heavy metals problems and solutions (eds W. Salomons *et al.*), pp. 3-18. Springer-Verlag, Berlin.
- ∞ Krishnamurti G., Naidu R. (2003). Solid-solution equilibria of cadmium in soils. Geodema. 113, 17-30.
- ∞ Legendre y Legendre. (1983). Ecología Numérica. La evolución en la modelización ambiental, 3. Scient Elsevier. Publ. Co., de Amsterdam. 419 p.
- ∞ Macnicol R., Beckett P. (1985). Critical tissue concentrations of potentially toxic elements. Plant and Soil, 85, 107-129.
- ∞ Marques D. (2001). Estadística básica un enfoque no paramétrico. Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). México. 173p.



- ⌘ Marañés A., Sánchez J., de Haro S., Sánchez S., Lozano F. (1994). Análisis de suelos. Metodología e interpretación. Departamento de Edafología y química agrícola, Escuela Politécnica Superior, Universidad de Almería.
- ⌘ Martínez Y., Rivero C. 2005. Evaluación de diferentes métodos para determinar las fracciones de metales pesados presentes en el suelo. Ingeniería UC. Vol. 12, No 3, 14-20.
- ⌘ Mc. Laren A. G., Crawford D. V. (1973). Studies on soil copper I. The fractionation of copper in soils. J. Soil Sci. 24, 172-181.
- ⌘ McLaughlin M., Maier N., Correl R., Smart M., Sparrow L., McKay A. (1999). Prediction of cadmium concentrations in potato tubers (*Solanum tuberosum* L.) by pre-plant soil and irrigation water analyses. Australian Journal of Soil Research, 37, 191-207.
- ⌘ Mendoza M. (2006). Estudio de metales pesados en suelos bajo cultivos hortícolas de la provincia de Castellón. Universidad de Valencia. Servei de publicacions. España.
- ⌘ Mesa F. (2008). Documento en línea disponible en: www.juanjosemora.com.ve/.../index.php?title=Ereigue. Consultado el 20 de Noviembre de 2010. 3:04 PM.
- ⌘ Miller y Miller. (2002). Estadística y Quimiometría para Química Analítica. 4º ed. Editorial Prentice Hall.



- ∞ Navarro Aviñó J.P., Aguilar Alonzo I. y López-Moya J.R. (2007). Aspectos bioquímicos y genéticos de la tolerancia y acumulación de metales pesados en plantas. *Ecosistemas*. 2007/2.
- ∞ Newman, M.C., Jagoe, C.H. (1994). Inorganic toxicants-ligands and the bioavailability of metals in aquatic environments. In *Bioavailability-Physical, Chemical, and Biological Interactions*, SETAC Spec. Pub. Series, J.L. Hameling, P.F. Landrum, H.L. Bergman & W.H. Benson, eds. CRC Press, Inc., Boca Raton, Fla., 39-61.
- ∞ Noguera, S. (2010). Evaluación preliminar de metales, en muestras de suelos contaminadas por derrames de crudo en la zona de Yaracal estado Falcón. Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología. Universidad de Carabobo. Venezuela.
- ∞ NOM-141-SEMARNAT-2003. Norma Oficial mexicana, que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción operación y postoperación de presas de jales.
- ∞ NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Norma Oficial Mexicana, que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados con arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y vanadio.
- ∞ Nriagu, J.O. (1990). Global metal pollution. Poisoning the biosphere?. *Environment*, 32, 28-33.



- ∞ Olarte, L. I. (1979). Métodos analíticos del laboratorio de suelos. 4ta Edición. Instituto Geográfico Agustín Codazzi. Bogotá, Colombia. P. 664pp.
- ∞ Oliver, M.A. (1997). Soil and human health: a review. *European Journal of Soil Science*, 48, 573-592.
- ∞ Organización Internacional de Normalización (ISO). (1996). ISO 11074-1/1996. Vocabulario. Términos y definiciones relativos a la protección y a la contaminación del suelo.
- ∞ Oughton, D.H.; Salbu, B.; Riise, G.; Lien, H.N.; Ostby, G.; Noren, A.(1992): Radionuclide mobility and bioavailability in Norwegian and Soviet soils. *The Analyst* 117, 481-486.
- ∞ Rattan L. (2003). Metodos y normas para evaluar el uso sostenible de los recursos del suelo y agua en el trópico. Corporación Colombiana de investigación agropecuariaCORPOICA, Convenio Ministerio de Agricultura y desarrollo Rural-Conalgodon-Fondo de fomento algodonoero. Ed. Produmedios. Colombia. 54.
- ∞ Rauret G. (1998). Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment 1998. *Talanta*, 46, 449-455.
- ∞ Rodríguez M., Alvares S., Bravo E. (2001). Coeficientes de Asociación. 1ª Edición. Plaza y Valdez, S. A y C. V. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. México.



- ⌘ Ross S. M. (1994). Sources and forms of potentially toxic metals in soil-plant systems. En: Toxic metals in soil-plant systems (ed S.M.Ross), pp. 3-25. John Wiley and Sons, Chischester.
- ⌘ Sánchez B.M. (2003). Determinación de metales pesados en suelos de Mediana del Campo (Valladolid): contenidos extraíbles, niveles de fondo y de referencia. Facultad de Ciencias. Universidad de Valladolid.
- ⌘ Sánchez J., Rubio J., Martínez V., Antolín, C. (1984). Metodología de Capacidad de Uso de los suelos para la cuenca mediterránea. I Congreso Nacional de la Ciencia del Suelo, Madrid.
- ⌘ Schollenberger C., Simon, R. (1945). Determination of exchange capacity and exchangeable bases in soil- Amonium acetate method. Soil Sci., 59: 13-24 pp.
- ⌘ Shuman L. M. (1985): "Fractionation method for soil microelements". Soil Sci. 140 (1):11-22.
- ⌘ Siegel F. (2002). Environmental geochemistry of potentially toxic metals. Springer.
- ⌘ Skoog D., Holler J., Nieman T. (1998). Principios de Análisis Instrumental. 5° ed. Editorial Mc Graw-Hill.
- ⌘ Stalikas C., Pilidis G., Tzouwara-Karayanni S. (1999). Use of a sequential extraction scheme with data normalisation to assess the metal distribution



in agricultural soils irrigated by lake water. *The Science of the Total Environment*, 236, 7-18.

- ∞ Stevenson, F. J. (1982). *Humus Chemistry, Genesis, composition, Reaction*. John Wiley and Sons. New York. 443 p.
- ∞ Taylor M. (1997). Accumulation of cadmium derived from fertilizers in New Zealand soils. *The Science of the Total Environment*, 208, 123-126.
- ∞ Tessier A.; Campbell P. C. y Bisson M. (1979): "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals". *Analytical Chemistry*, 51 (7):844-851.
- ∞ Ure A.M. y Davidson C.M. (1995): *Chemical Speciation in the environment*. Chapman & Hall. Glasgow.
- ∞ USDA (Departamento de Agricultura de los Estados Unidos). (1971)
- ∞ Vivanco, Manuel. (2005). *Muestreo Estadístico Diseño y Aplicaciones*. Editorial Universitaria, S. A. Santiago de Chile. 69 pp.
- ∞ Walkley, A. y Black, I. (1934). An examination of the Degtjaeff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci.* 37: 29-38pp.
- ∞ Weber, J.; Karczewska, A. (2004). Biogeochemical processes and the role of heavy metals in the soil environment. *Geoderma*, 122, 105-107



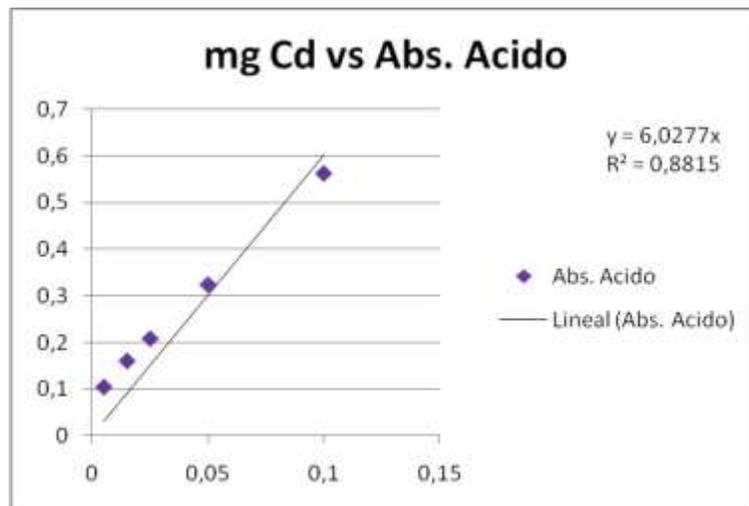
- ∞ Zagal. E, Sadzawka R. (2007). Protocolo de métodos de análisis para suelos y lodos. Universidad de Concepción, Facultad de Agronomía Chillán. Chile. 48pp.



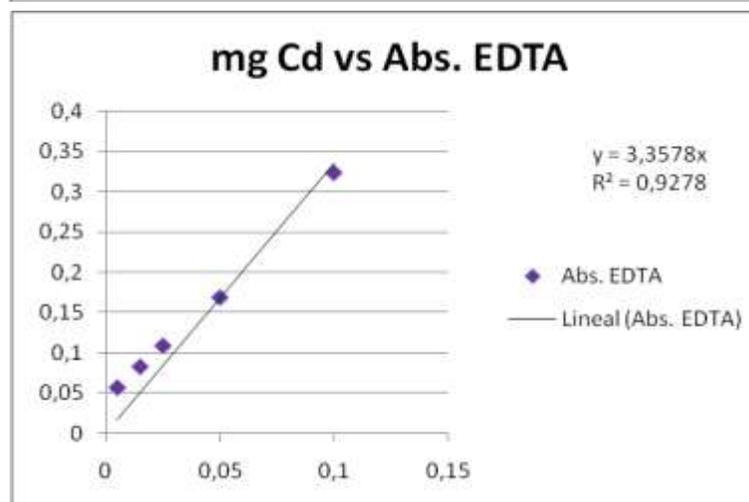
APÉNDICE

Tabla 13. Curvas de calibración del cadmio (A) total y (B) disponible

Concentración	mg Cd	Abs. Acido	Abs. EDTA
0,1	0,005	0,104	0,056
0,3	0,015	0,16	0,082
0,5	0,025	0,208	0,108
1	0,05	0,324	0,168
2	0,1	0,563	0,323



A



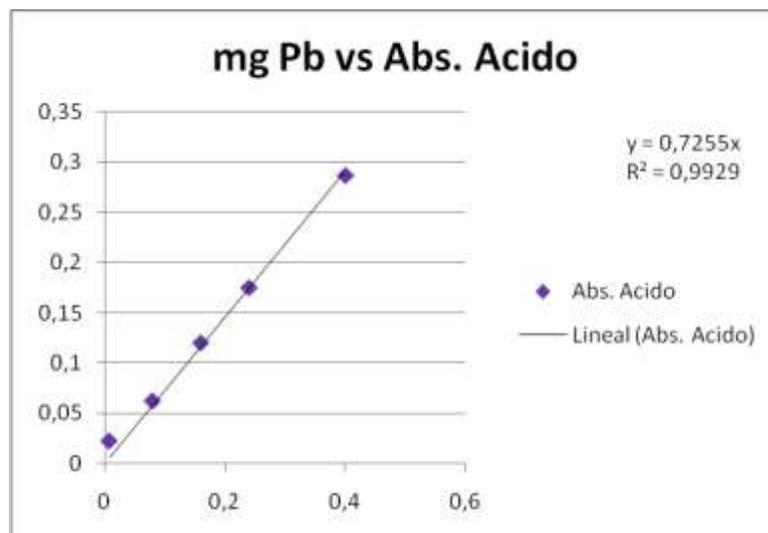
B

Figura 19. Curvas de calibración del cadmio A) total y B) disponible.

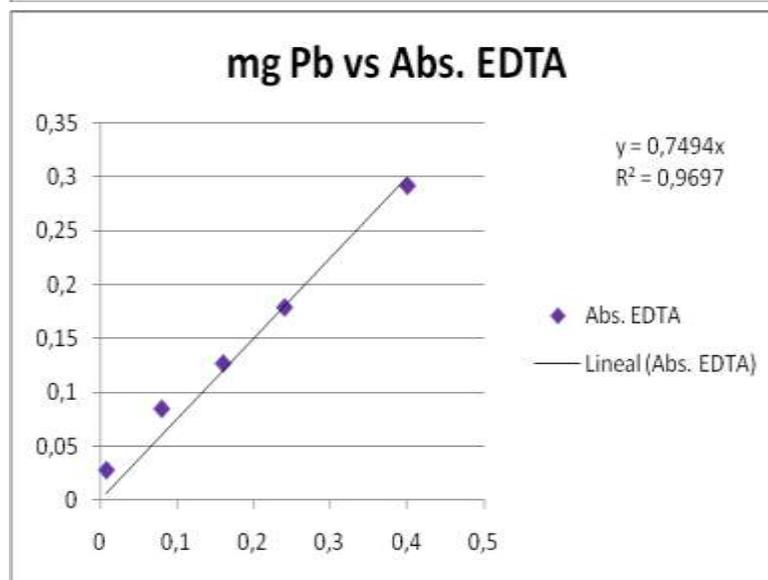


Tabla 14. Curvas de calibración del Plomo A) total y B) disponible

Concentración	mg Pb	Abs. Acido	Abs. EDTA
0,32	0,008	0,022	0,028
3,2	0,08	0,062	0,085
6,4	0,16	0,12	0,127
9,6	0,24	0,175	0,179
16	0,4	0,287	0,292



A



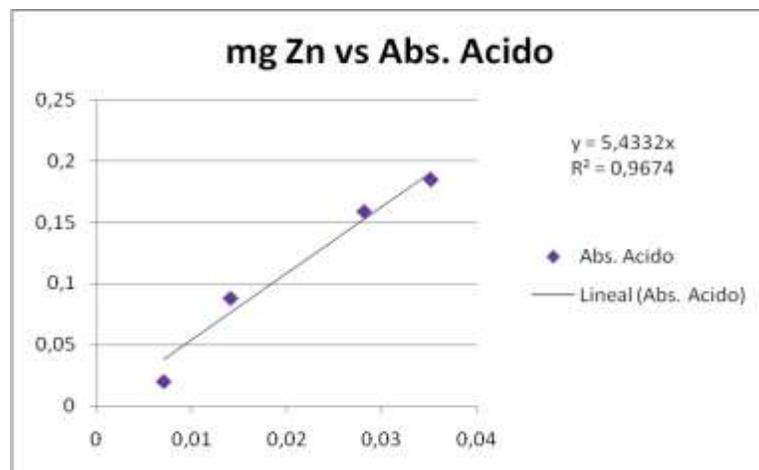
B

Figura 20. Curvas de calibración del Plomo A) total y B) disponible

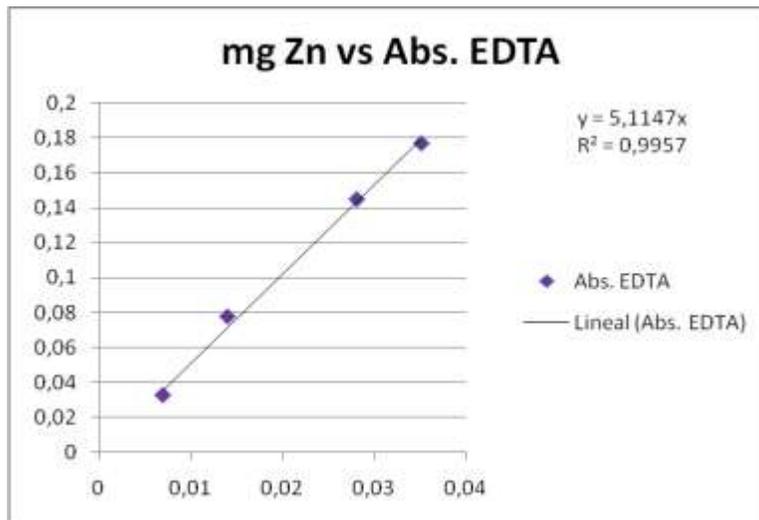


Tabla 15. Curvas de calibración del Zinc A) total y B) disponible

Concentración	mg Zn	Abs. Acido	Abs. EDTA
0,1406	0,00703	0,02	0,033
0,5624	0,01406	0,088	0,078
1,1248	0,02812	0,159	0,145
1,406	0,03515	0,185	0,177



A



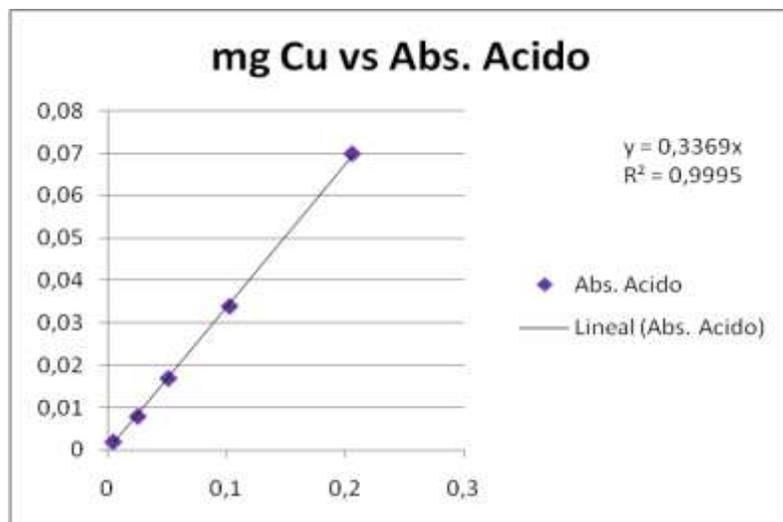
B

Figura 21. Curvas de calibración del Zinc A) total y B) disponible

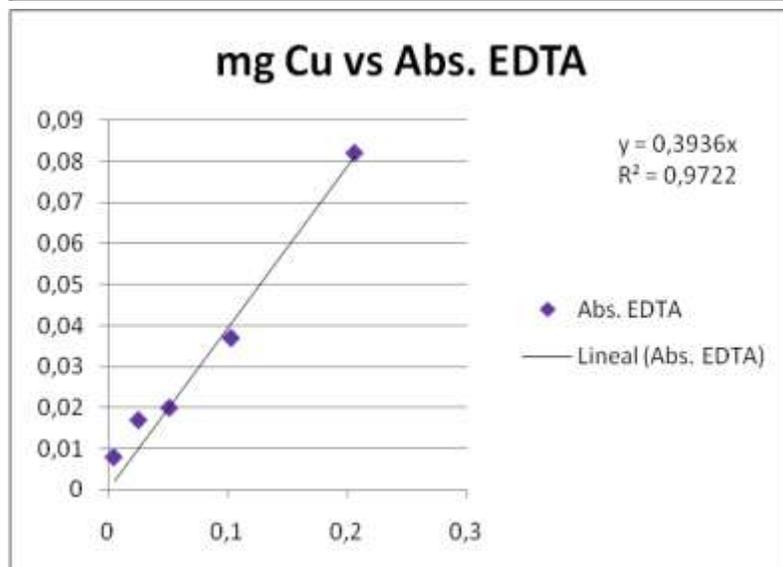


Tabla 16. Curvas de calibración del Cobre A) total y B) disponible

Concentración	mg Cu	Abs. Acido	Abs. EDTA
0,2062	0,005155	0,002	0,008
1,0308	0,02577	0,008	0,017
2,0616	0,05154	0,017	0,02
4,1232	0,10308	0,034	0,037
8,2464	0,20616	0,07	0,082



A



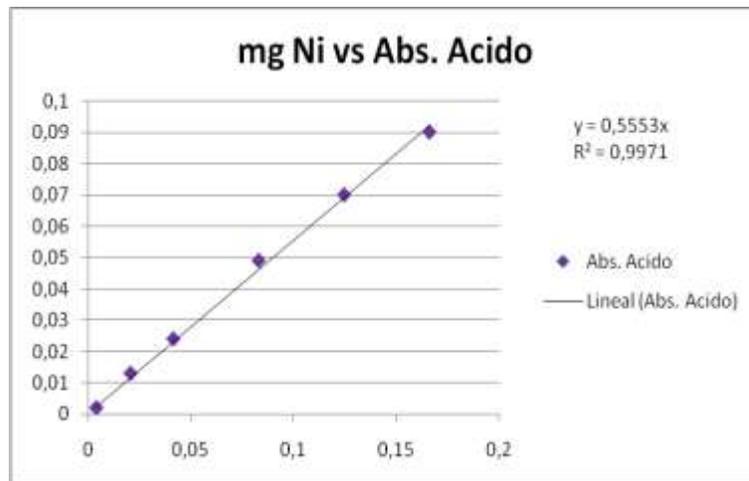
B

Figura 22. Curvas de calibración del Cobre A) total y B) disponible

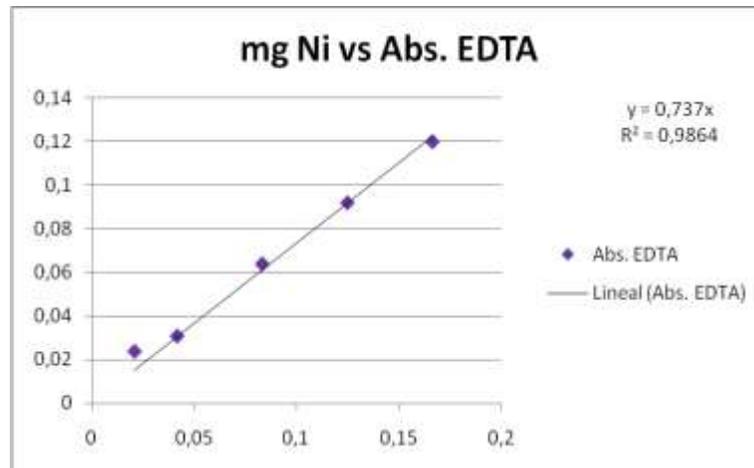


Tabla 17. Curvas de calibración del Níquel A) total y B) disponible

Concentración	mg Ni	Abs. Acido	Abs. EDTA
6,6528	0,16632	0,09	0,12
4,9896	0,12474	0,07	0,092
3,3264	0,08316	0,049	0,064
1,6632	0,04158	0,024	0,031
0,8316	0,02079	0,013	0,024
0,1663	0,0041575	0,002	---



A



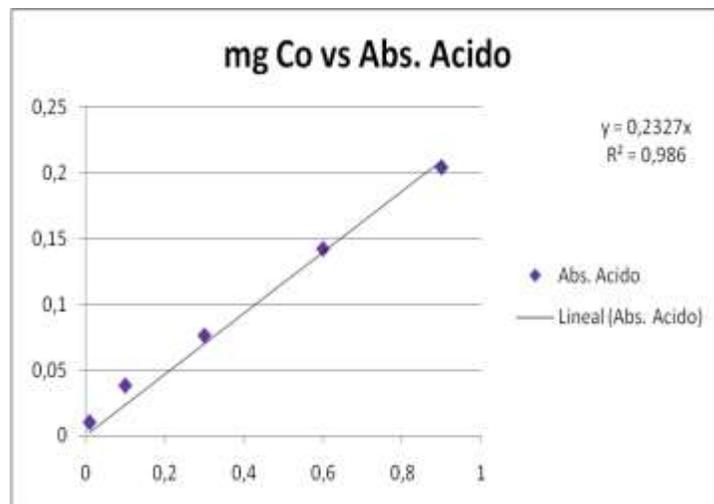
B

Figura 23. Curvas de calibración del Níquel A) total y B) disponible

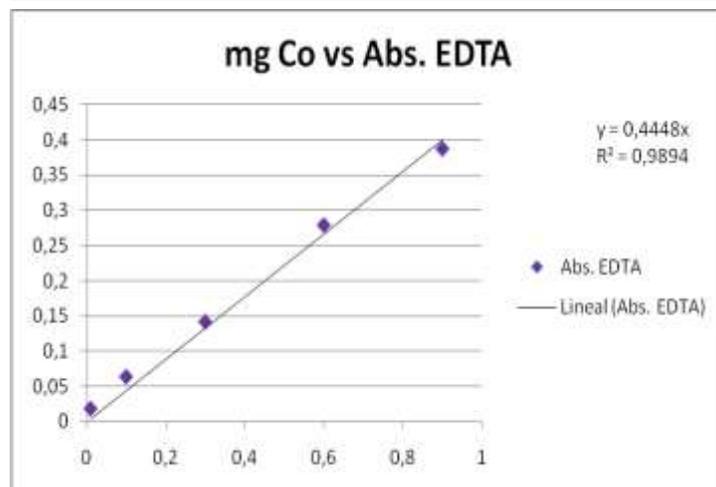


Tabla 18. Curvas de calibración del Cobalto A) total y B) disponible

Concentración	mg Co	Abs. Acido	Abs. EDTA
0,1	0,01	0,01	0,019
1	0,1	0,038	0,064
3	0,3	0,076	0,142
6	0,6	0,142	0,279
9	0,9	0,204	0,387



A



B

Figura 24. Curvas de calibración del Cobalto A) total y B) disponible



Tabla 19. Curvas de calibración del Cromo A) total y B) disponible

Concentración	mg Cr	Abs. Acido	Abs. EDTA
0,1	0,01	0,003	0,004
1	0,1	0,008	0,006
3	0,3	0,018	0,013
6	0,6	0,027	0,023
9	0,9	0,045	0,032
12	1,2	0,056	0,039

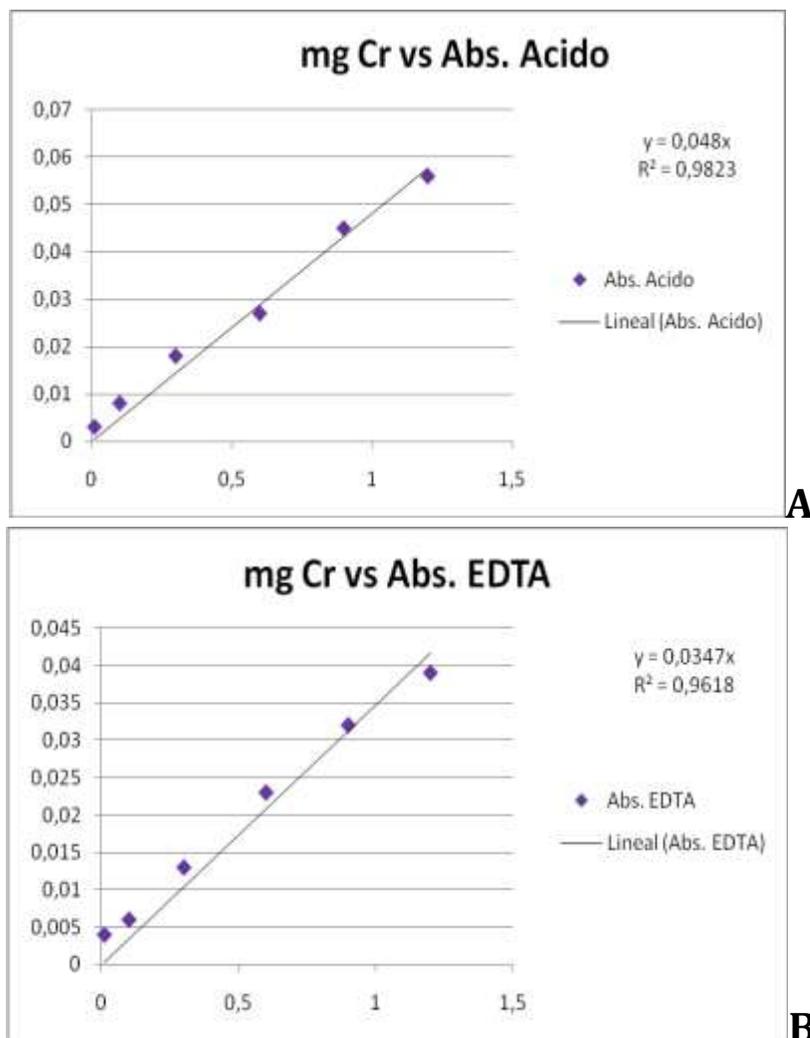


Figura 25. Curvas de calibración del Cromo A) total y B) disponible



Tabla 20. Valores del coeficiente de correlación ordinal de Spearman experimentales, calculados para metales totales para un contraste de dos colas a un 95% de confianza

Metales	pH	CE	Hum. Relativa	CIC	COT
Cr	0,119	-0,125	-0,2381	0,619	-0,3155
Ni	0,3929	-0,3304	-0,1071	-0,1071	-0,5357
Pb	0,3038	0,2633	0,2053	0,1128	0,1316
Zn	-0,0812	0,3504	0,3835	-0,3158	0,1218

Tabla 21. Valores del coeficiente de correlación ordinal de Spearman experimentales, calculados para metales disponibles para un contraste de dos colas a un 95% de confianza

Metales	pH	CE	Hum. Relativa	CIC	COT
Cr	0,3168	0,0268	-0,3767	-0,2384	-0,0469
Pb	0,3496	0,2271	0,1195	0,1556	0,0872
Zn	-0,0797	0,3805	-0,0286	-0,0647	0,0902

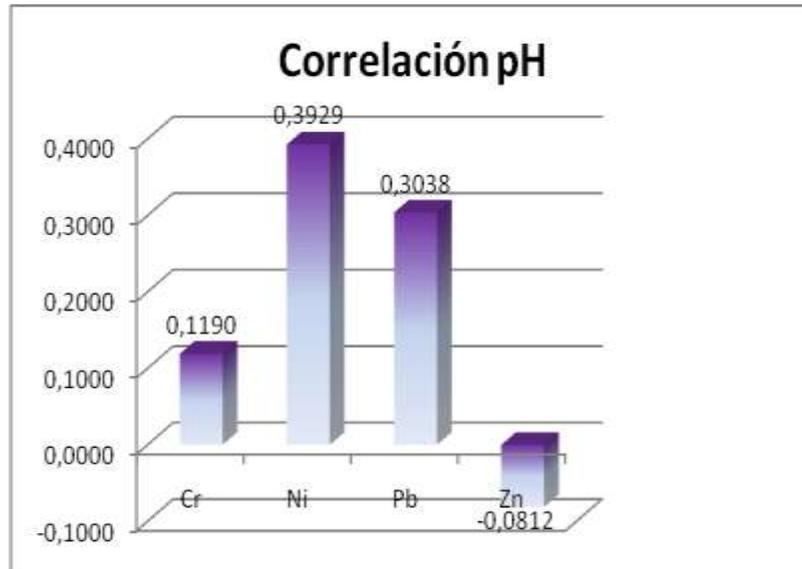


Figura 26. Correlación ordinal de Spearman ($P < 0.05$) de metales totales con el pH

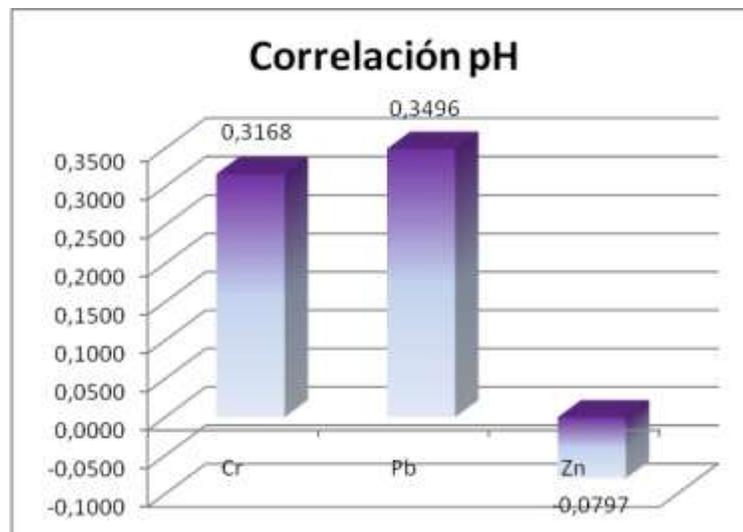


Figura 27. Correlación ordinal de Spearman ($P < 0.05$) de metales disponibles con el pH

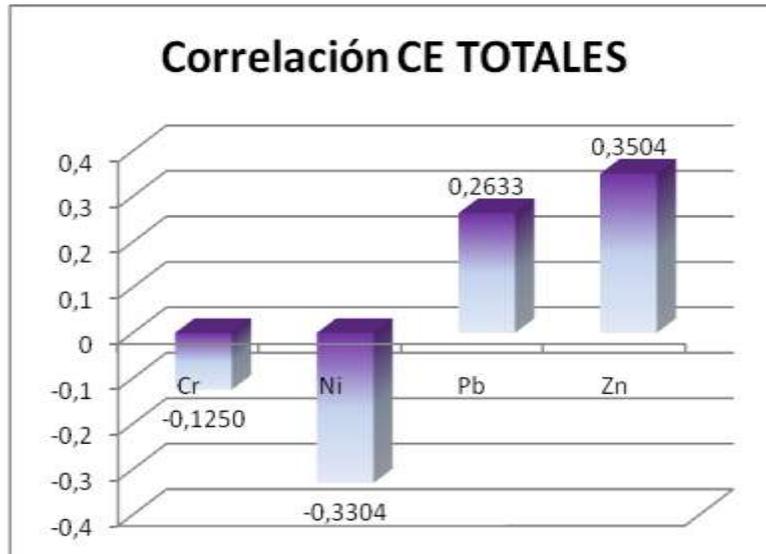


Figura 28. Correlación ordinal de Spearman ($P < 0.05$) de metales totales con la CE

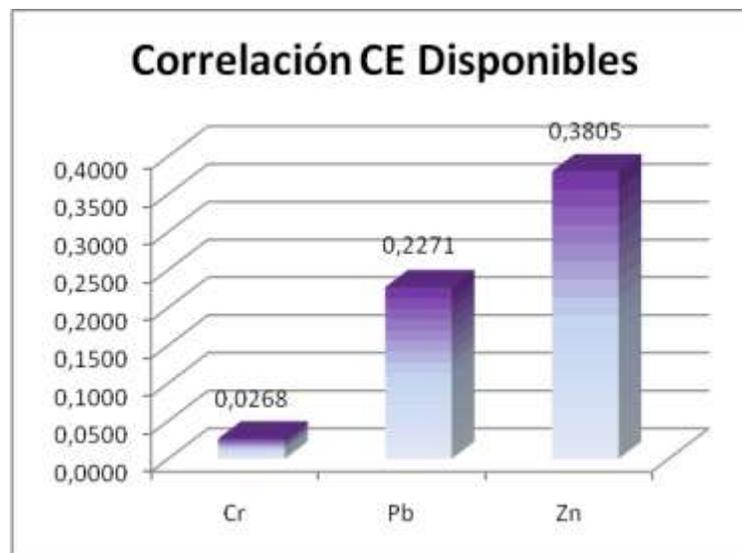


Figura 29. Correlación ordinal de Spearman ($P < 0.05$) de metales disponibles con la CE

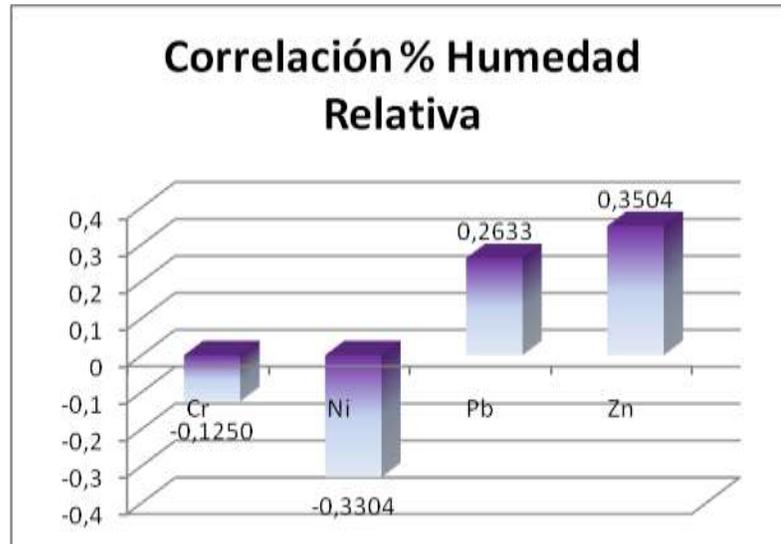


Figura 30. Correlación ordinal de Spearman ($P < 0.05$) de metales totales con la Humedad relativa

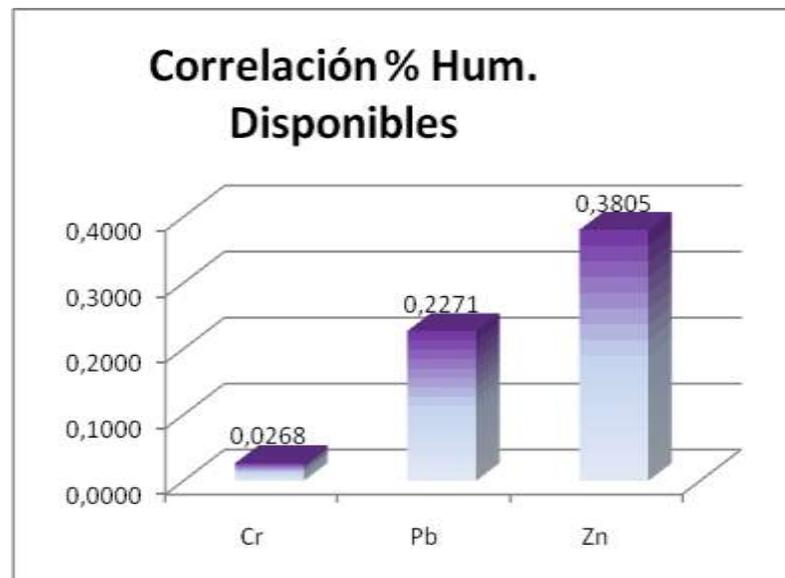


Figura 31. Correlación ordinal de Spearman ($P < 0.05$) de metales disponibles con la Humedad relativa

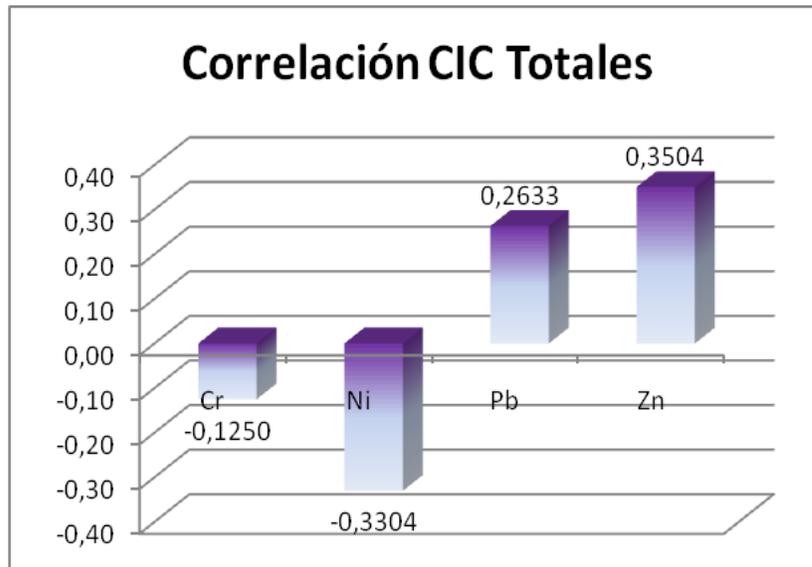


Figura 32. Correlación ordinal de Spearman ($P < 0.05$) de metales totales con la CIC

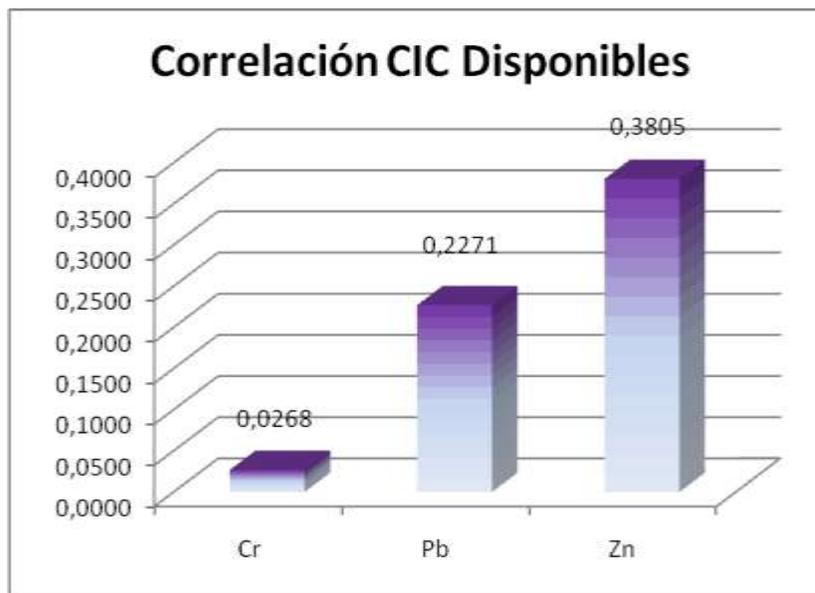


Figura 33. Correlación ordinal de Spearman ($P < 0.05$) de metales disponibles con la CIC

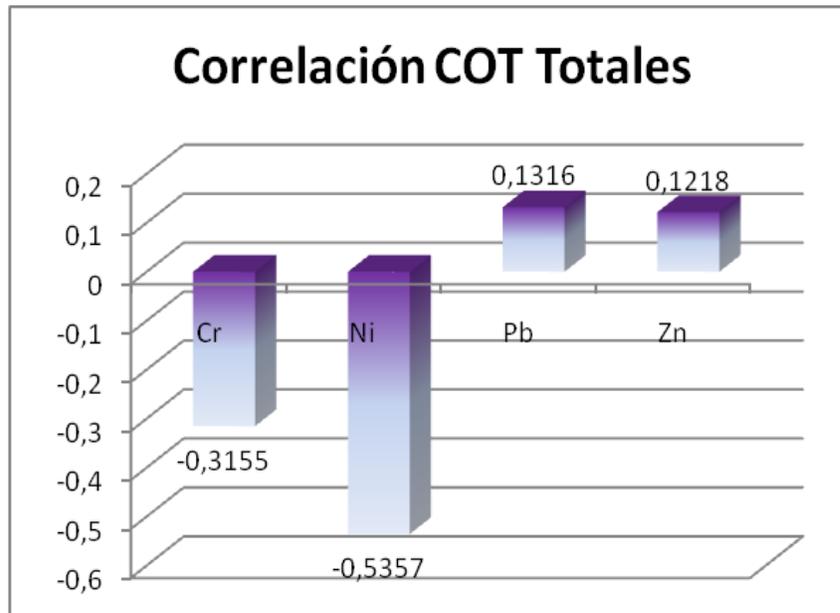


Figura 34. Correlación ordinal de Spearman ($P < 0.05$) de metales totales con la COT

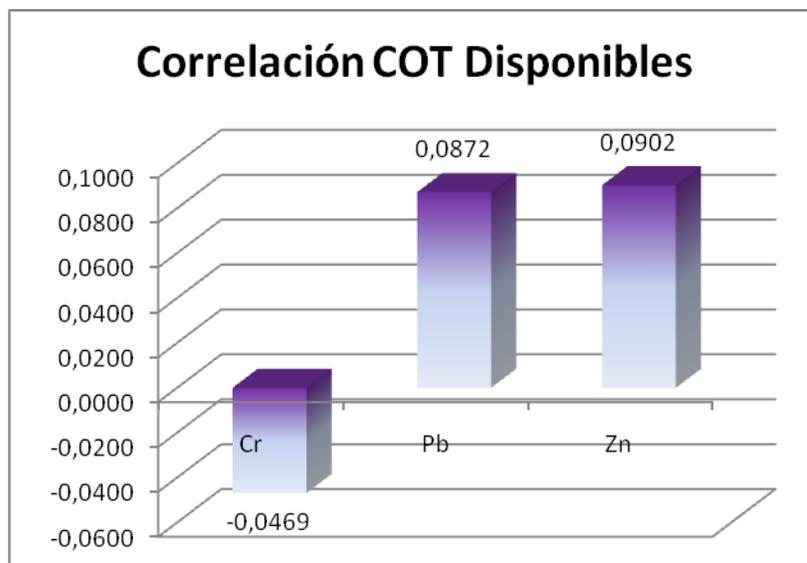


Figura 35. Correlación ordinal de Spearman ($P < 0.05$) de metales disponibles con la COT



Tabla 22. Parámetros permitidos según la Gaceta Oficial (1998) de la República Bolivariana de Venezuela y el Real Decreto de España Nº 9 en la comunidad andaluza

Metales	Valores permitidos según Gaceta Oficial. Venezuela (mg Kg-1)	Valores máximos permitidos basados en el Real decreto Nº 9. Andalucía-España. (Niveles de referencia) (mg Kg-1)		Niveles de intervención para parques naturales y zonas forestales (mg Kg-1)
		< pH 7	> pH7	
Cromo	300	< 100	*	>500
Zinc	300	< 200	< 300	>1000
Plomo	150	< 100	< 200	>1000
Níquel	*	< 40	< 50	>500

Fuente Gaceta Oficial (1998) y (Aguilar et al., 1999).