

**EFFECTO DE DOS FERTILIZANTES FOSFATADOS SOBRE LA
BIOACUMULACIÓN DE CADMIO EN UN SUELO DEL CAUCA CULTIVADO
CON LECHUGA (*Lactuca Sativa L*)**

**FRANCY LILIANA BASTIDAS YUNDA
LISBETH KARINE MUÑOZ BASTIDAS**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

POPAYÁN

2011

**EFFECTO DE DOS FERTILIZANTES FOSFATADOS SOBRE LA
BIOACUMULACIÓN DE CADMIO EN UN SUELO DEL CAUCA CULTIVADO
CON LECHUGA (*Lactuca Sativa L*)**

**Francy Liliana Bastidas Yunda
Lisbeth Karine Muñoz Bastidas**

**Trabajo de Grado presentado como requisito parcial
Para optar el título de Químico**

**DIRECTORA
M. Sc. ISABEL BRAVO REALPE
PROFESORA TITULAR DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
UNIVERSIDAD DEL CAUCA**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2011**

Nota de Aceptación

Director

M.Sc ISABEL BRAVO REALPE

.

Jurado

Jurado

Fecha de sustentación: Popayán, 27 de Mayo de 2011

AGRADECIMIENTOS

Francy Liliana Bastidas Yunda

Esta tesis es una parte de mi vida y comienzo de otras etapas por esto y más, la dedico primeramente a Dios

La fe, el esfuerzo y optimismo dedicado a lo largo de mis años de estudio, son el fruto de la gente que creyó en mi persona, apoyándome en todo sentido, dándome la mano a través de la educación. Es por ello que este trabajo está dedicado a las personas que a lo largo de mi vida me han dado la formación de ser persona

Con mucho cariño a mis padres que me proporcionaron todos los medios para alcanzar este logro, este triunfo también es para ustedes.

Agradezco a mis hermanos por haberse convertido en mis más grandes amigos durante mi tiempo de estudio

Gracias también a mis queridos compañeros, que me apoyaron y me permitieron entrar en su vida durante estos casi siete años de convivir dentro y fuera del salón de clase. Andrés Vivas, Yohanna Tobar, Paola Sotelo, Lisbeth Muñoz, Jhon Dorado, Sebastián Figueroa y Camilo Arboleda

A la profesora Isabel Bravo por haberme abierto las puertas del laboratorio de agroquímica para realizar esta tesis y tener la paciencia necesaria para dirigirla y sacarla adelante

A cada uno de los profesores que dirigieron mi formación profesional

Al laboratorio de la escuela de Geociencias de la Universidad Nacional con sede en Medellín por su colaboración en la lectura de la muestras

AGRADECIMIENTOS

Lisbeth Karine Muñoz Bastidas

Ha sido DIOS quien en los momentos más difíciles, cuando he estado a punto de desfallecer me ha dado la fortaleza y los motivos para seguir en esta lucha continua por alcanzar los ideales y las metas que alguna vez he fijado en mi mente, por esto es a DIOS a quien en primer lugar agradezco por su grandeza y porque hoy me ha permitido concluir con una etapa muy importante en mi camino.

A mis papás porque de no haber sido por su amor, por sus grandes esfuerzos, sacrificios, apoyo incondicional, por su insistencia y sus deseos inmensos de que mi futuro fuera el mejor a pesar de mis errores no hubiera alcanzado lo que hoy he alcanzado y este logro es la prueba de que sus esfuerzos no fueron en vano.

A mi hijo porque ha sido el motivo más grande de mi vida para continuar, ha sido la fortaleza más grande que DIOS me ha permitido tener.

A mi hermana porque en medio de sus regaños o consejos de carácter constructivo me hizo reflexionar y aceptar las cosas como realmente eran, gracias porque a pesar de tu carácter has sido mi amiga más cercana.

A toda mi familia, a mis primos en especial a Wilson.

A todos los amigos con quienes compartí un sin número de momentos agradables que no olvidaré: Yoha por tu amistad desde el inicio de la carrera, Julian Muñoz por su apoyo incondicional, a Oscar por todas sus palabras de aliento y su espíritu que me llenaba de alegría, a Gabriel, Cristian, Luis Carlos, Luis Alberto, Anderson, Adrian y por supuesto a mi mejor amiga Viviana. No olvidaré las risas sin parar, las reuniones diurnas y nocturnas en la casa de Gabriel, las famosas reuniones del “GRUPO ETANOL”.

A Liliana por todo el apoyo que me brindó en el desarrollo de este trabajo y por su amistad durante todo este tiempo.

A la profesora Isabel Bravo por su dedicación durante el desarrollo de la tesis y por sus enseñanzas.

*Al profesor Fabio Cabezas por su calidad humana, porque me permitió conocerle y porque además de ser mi profesor de orgánica es y será uno de mis **maestros de vida**.*

A todos mis compañeros de Agroquímica que fueron fichas clave para alcanzar este logro.

CONTENIDO

	Pág.
RESUMEN	13
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	14
2. OBJETIVOS	15
2.1 Objetivo General	15
2.2 Objetivos Específicos	15
3. FUNDAMENTO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE	16
3.1 EL SUELO	16
3.1.1 Horizontes del suelo	16
3.2 EL FÓSFORO	17
3.2.1 Formas de fósforo en el suelo	18
3.2.2 Fijación de fósforo	21
3.3 FERTILIZANTES FOSFATADOS	23
3.3.1 Fosforita Huila (FH) y fosfato diamónico (DAP)	24
3.4 METALES PESADOS	24
3.4.1 Biodisponibilidad de metales pesados	25
3.4.1.1 Procesos del suelo involucrados en la biodisponibilidad de metales pesados	25
➤ Intercambio catiónico	26
➤ Adsorción específica	26
➤ Precipitación	26
➤ Complejación y quelación	26
3.4.1.2 Factores del suelo relacionados con la biodisponibilidad	26
➤ Ph	27
➤ Contenido de materia orgánica	27
➤ Contenido y tipo de arcillas	27
➤ Potencial redox	27
➤ Óxidos de Fe, Al y Mn	27
3.4.2 Caracterización de Cadmio	28
3.4.2.1 Aportes de Cadmio al Ambiente	28
3.4.2.2 Cadmio en el Suelo	29
3.4.2.3 Cadmio en los Cultivos	30
3.4.2.4 Efecto del cadmio y su Relación con la agricultura y la salud humana	30
3.4.2.5 Cuantificación de Cadmio	31
➤ Extracción Secuencial	31

3.5 PROCESOS DE ADSORCIÓN – DESORCIÓN	32
3.5.1 Isotermas de Adsorción	33
➤ Ecuación de Langmuir	33
➤ Ecuación de Scatchard	33
➤ Ecuación de Freundlich	34
3.6 CULTIVO DE LECHUGA (<i>Lactuta Sativa L.</i>)	34
4. METODOLOGÍA	36
4.1 Ubicación Geográfica	36
4.2 Muestreo	36
4.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y QUÍMICA DEL SUELO	36
4.3.1 Análisis Físicos	36
➤ Humedad mediante el Método Gravimétrico	36
➤ Textura por Bouyoucos	36
➤ Densidad Aparente	37
4.3.2 Análisis Químicos	37
➤ Determinación de pH en Pasta Saturada	37
➤ Acidez Intercambiable	37
➤ Materia Orgánica por el Método de Walckley-Black	38
➤ Capacidad de Intercambio Catiónico	38
➤ Bases Intercambiables	38
➤ Nitrógeno por Kjeldahl	38
➤ Fósforo Disponible por Bray II	39
➤ Fósforo Total	40
4.4 ANÁLISIS DE FERTILIZANTES	40
➤ Determinación de Fósforo	40
➤ Determinación de Cadmio Total	41
4.5 EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE CADMIO EN EL SUELO MEDIANTE ISOTERMAS	41
4.5.1 Evaluación de la Adsorción Inicial de cadmio en el Suelo	41
4.5.2 Evaluación de la Desorción de Cadmio	42
4.5.3 Evaluación de la Adsorción Real de cadmio	43
4.6 DISEÑO EXPERIMENTAL	45
4.6.1 Trasplante del Cultivo de Lechuga (<i>Lactuta Saliva L.</i>)	46
4.7 ANÁLISIS DEL SUELO FERTILIZADO CON FH Y DAP	48
4.7.1 Muestreo del Suelo Fertilizado	48
4.7.2 Determinación de Cadmio Total	48
4.7.3 Especiación de Cadmio mediante la Extracción Secuencial de Tessier	48
4.8 ANÁLISIS DEL CULTIVO DE LECHUGA (<i>Lactuta Sativa L.</i>)	49
4.8.1 Muestreo del Cultivo	49
4.8.2 Determinación de Cadmio Total	51

5. ANÁLISIS DE RESULTADOS	51
5.1 ANÁLISIS FÍSICOS Y QUÍMICOS DEL SUELO	51
5.2 ANÁLISIS DE FERTILIZANTES	53
5.2.1 Determinación de Fósforo	53
5.2.2 Determinación de Cadmio	53
5.3 EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE CADMIO EN EL SUELO MEDIANTE ISOTERMAS	54
5.3.1 Estudio del Proceso de Adsorción Inicial de Cd en el Suelo	54
5.3.1.1 Tendencia de Adsorción	55
5.3.1.2 Isotermas de Adsorción	59
5.3.2 Estudio del Proceso de Desorción de Cd	62
5.3.3 Estudio de la Adsorción Real de Cd	69
5.4 ANÁLISIS DE CADMIO	70
5.4.1 Análisis de Cadmio Inicial	70
5.4.2 Análisis de Cadmio Final	74
6. CONCLUSIONES	76
7. BIBLIOGRAFÍA	78
8. ANEXOS	82

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Principales formas de fosfatos cristalinos	19
Tabla 2. Fosfatos orgánicos, función y estructura	20
Tabla 3. Concentración de cadmio en las rocas	23
Tabla 4. Fuentes de cadmio	29
Tabla 5. Extracción secuencial de Tessier	32
Tabla 6. Contenido, tiempo de aplicación de FH y DAP y recolección de suelo inicial	46
Tabla 7. Extracción secuencial de Tessier	49
Tabla 8. Análisis físicos y químicos del suelo	51
Tabla 9. Contenido de fósforo en los fertilizantes	53
Tabla 10. Contenido de cadmio total en la FH y DAP	54
Tabla 11. Valores para el fenómeno de adsorción inicial de cadmio	55
Tabla 12. Valores para la tendencia de adsorción	55
Tabla 13. Cadmio adsorbido en función de las diferentes dosis de cadmio suministrado (Prueba de Duncan)	56
Tabla 14. Valores del porcentaje de Adsorción	57
Tabla 15. Prueba de Kruskal-Wallis	58
Tabla 16. Valores para las Isotermas de adsorción	59
Tabla 17. Parámetros de la isoterma de Freundlich	60
Tabla 18. Valores para la isoterma de Langmuir linealizada (Scatchard)	61
Tabla 19. Valores para el fenómeno de desorción de cadmio en el Suelo	63
Tabla 20. Porcentaje de desorción de cadmio en el suelo	63
Tabla 21. Porcentaje de desorción en función de las diferentes dosis de cadmio suministrado (Prueba de Duncan)	64
Tabla 22. Valores para la isoterma de Freundlich	65
Tabla 23. Parámetros de la isoterma de Freundlich	65
Tabla 24. Valores para el fenómeno de adsorción real de cadmio	66
Tabla 25. Adsorción real de cadmio en función de las diferentes dosis de cadmio suministrado (Prueba de Duncan)	67
Tabla 26. Porcentaje de adsorción real de cadmio en función de las diferentes dosis de cadmio suministrado (Prueba de Duncan)	68
Tabla 27. Valores de la isoterma de Freundlich para el proceso de adsorción real de cadmio	69
Tabla 28. Parámetros de la isoterma de Freundlich para la adsorción real de cadmio	69
Tabla 29. Fracciones de cadmio en la era 1	70
Tabla 30. Fracciones de cadmio en la era 2	70

Tabla 31. Fracciones de cadmio en la era 3	71
Tabla 32. Valores medios de las fracciones de cadmio en cada uno de los tratamientos	71
Tabla 33. Cadmio asociado a la materia orgánica (Prueba de Duncan)	72
Tabla 34. Cadmio asociado a silicatos (Prueba de Duncan)	73
Tabla 35. Cadmio total (Prueba de Duncan)	73
Tabla 36. Prueba de Kruskal – Wallis con variable de agrupación era	73
Tabla 37. Correlación de Pearson	74
Tabla 38. Análisis final de cadmio en las muestras de suelo y lechuga	75

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Horizontes del suelo	17
Figura 2. Relación entre la concentración relativa de iones fosfato y el pH	18
Figura 3. Adsorción de fósforo en minerales de arcilla 1:1	22
Figura 4. Distribución de las especies acuosas de cadmio según el pH	28
Figura 5. Esquema del ciclo global del cadmio en el sistema suelo-Planta	29
Figura 6. Fósforo soluble en citrato de amonio 1M	40
Figura 7. Evaluación de la adsorción inicial de cadmio	42
Figura 8. Evaluación de la desorción de cadmio	43
Figura 9. Esquema de los procesos de adsorción y desorción de cadmio en el suelo	43
Figura 10. Esquema del diseño experimental	45
Figura 11. Semillero de lechugas (<i>Lactuca Sativa L.</i>)	46
Figura 12. Lechugas trasplantadas después de la germinación	47
Figura 13. Muestras de lechuga para el análisis de cadmio	50
Figura 14. Tendencia de adsorción de cadmio en el suelo	55
Figura 15. Cadmio adsorbido y cadmio en la solución de equilibrio C	57
Figura 16. Cadmio adsorbido en función de cadmio en la solución C	57
Figura 17. Porcentaje de adsorción de cadmio en función del cadmio Suministrado	58
Figura 18. Isotherma de Freundlich	59
Figura 19. Isotherma de Langmuir	61
Figura 20. Isotherma de linealización de Scatchard	62
Figura 21. Porcentaje de desorción de cadmio en función de las diferentes dosis de cadmio suministrado	62
Figura 22. Isotherma de Freundlich para el proceso de desorción	65
Figura 23. Tendencia de adsorción real de cadmio	66
Figura 24. Porcentaje de adsorción real de cadmio en función de las diferentes dosis de cadmio suministrado	68
Figura 25. Isotherma de Freundlich para el proceso de adsorción real de Cadmio	69

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO 1. Parámetros de comparación para niveles de fertilidad en suelos de clima medio (SCCS 2000)	82
ANEXO 2. Análisis estadístico	84
ANEXO 3. Isotermas	85

RESUMEN

El fósforo (P) desempeña un papel importante en la nutrición de las plantas, considerándose junto al nitrógeno (N) y al potasio (K), uno de los elementos básicos para el normal desarrollo de los cultivos, siendo extraído por éstas en cantidades importantes. En suelos ácidos como los del departamento del Cauca, este nutriente presenta problemas de disponibilidad, ya que se puede adsorber aniónicamente, sustituirse isomórficamente o precipitarse con el hierro ó el aluminio presente en este tipo de suelos [1].

La sostenibilidad de la agricultura convencional está basada en la adición de agroquímicos, como los fertilizantes fosfatados. Este tipo de compuestos permiten no sólo el aumento en la concentración del P en el suelo como un nutriente imprescindible para las plantas, sino que también condicionan la entrada de metales pesados como el cadmio (Cd) al suelo y al cultivo radicado sobre él.

El trabajo experimental se llevó a cabo en el laboratorio de Agroquímica de la Universidad del Cauca y el trabajo de campo se realizó en la finca el Rosario, vereda el Retiro, Municipio de Timbío. Se estudió inicialmente el proceso de adsorción-desorción de Cd en muestras de suelo de dicha finca y posteriormente se evaluó la Bioacumulación de este metal en un cultivo de lechuga. Se estableció un diseño totalmente aleatorio con un total de 21 tratamientos repartidos en 3 eras diferentes; los 7 tratamientos establecidos por era consistieron en dosis de fertilizantes fosfatados: fosforita huila (FH) y fosfato diamónico (DAP) necesarias para llevar el P disponible del suelo a un nivel óptimo para el desarrollo del cultivo.

Los procesos de adsorción y desorción de cadmio en el suelo se evaluaron mediante las isotermas de Langmuir, Scatchard y Freundlich, siendo esta última isoterma la que mejor se ajustó a las condiciones experimentales de ambos procesos. La retención de cadmio encontrada fue superior al 90% para todas las dosis evaluadas, sin embargo también se favoreció el proceso de desorción por la posible acción de ácidos tricarbónicos pertenecientes al metabolismo de los microorganismos del suelo, siendo un aspecto desfavorable en términos ambientales pues posiblemente se produce su lixiviación hacia los cuerpos de agua subterráneas. Consecuentemente la retención neta equivale al 75%.

Los parámetros de la isoterma de Freundlich para el proceso de adsorción indican que tanto la capacidad (K) con un valor de 141.026 como la fuerza (n) con un valor de 0.952 presentan un valor alto, y exhiben la fuerte retención de cadmio en el suelo. Los mismos parámetros para el proceso de desorción; $K= 11.53$ y $n= 0.994$, ostentan una sustancial histéresis, lo que sugiere que el cadmio está específicamente adsorbido por la materia orgánica y por las capas de silicatos de arcillas donde queda retenido.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El rendimiento de un cultivo es afectado por diversos factores, entre los que ocupa un lugar muy importante la disponibilidad de los nutrientes esenciales para las plantas en el suelo. Cuando estos nutrientes no están en cantidades adecuadas, hay necesidad de adicionar fertilizantes químicos o enmiendas para suplir las necesidades y corregir condiciones adversas. Desde este punto de vista, podemos afirmar que los fertilizantes y/o abonos orgánicos son indispensables para una buena producción lo que se conoce como “agricultura biosostenible” [2].

Los suelos del Cauca se caracterizan por la deficiencia de P, la indisponibilidad de este nutriente en la solución del suelo para que las plantas lo absorban es a causa de procesos de adsorción aniónica, sustitución isomórfica o precipitación con compuestos de hierro ó aluminio presentes en este tipo de suelos. Para corregir la escasez de P los agricultores se ven en la necesidad de adicionar fuentes de este nutriente ya sea en forma de fertilizantes o enmiendas que compensen el requerimiento de sus cultivos.

En el Cauca una de las hortalizas más cultivadas por los agricultores es la lechuga, no solamente por su valor nutricional si no por la facilidad de cultivo, su rentabilidad y alto consumo. Para el desarrollo y crecimiento de esta hortaliza se hace necesario suministrar nutrientes como el fósforo. Para remediar su necesidad se utilizan entre otros fosforitas de diferente índole debido a que es un fertilizante natural de bajo costo, también se utilizan fuentes sintéticas como el DAP. Las fosforitas contienen además de los fosfatos de Calcio, metales pesados como el cadmio (Cd), de tal manera que su aplicación continuada puede generar acumulación de este metal no solamente en el suelo si no también en el cultivo y posteriormente en el organismo de quienes consuman el alimento.

La presencia de Cd en los suelos y el riesgo de ingreso de este elemento a la cadena alimenticia, ha generado mundialmente una preocupación creciente, debido al efecto tóxico de este elemento en humanos y animales. El Cd una vez consumido, puede acumularse en el riñón y en el hígado, puede alterar el sistema óseo, produciendo una enfermedad denominada Itai-Itai que fue detectada por primera vez en Japón [3].

Este trabajo se convierte en el primer estudio en el departamento del Cauca que pretende realizar un análisis profundo acerca de la acumulación de este metal tanto en la solución del suelo como en la hortaliza, de manera que pueda afirmarse o descartarse un problema de contaminación ambiental.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

Determinar la presencia de Cd en un cultivo de lechugas sembrado en un suelo Caucano que ha sido tratado químicamente con dos fertilizantes fosfatados.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar física y químicamente el suelo a estudiar.
- Determinar la concentración inicial de Cd tanto en los fertilizantes fosfatados utilizados en la región como en el suelo proveniente de la finca El Rosario del municipio de Timbio-Cauca.
- Implantar el cultivo de lechuga aplicando dichos fertilizante fosfatados
- Determinar la concentración de Cd en la lechuga y el suelo utilizado para la siembra después de la aplicación de los fertilizantes fosfatados y evaluar la retención de Cd en muestras de este suelo mediante isothermas de adsorción-desorción.

3. FUNDAMENTO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

3.1 El suelo

El suelo es un sistema complejo en donde coexisten en estrecho equilibrio tres fases: Sólida, líquida y gaseosa. La fase sólida está constituida principalmente por sustancias inorgánicas de diferente composición química, algunas de ellas son mezclas de compuestos denominadas rocas, cuya meteorización conduce a los minerales primarios y secundarios formadores del suelo. La fase líquida se define como una solución que posee equilibrio de electrolitos, de gran importancia para la nutrición de las plantas, en ella se encuentra presentes todos los nutrientes necesarios para los diferentes cultivos como nitrógeno, fósforo, potasio, calcio, magnesio, azufre, cobre, cinc, hierro, manganeso, entre otros; también contiene moléculas orgánicas solubles de peso molecular reducidas. Las concentraciones de estos elementos en la solución del suelo dependen de sus propiedades físicas y químicas, como de la presencia y solubilidad de sus componentes inorgánicos y orgánicos, su temperatura y presión de los diferentes gases en su atmósfera. La fase gaseosa ocupa volúmenes que oscilan de cero al 45% del volumen total. Sus componentes principales son los mismos que los del aire en la atmósfera: nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono, vapor de agua y los gases inertes [4].

El suelo tiene capas características, llamadas horizontes que pueden diferenciarse visualmente por características como color, textura, estructura entre otros.

3.1.1 Horizontes del Suelo

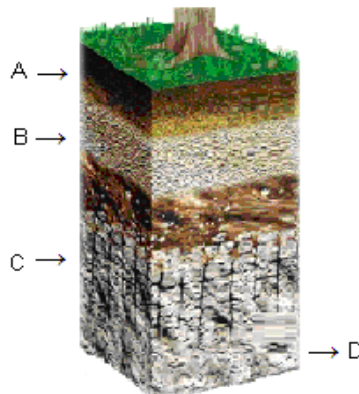
Horizonte A: Es la capa más superficial, fácilmente reconocible por su color oscuro debido a que es la más rica en materia orgánica sin descomposición.

Horizonte B: corresponde al suelo con altos contenidos de materia orgánica totalmente descompuesta. El material lixiviado se acumula en este horizonte.

Horizonte C: es un suelo mineral con grandes cantidades de arcilla y empieza a observarse rocas muy pequeñas. El material lixiviado se acumula en este horizonte.

Horizonte D: se encuentra roca madre fragmentada. Se compone de trozos de roca suelta ligeramente meteorizados.

Figura 1. Horizontes del suelo



En ocasiones los contenidos de los nutrientes o metales inherentes a la naturaleza de los fertilizantes que se adicionan al suelo para suplir las necesidades de los cultivos sufren procesos de adsorción o se lavan sobre los perfiles del suelo, disminuyendo la efectividad de los mismos [5].

3.2 El fósforo

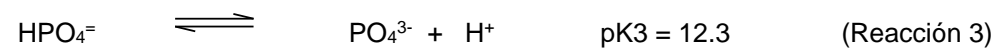
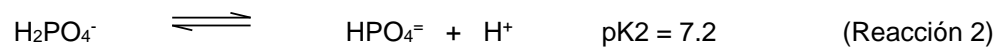
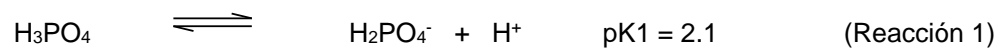
El fósforo es un elemento esencial para todas las formas de vida: Animal, vegetal y microbiano. Participa en muchas fases del metabolismo celular ya que hace parte de estructuras como ácidos nucleicos: DNA y RNA moléculas fundamentales en el flujo de la información genética; del sistema ATP-ADP, esencial para la transformación de energía en procesos catabólicos y anabólicos; de fosfolípidos, moléculas constituyentes de las membranas biológicas y de varias proteínas y enzimas esenciales en el funcionamiento celular [6].

Entre los tres elementos principales (N, P, K), el fósforo es requerido por las plantas generalmente en menores cantidades; sin embargo, su estudio ha adquirido la mayor importancia a causa de la baja disponibilidad de este elemento en la mayoría de los suelos agrícolas del mundo, debido no sólo a que su contenido total es bajo, sino también a las múltiples reacciones en las que está involucrado con las partículas del suelo, llevándolo a formas no asimilables [7].

3.2.1 Formas del fósforo en el suelo

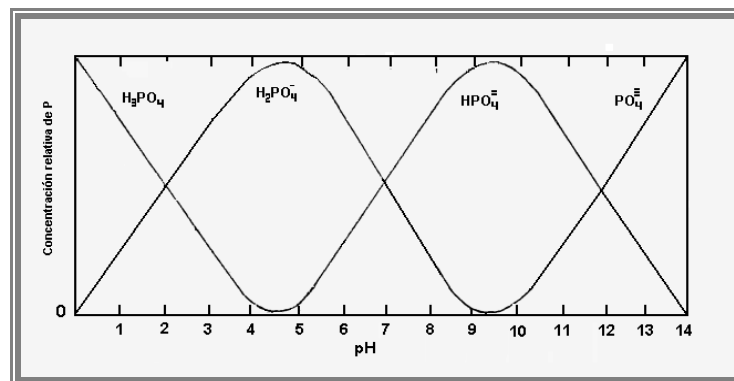
El fosfato en la solución del suelo representa la fracción más pequeña, pero a la vez la más importante para la planta, debido a que son estos aniones disueltos los que ella absorbe.

La química del fósforo está relacionada con las formas iónicas del ácido fosfórico (H_3PO_4). Este ácido tiene tres constantes de disociación según las reacciones 1, 2 y 3:



El predominio de una u otra de las formas iónicas depende del pH. La figura 2 muestra la concentración relativa de fosfatos en sus distintas formas iónicas, en función del pH. Se observa que a valores de pH comprendidos entre 4.5 y 7.0 (comunes en los suelos), las formas dominantes son H_2PO_4^- y HPO_4^{2-} [7]

Figura 2. Relación entre la concentración relativa de iones fosfato y el pH [7]



Los fosfatos del suelo se pueden dividir en dos grandes grupos: inorgánicos y orgánicos.

- **Fósforo inorgánico:** los iones hidrógeno del ácido fosfórico se reemplazan por cationes, formando sales. Este tipo de fósforo comprende fosfatos de forma química bien definida o fosfatos cristalinos y fosfatos amorfos.

Las principales formas de fosfatos cristalinos se muestran en la tabla 1. Todas ellas son de menor solubilidad que los compuestos fosfatados orgánicos.

Tabla1. Principales formas de fosfatos cristalinos [8]

Fosfatos	Denominación	Composición	Características
Calcio	hidroxiapatita	$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \text{Ca}(\text{OH})_2$	mayor abundancia
	oxiapatita	$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \text{CaO}$	mayor abundancia
	fluorapatita	$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \text{CaF}_2$	mayor solubilidad
	carbonatoapatita	$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \text{CaCO}_3$	mayor solubilidad
	fosfato tricálcico	$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	
	fosfato bicálcico	CaHPO_4	
	fosfato monocálcico	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	
Hierro	vivianita	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	
	estregita	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
Aluminio	variscita	$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	

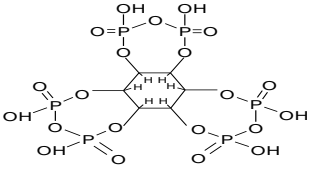
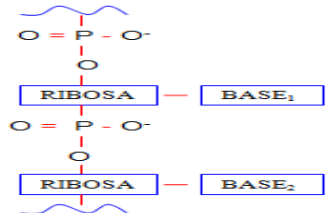
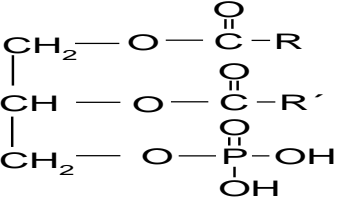
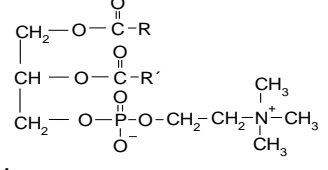
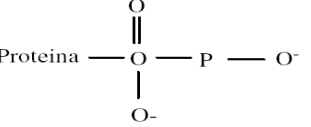
Por otro lado se deben considerar formas químicamente no bien definidas, no bien cristalizadas o amorfas, como los fosfatos adsorbidos al complejo coloidal y los ocluidos en los hidróxidos de Al, Fe y Mn a través de su proceso de cristalización y crecimiento. Estos fosfatos se denominan, generalmente, fosfatos ocluidos o inertes [4]

- **Fósforo orgánico.** El nivel de fósforo orgánico (Po) en los suelos puede variar generalmente entre 25 y 75%, en casos extremos estos límites pueden extenderse hasta 3 y 85% del fósforo total. Estas variaciones en el contenido de fósforo orgánico dependen de diversos factores tales como la temperatura, precipitación pluvial, acidez del suelo, grado de desarrollo, material parental y drenaje entre otros [6].

Las principales fuentes de fósforo orgánico son los residuos tanto vegetales como animales que forman parte del material humificado, el cual estabiliza la matriz del suelo. Para que el fósforo presente en los compuestos orgánicos esté disponible, necesita ser hidrolizado y mineralizado por la población microbiana, lo cual es un proceso fundamental en la relación ión ortofosfato – planta y el mantenimiento del ciclo del fósforo en el ecosistema. A través de un proceso de mineralización, compuestos de Po representan una fuente de P importante para plantas y microorganismos en suelos con niveles bajos de P disponible, y en sistemas sin fertilizar [8].

Los fosfatos orgánicos comprenden varios tipos de moléculas relacionados en la tabla 2

Tabla 2. Fosfatos orgánicos, función y estructura

Forma	Función	Estructura
Fosfatos de Inositol	Componentes de granos de cereales en forma de fitatos de Ca y Mg, también pueden ser origen microbial, ya que varios microorganismos pueden sintetizar esta molécula.	 <p>Hexafosfato de Inositol</p>
Ácidos Nucleicos	El fósforo forma parte de moléculas importantes como son los ácidos nucleicos (AND, ARN), el ATP y otros compuestos fosforados.	 <p>Representación de los ácidos nucleicos</p>
Fosfolípidos	Son moléculas anfipáticas porque en su estructura poseen regiones no polares debidas a cadenas hidrocarbonadas de ácidos grasos y regiones polares de las que hace parte el grupo fosfato. La cantidad total de fosfolípidos en el suelo es en general menor de 5µg/g.	 <p>Fórmula general de los fosfolípidos</p>
Fosfatos metabólicos	Como la lecitina, es una Fosfatidilcolina	 <p>lecitina</p>
Fosfoproteínas	Proteínas cuyo grupo prostético es el ácido fosfórico.	 <p>Estructura general</p>

3.2.2. Fijación de fósforo

El proceso por el cual los fosfatos solubles, generalmente aplicados en forma de fertilizante, pasan a formas menos solubles a través de su reacción con partículas orgánicas e inorgánicas del suelo, se conoce como retención o fijación de fósforo. Como consecuencia, se restringe la movilidad del fósforo en el suelo y disminuye su posibilidad de ser absorbido por las plantas [7]. Las partículas involucradas en la fijación de P son los compuestos de hierro, aluminio, calcio y coloides orgánicos que desencadenan reacciones de precipitación, adsorción superficial y sustitución isomórfica.

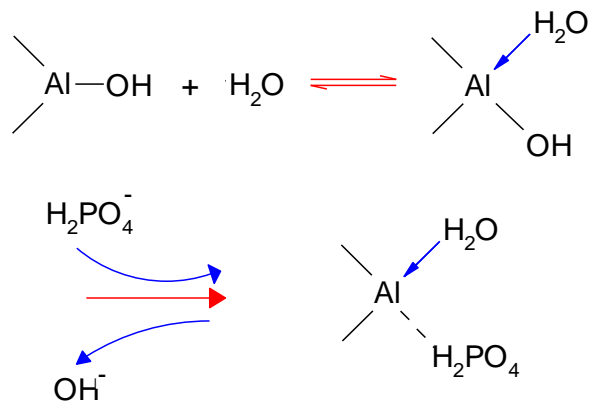
➤ Mecanismos de precipitación

Los fosfatos de aluminio y hierro tienden a acumularse en suelos ácidos, mientras que los fosfatos de calcio predominan en suelos alcalinos. El rango de pH de 6 a 7 es el mejor desde el punto de vista de disponibilidad de este elemento para la planta, ya que en este rango el aluminio y el hierro están precipitados como hidróxidos y el fosfato está en solución. Por encima de pH 7, los fosfatos de calcio se vuelven insolubles [6].

➤ Adsorción de fósforo por minerales arcillosos

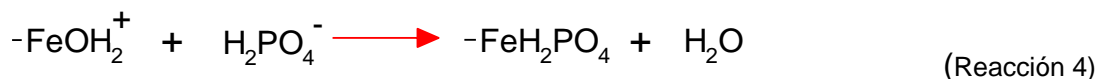
Los minerales arcillosos que entran en la composición de los suelos, adsorben el anión fosfato con mayor fuerza a un pH ácido. Existe una correlación directa entre la adsorción de fósforo y el contenido de arcilla del suelo, pero los distintos tipos de arcilla varían en la capacidad de adsorción de fosfatos. Entre las arcillas con mayor capacidad de adsorción está la caolinita (1:1) probablemente debido a su mayor contenido de grupos Al-OH expuestos en la superficie. La capa de alúmina está cubierta de tetraedros solo por un lado, y a valores bajos de pH puede crearse una capa superficial positiva al formarse grupos $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$. En arcillas tipo montmorillonita (2:1) como la bentonita, la capa de alúmina está bloqueada en ambos lados por tetraedros de Si-O, disminuyendo así la posibilidad de adsorción de aniones. Las reacciones que se dan probablemente en una arcilla tipo caolinita, comprende la interacción de dos regiones OH del borde de la arista y una tercera se refiere a la oclusión superficial del fosfato en una zona amorfa de la superficie de la arcilla. La fase inicial en la fijación se cree que es la hidratación seguida de una sustitución de grupos Al-OH por fosfato como se muestra en la figura 3 [9].

Figura 3. Adsorción de fósforo en minerales de arcilla 1:1

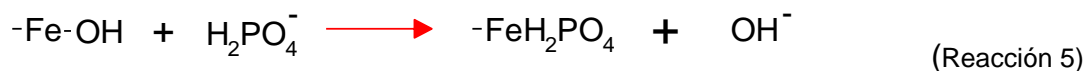


- **Adsorción de fósforo por compuestos de hierro y aluminio.** El proceso de sorción de fosfatos por óxidos de hierro, puede ocurrir de varias maneras:

a. Sorción química de fosfatos en las superficies protonadas

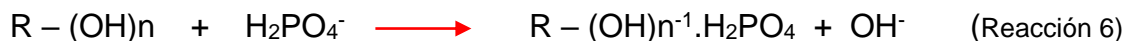


b. Sorción química mediante sustitución de grupos OH de la superficie



➤ **Sustitución isomórfica**

Los iones fosfatos (número de coordinación 4), encajan bien en los sitios ocupados por los tetraedros de silicio de los silicatos. Por tanto, cuando se aplican fosfatos al suelo ocurre algún grado de sustitución de fósforo por sílice en los enrejados arcillosos. Otra forma de sustitución isomórfica se presenta al intercambiarse el ión fosfato, por iones hidroxilo en el enrejado de los minerales. En este caso hay desprendimiento de OH^- y el pH tiende a subir. Las siguientes reacciones, ilustran este fenómeno ^[10]:



En el primer caso se origina OH⁻, en el segundo H₂O y carga negativa libre. Este fenómeno explica el aumento de carga negativa cuando se fosfatan los suelos [7].

Para solucionar la deficiencia de fósforo en el suelo, los técnicos se limitan a recomendar la aplicación de altas y repetidas dosis de fertilizantes minerales que producen acidez al suelo. Otra forma de solucionar tal deficiencia, es recomendar también la aplicación de altas dosis de abonos orgánicos, sin embargo, no existe un control químico que permita evaluar el grado de humificación de ellos, siendo generalmente bajo; de esta manera, su aplicación causa daño al suelo [4].

3.3 Fertilizantes fosfatados

Con el propósito de suplir las necesidades de P en el suelo para el desarrollo de un cultivo se emplean fertilizantes fosfatados. Respecto a su origen, éstos se obtienen a partir de la roca fosfórica compuesta prácticamente por todos los elementos químicos de la tabla periódica. La denominación roca fosfórica es un término general que describe un conjunto de minerales naturales que contienen una elevada concentración de compuestos fosfatados. Existen dos tipos principales de roca fosfórica, ígnea y sedimentaria, las cuales tienen grandes diferencias en características mineralógicas, texturales y químicas. La composición de la roca fosfórica depende ampliamente de su tipo y origen. Las rocas sedimentarias, por ejemplo, contienen altas concentraciones de metales pesados que participan en el ambiente como elementos contaminantes, entre ellos se encuentra: Cd, As, Sb, V, Cr, Zn, Cu, Ni, etc [11]. Las rocas sedimentarias presentan, por ejemplo, las mayores concentraciones de Cd (Tabla 3). Las fosforitas alcanzan concentraciones de hasta 980 mg.kg⁻¹ de Cd, aspecto interesante de destacar ya que de esta roca se derivan los fertilizantes fosfatados que se utilizan en los sistemas agrícolas [12]. En el caso del Departamento del Cauca la fertilización fosfatada es muy necesaria en la mayoría de sus suelos de origen volcánico, debido a que éstos retienen el fósforo no dejándolo disponible para las plantas.

Tabla 3. Concentración de cadmio en las rocas [12]

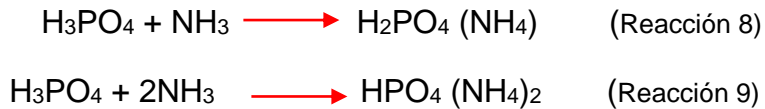
Tipo de Roca	Rango (mgkg⁻¹)
Rocas ígneas	
Riolitas	0.03-0.57
Granitos	0.01-1.60
Basaltos	0.01-1.60
Rocas Metamórficas	
Gneises	0.007-0.26
Esquistos	0.005-0.87
Rocas Sedimentarias	
Esquistos y arcillas	0.017-11
Esquistos negros	0.30-219
Carbonatos	0.007-12

Fosforitas	10-980
Carbón	0.01-300

3.3.1 Fosforita Huila (FH) y fosfato diamónico (DAP) [2]

Los fosfatos monoamónico $\text{H}_2\text{PO}_4(\text{NH}_4)$ (MAP) y diamónico $\text{HPO}_4(\text{NH}_4)_2$ (DAP) son los fertilizantes actualmente más utilizados para corregir la deficiencia de P en los suelos agrícolas debido a su alta solubilidad. Sin embargo el DAP ha alcanzado mayor importancia que el MAP por su mayor contenido de fósforo con un porcentaje total del 46 %.

En general las reacciones 8 y 9 muestran la producción tanto de MAP como de DAP.



El DAP es un producto con alta solubilidad en agua, lo que asegura una rápida respuesta a la fertilización. El Nitrógeno incluido en este fertilizante permite cubrir parte de las necesidades del cultivo por este nutriente durante el primer período de crecimiento de la planta.

Las fosforitas, son fosfatos de calcio que se utilizan también como fertilizantes, debido a su bajo precio atribuido a que el proceso de síntesis de este tipo de fertilizante es mucho más simple en comparación con el tratamiento al que se debe someter la roca fosfórica para obtener el DAP. El porcentaje de fósforo que puede ser asimilado por la planta después de la adición de la fosforita a un suelo aumenta a medida que el contenido de flúor y el tamaño de las partículas en dicho fertilizante disminuyen, por lo tanto entre más fina sea la fosforita mayor efectividad. En diversos departamentos de Colombia existen varias minas de roca fosfórica, en el Departamento del Huila a la roca fosfórica sometida a diversos procesos de transformación para obtener la fosforita se le conoce como Fosforita Huila, este tipo fosforita se comercializa en el departamento del Cauca.

Como se mencionó anteriormente existen metales pesados en la roca fosfórica y en consecuencia en los fertilizantes fosfatados producto del procesamiento de esta roca.

3.4 Metales pesados

El término de metal pesado se refiere a cualquier elemento químico metálico que tenga una relativa alta densidad y sea tóxico o venenoso en concentraciones incluso muy bajas. Los ejemplos de metales pesados o algunos metaloides,

incluyen el mercurio (Hg), cadmio (Cd), arsénico (As), cromo (Cr), talio (Tl), y plomo (Pb), entre otros. Estos compuestos se encuentran generalmente como componentes naturales de la corteza terrestre, en forma de minerales, sales u otros compuestos. No pueden ser degradados o destruidos fácilmente de forma natural o biológica ya que no tienen funciones metabólicas específicas para los seres vivos. Los metales pesados son peligrosos porque tienden a bioacumularse en diferentes cultivos ^[13].

La bioacumulación significa un aumento en la concentración de un producto químico en un organismo vivo en un cierto plazo de tiempo, comparada a la concentración de dicho producto químico en el ambiente ^[3].

Como elementos traza, algunos metales pesados (por ejemplo, cobre (Cu), selenio (Se), zinc (Zn)) son esenciales para mantener un correcto metabolismo en los seres vivos y en particular en el cuerpo humano. Sin embargo, en concentraciones altas pueden conducir al envenenamiento ^[13]. No obstante, la presencia de metales como el Cd aún a bajas concentraciones ha generado mundialmente una preocupación creciente, debido al efecto tóxico de este elemento en humanos y animales. El Cd una vez consumido, puede acumularse en el riñón y en el hígado, puede alterar el sistema óseo, produciendo una enfermedad denominada Itai-Itai que fue detectada por la primera vez en Japón ^[14].

3.4.1 Biodisponibilidad de metales pesados ^[15]

En el suelo los metales se asocian con distintas fracciones: (1) en solución, como iones de metal libre y complejos metálicos solubles, (2) adsorbida en los sitios de intercambio de los constituyentes inorgánicos del suelo, (3) ligada a la materia orgánica, (4) precipitadas como óxidos, hidróxidos y carbonatos, y (5) residual en las estructuras de los minerales silicatados. Para que se produzca extracción de los metales por la planta, estos deben estar biodisponibles. La biodisponibilidad depende de la solubilidad y movilidad de los metales en la solución del suelo. Solo los metales asociados con las fracciones 1 y 2 son disponibles para las plantas.

3.4.1.1 Procesos del suelo involucrados en la biodisponibilidad de metales pesados ^[16]

La biodisponibilidad depende de la solubilidad de los metales y de su capacidad de adsorción en la fracción coloidal del suelo. La interacción entre los distintos procesos como intercambio catiónico, adsorción/desorción, precipitación/disolución y formación de complejos afectan la distribución de los metales entre la solución del suelo y la fase sólida siendo responsables de su movilidad y biodisponibilidad.

➤ **Intercambio catiónico**

Todos los suelos presentan cargas negativas en la superficie de sus constituyentes. De acuerdo con el principio de electro-neutralidad, las cargas negativas en la superficie de los coloides son neutralizadas por una cantidad equivalente de cationes en la solución del suelo, los que pueden ser adsorbidos. Esta adsorción de cationes es denominada “adsorción no específica”, que se caracteriza porque el ion es atraído electrostáticamente por las superficies cargadas de la fracción coloidal del suelo, formando complejos de esfera externa.

➤ **Adsorción específica**

La adsorción específica es un fenómeno de alta afinidad involucrando mecanismos de intercambio entre el metal y el ligando de la superficie de los coloides por medio de enlaces covalentes o iónicos. Como consecuencia de la adsorción específica, los metales son removidos de la solución del suelo y retenidos de la superficie de los coloides formando moléculas estables, llamados complejos de esfera interna. Este mecanismo muchas veces no es reversible.

➤ **Precipitación**

Los iones metálicos en la solución del suelo pueden precipitar con un agente químico, generalmente aniones como fosfatos, sulfatos o carbonatos. También pueden precipitar como hidróxidos al reaccionar con los iones de la solución. La precipitación de metales pesados está relacionada con suelos alcalinos y calcáreos con concentraciones relativamente altas de metales pesados, y además a condiciones que favorezcan una baja solubilidad de estos metales o a que existan pocos sitios de adsorción específica.

➤ **Complejación y quelación**

La quelación ocurre cuando un ligando polidentado, generalmente una molécula orgánica grande ocupa dos o más sitios de coordinación alrededor de un ión metálico central. Dentro de los ligandos complejantes orgánicos se encuentran el ácido cítrico, oxálico y gálico, además de ácidos orgánicos más estructurados, como aquellos pertenecientes a la fracción húmica y fúlvica solubles. Los hidróxidos y el ión cloruro son considerados como los ligandos inorgánicos más importantes.

3.4.1.2. Factores del suelo relacionados con la biodisponibilidad ^[17]

Los factores que afectan la concentración de los metales en la solución del suelo, afectan también la biodisponibilidad, por lo tanto, esta depende de la naturaleza del metal, su interacción con los coloides del suelo, las propiedades del suelo y el tiempo de contacto del suelo con el metal. Los factores que afectan la

biodisponibilidad del metal son: pH, potencial redox, textura, contenido y tipo de arcillas, materia orgánica y la presencia de óxidos de Fe, Mn y Al.

➤ **pH**

El pH del suelo afecta la especiación metálica, solubilidad, adsorción e intercambio de iones en el suelo. Además afecta los procesos de ingreso del metal a las raíces de las plantas. En suelos ácidos se produce una competencia entre los iones H^+ con los cationes metálicos por los sitios de intercambio. A pH bajo se produce desorción de los metales pesados, aumentando su concentración en la solución del suelo y por lo tanto su biodisponibilidad. Al aumentar el pH los metales pesados son removidos de la solución del suelo y adsorbidos por los coloides del suelo, disminuyendo su biodisponibilidad. El pH del suelo también afecta la carga eléctrica de los componentes de la fracción coloidal del suelo. Por lo tanto en suelos con carga variable, la retención de cationes metálicos aumenta en la medida que el pH del suelo sea más alto y se reduce al acidificarse el suelo.

➤ **Contenido de materia orgánica**

La materia orgánica del suelo se compone de sustancias húmicas y no húmicas, siendo las sustancias húmicas las sustancias más estables de los suelos (ácidos fúlvicos, ácidos húmicos y huminas), además contienen un grupo grande de grupos funcionales (CO_2 , OH, $C=C$, COOH, SH, CO_2H) que tienen una alta afinidad por los iones metálicos, pudiendo formar complejos órgano-metálicos.

➤ **Contenido y tipo de arcillas**

La mayor parte de las arcillas se caracterizan por tener cargas eléctricas principalmente negativas en su superficie. Estas cargas son responsables de la CIC del suelo, constituyen un freno al movimiento de los cationes metálicos en la solución del suelo, es decir que retienen por un tiempo más prolongado los metales en el suelo y disminuyen su solubilidad y biodisponibilidad.

➤ **Potencial redox**

Las condiciones de oxido-reducción pueden influenciar la biodisponibilidad de un metal. La condición redox afecta los metales presentes en la solución del suelo alterando su solubilidad, especialmente en suelos inundados en donde se favorece la reducción, como resultado de la poca aireación incrementando la biodisponibilidad de algunos metales como el Mn, Cd, Cu, Cr y Zn.

➤ **Óxidos de Hierro, Aluminio y Manganeso**

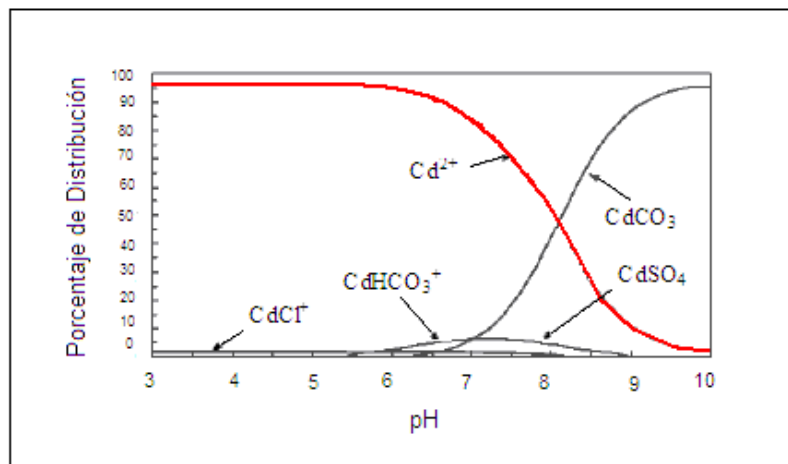
Los óxidos hidratados de Fe, Mn y Al adsorben metales pesados forma específica y determinan su biodisponibilidad. También influyen en la capacidad de

intercambio catiónico pues dependiendo el pH pueden tener carga negativa en su superficie.

3.4.2 Caracterización del cadmio

El cadmio, por su densidad de $8,25 \text{ g.cm}^{-3}$, forma parte de los metales pesados, término aplicado a los elementos con una densidad superior a 6 g.cm^{-3} . Otra denominación es elemento traza, es decir, elemento presente en la corteza terrestre en un valor inferior a 1% [12]. El cadmio (número atómico 48; masa atómica relativa 112,40) es un elemento metálico que pertenece, junto con el zinc y el mercurio, al grupo 12 de la tabla periódica. A un rango de pH comprendido entre 3 y 6 la mayor contribución en la solución del suelo está dominada por la especie del cadmio Cd^{2+} , pero, este metal puede formar los siguientes complejos iónicos: CdCl^+ , CdOH^+ , CdHCO_3^+ , CdCl_3^- , CdCl_4^{2-} , $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ y $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ además de complejos orgánicos a rangos de pH determinados [18]. La Figura 4 representa la distribución de las especies acuosas de Cd según el pH.

Figura 4. Distribución de las especies acuosas de cadmio según el pH [18]



3.4.2.1 Aportes de cadmio al ambiente

El cadmio ingresa al ambiente mediante diversas fuentes tanto naturales como antropogénicas (Tabla 4).

Tabla 4. Fuentes de cadmio [19]

Antropogénicas	Naturales
<ul style="list-style-type: none"> ○ Lodos Residuales y Estiércol ○ Fertilizantes fosfatados y nitrogenados ○ Industria de plateado y galvanizado ○ Industria de esmaltado y vitrificado ○ Minería de Zinc, Cobre, Plomo y otros metales ○ Industria de fundición de metales ○ Incineración ○ Industria de alimentos fosfatados para animales 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Actividades Volcánicas ○ Rocas

En la corteza terrestre el cadmio se encuentra en cantidades muy bajas (< 1 mg kg⁻¹), en promedio se encuentran valores de 0,1 a 0,2 mg.kg⁻¹. Sin embargo, en los suelos su contenido fluctúa entre valores menores de 1 a 3 mg.kg⁻¹ de Cd. La concentración de cadmio en un suelo no contaminado es inferior a 1 mg.kg⁻¹. Las concentraciones del cadmio podrían aumentar dependiendo de las actividades humanas, el material parental del suelo y de condiciones climáticas locales. Otra fuente de cadmio que afecta directamente al ser humano es el humo de tabaco que corresponde a una fuente de contaminación interna de cadmio [19].

3.4.2.2 Cadmio en el suelo

El comportamiento del Cd incorporado al suelo está en función del tipo de reacción química y en los diversos procesos físicos y biológicos que ocurren en el suelo. Las principales reacciones involucradas en las interacciones entre los metales y los componentes del suelo son las de adsorción, precipitación y formación de complejos. La disponibilidad y movilidad del Cd en el suelo dependen del pH, humedad, materia orgánica, tipo y cantidad de arcilla, además de la cantidad y número de años de aplicación de fertilizantes fosfatados. El Cd puede ser absorbido por las plantas como Cd²⁺ y se encuentra en mayor cantidad en aquellas hortalizas como lechuga, espinacas y apio, que finalmente son consumidas por el hombre [20]. Los procesos a los que se ve sometido el cadmio en el suelo se muestran en la figura 5.

Figura 5. Esquema del ciclo global del cadmio en el sistema suelo-planta



3.4.2.3 Cadmio en los cultivos

El uso continuo de la fertilización fosfatada para obtener una buena siembra y prospera cosecha genera un aumento en la concentración de cadmio en la solución del suelo, hasta límites que sobrepasan los niveles permisibles de este elemento en el medio, generando posibles problemas en la salud, toxicidad en las plantas y posible contaminación de la cadena alimenticia [21].

El comportamiento de las plantas superiores frente a los metales no es uniforme. Las especies vegetales e, incluso, las variedades difieren, entre sí, en su capacidad para absorber metales, acumularlos y tolerarlos. Los mecanismos para tolerar mayores contenidos de metales son diversos. Así, algunas especies son capaces de ligar los metales a las paredes celulares, introducirlos en las vacuolas, complejarlos con ácidos orgánicos o sufren adaptaciones enzimáticas que les permiten realizar sus funciones en presencia de cantidades elevadas de metales pesados. Las plantas se han clasificado en tres tipos, **excluyentes**, **indicadoras** y **acumuladoras**, en función de su comportamiento ante la presencia de metales en el ambiente. Así, las excluyentes restringen la entrada o la translocación de metales tóxicos. Esto les permite vivir en ambientes con elevadas concentraciones de metales. Las indicadoras reflejan el incremento de metal producido en el entorno. Por último, las acumuladoras incrementan activamente metales en sus tejidos [12]. Vegetales de hoja como la lechuga y la espinaca han sido empleados para remediar la contaminación de metales pesados por su carácter acumulador [20].

3.4.2.4 Efecto del cadmio y su relación con la agricultura y la salud humana

En el sector agropecuario la preocupación por los metales pesados se centra principalmente en la adición de fertilizantes, el uso de biosólidos, el uso de lodos y el agua de riego. De modo particular la preocupación por la disponibilidad de Cd en los suelos se centra en la adición de fertilizantes fosfatados [22].

Algunos países se han preocupado seriamente del desarrollo de estrategias para la reducción del cadmio ya sea en el origen de la fabricación de fertilizantes fosfatados, usando rocas fosfóricas de bajo contenido en cadmio, o en campo, usando fertilizantes fosfatados con menores concentraciones de este metal ^[23].

Sin embargo, hasta que no haya un riguroso control sobre la producción y empleo de los fertilizantes de P, el contenido de metales pesados como el Cd en los suelos seguirá en progreso, afectando de manera directa a las plantas sembradas o de manera indirecta al hombre mediante la cadena alimenticia. La absorción de Cd por las plantas es generalmente el primer paso para la entrada de éste en la cadena alimentaria. La absorción y posterior acumulación dependen en primera instancia del movimiento del Cd desde la solución en el suelo a la raíz de la planta y en segunda instancia de la facilidad de las plantas en absorber y convivir con un exceso de Cd.

3.4.2.5 Cuantificación de cadmio

➤ Extracción secuencial

Los metales pesados y traza como el Cadmio pueden formar parte de la solución y de la fase sólida del suelo. En esta última están distribuidos entre los distintos componentes del suelo y su asociación con ellos da lugar a nuevas formas químicas que determinan su movilidad y por lo tanto su disponibilidad. Estas formas son las de metal soluble, intercambiable, complejoado o adsorbido en la materia orgánica, adsorbido u ocluido en los óxidos y carbonatos, asociado con minerales de arcilla y con minerales primarios. El conocimiento de las formas químicas del metal en el suelo entrega mayor información acerca de su distribución y, para determinarlas, se han desarrollado procedimientos de extracción secuencial la cual está basada en una solubilización secuencial de los metales, utilizando reactivos químicos que van incrementando su capacidad de extracción en cada etapa sucesiva del fraccionamiento. La información que proporciona este procedimiento es potencialmente útil para predecir la movilidad y la disponibilidad de los metales pesados en los suelos agrícolas y suelos contaminados ^[24]. El método de Tessier es un método de extracción secuencial de metales pesados, y en este trabajo se empleó para determinar la forma en que el cadmio está en el suelo. En la especiación de Tessier el suelo se somete a cinco extracciones diferentes con el objetivo de determinar cinco fracciones de cadmio en el suelo ^[25] (Tabla 5).

Tabla 5. Extracción secuencial de Tessier [26]

Fracción	Extracción
Fracción 1 Cadmio Intercambiable	Extracción 1. El suelo se agita por 2h con Cloruro de Magnesio (MgCl ₂) a pH= 7 de Concentración 1M.
Fracción 2 Cadmio Asociado a Carbonatos	Extracción 2. El suelo proveniente de la extracción 1 se agita por 5h con Acetato de Sodio (CH ₃ COONa) de concentración 1M a pH= 5 (El pH se ajusta con ácido acético)
Fracción 3 Cadmio Asociado a óxidos de Fe y Mn	Extracción 3. El suelo proveniente de la extracción 2 se agita por 7h con cloruro de hidroxilamina (NH ₂ OH.HCl) de concentración 0.04M en ácido acético 25% (v/v). T= 96°C
Fracción 4 Cadmio Asociado a la Materia Orgánica	Extracción 4. Al suelo proveniente de la extracción 3 se le adiciona HNO ₃ y H ₂ O ₂ 30%, el pH se ajusta a 2 con HNO ₃ , en seguida se agita por 2h. Luego se adiciona Acetato de Amonio (CH ₃ COONH ₄) de concentración 3.2M en HNO ₃ al 20%.
Fracción 5 Cadmio Residual	Extracción 5: El suelo proveniente de la extracción 4 se somete a una digestión con ácido perclórico y ácido nítrico en relación 3:1 (HClO ₄ : HNO ₃ (3:1)), luego de llevar a sequedad se adiciona HF, y nuevamente se somete a sequedad.

Las extracciones de Cadmio anteriormente exhibidas, se llevan a un volumen final fijo, luego de centrifugar a 3000rpm y filtrar. Finalmente se guardan en frascos plásticos hasta su posterior análisis por absorción atómica.

3.5 Procesos de adsorción - desorción

Los estudios de adsorción/desorción son útiles para proporcionar información esencial sobre la movilidad de las sustancias químicas y su distribución en los compartimentos edáfico y acuático de la biosfera. Esta información puede ser utilizada en la predicción o estimación, por ejemplo, de la capacidad de una sustancia química para su degradación, transformación y absorción por organismos, lixiviación a través del perfil edáfico, volatilidad desde el suelo, arrastre de la tierra hasta las aguas naturales [27].

En este trabajo se estudiarán los procesos de adsorción – desorción de cadmio en un suelo cultivado con lechuga, ya que estos procesos controlan la movilidad y biodisponibilidad de dicho metal en el sistema suelo-planta. Mediante los distintos modelos de adsorción y desorción se puede saber si los metales están enlazados de manera reversible o irreversible [28].

El tipo más usual de ensayo llevado a cabo para el proceso de adsorción-desorción es simplemente equilibrar las muestras de un suelo a temperatura constante (isoterma) con una gama de cantidades iguales de soluciones con diferentes concentraciones de la sustancia de interés a adsorber (adsorbato), y determinar la cantidad remanente después de la adsorción.

3.5.1 Isotermas de adsorción

Los dos modelos de isotermas de adsorción más utilizados en la extracción de un único componente son los correspondientes a las ecuaciones de Langmuir (1915) y de Freundlich (1939). Los dos modelos describen una amplia gama de equilibrios de adsorción y permiten una interpretación física sencilla de cómo se producen las interrelaciones entre una sustancia adsorbida y una fase que adsorbe [29].

- **Ecuación de Langmuir:** En su forma lineal la ecuación de Langmuir se expresa:

$$C/X = 1/K.b + C/b \quad (\text{Ecuación 1})$$

En donde:

- C** = Concentración de cadmio en la solución de equilibrio
- X** = Cantidad de cadmio adsorbido por unidad de peso de suelo
- K** = Constante relacionada con la energía de adsorción
- b** = Máxima capacidad de adsorción
- 1/b** = pendiente de la línea

Se obtiene una gráfica lineal representando C/X en función de C (lo que es más común en los trabajos publicados).

- **Ecuación de Scatchard**

Esta ecuación se conoce como la linealización de Scatchard que es una modificación a la ecuación de Langmuir [30]. Se expresa tal como sigue:

$$Q/C = Q_{\max}L - LQ \quad (\text{Ecuación 2})$$

En donde:

- Q** es la cantidad de cadmio retenido por el suelo (Kg/Kg)
- Q_{max}**: es la capacidad de adsorción de cadmio por el suelo
- Q_{max} L**: es el coeficiente de distribución
- L**: es la afinidad del cadmio por el suelo
- C**: concentración de cadmio remanente en la solución (Kg/L)

- **Ecuación de Freundlich:** expresada como

$$X/m = K. C^n \quad (\text{Ecuación 3})$$

En donde:

- X** = cantidad de adsorbato retenido por el adsorbente
- m** = cantidad de adsorbente empleada
- C** = concentración de adsorbato remanente en disolución

K, n = constantes.

La forma logarítmica de la ecuación de Freundlich proporciona una recta de pendiente n y ordenada k [30].

$$\text{Log } (x/m) = \text{Log } k + n \text{ Log } C \quad (\text{Ecuación 4})$$

De igual forma:

$$\text{Log } q_c = \text{Log } k + n \text{ Log } C \quad (\text{Ecuación 5})$$

Donde q_c es la relación x/m cantidad del soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente). La k se denomina parámetro de afinidad de Freundlich y está relacionado con la capacidad de adsorción del adsorbente frente al soluto; la constante n se denomina coeficiente exponencial de Freundlich y se relaciona con la magnitud de la fuerza de la adsorción y con la distribución de los sistemas energéticos del adsorbente, C será (Cadmio en la solución / peso suelo).

3.6 Cultivo de lechuga (*Lactuca Sativa L.*) [31]

➤ Características botánicas de la lechuga

Taxonómicamente, la lechuga es una planta anual autógena que se encuadra dentro de la familia *Compositae* cuyo nombre botánico es *Lactuca Sativa L.*, considerada una hortaliza de hoja con tendencia a acumular metales en su membrana, por lo que ha sido empleada para fitoremediar la contaminación ambiental por dichos elementos [3]. Posee un sistema radicular pivotante y muy ramificado que en riego por goteo no sobrepasa los 35cm de profundidad. Las hojas, lisas y sin pecíolos emergen alternadamente en forma de roseta de un corto tallo que no se ramifica, con el borde de forma redondeada, rizada o aserrado, formando según variedad un cogollo más o menos apretado en fases vegetativas avanzadas. El color varía del verde amarillo hasta el morado claro.

La lechuga es un cultivo que se adapta a cualquier tipo de suelo aunque prefiere suelos ligeros con buen drenaje. Bajo riego por goteo, el suelo no presenta en particular ningún factor limitante para el desarrollo radical de la planta ni para la producción. No obstante, las características que el suelo debe presentar son:

- Buena capacidad de infiltración del agua, evitando la acumulación de agua a profundidad radical que pudiera dar lugar a problemas de podredumbre de raíces y asfixia radicular.
- Ausencia de impedimentos mecánicos que restrinjan el desarrollo radicular
- Nivel medio-alto de materia orgánica

- pH próximo a la neutralidad, oscilando entre 6.8 y 7.4. la lechuga es altamente sensible a la acidez del suelo y en menor grado a la alcalinidad, presentando una elevada tolerancia a la caliza.
- Contenidos bajos de cloruros (Cl^-) y de sodio (Na^+)
- Contenidos medios-altos de fósforo asimilable (50-60ppm con extracción Olsen) y de K (650-800ppm extracción con Ac-NH_4)
- Conductividad eléctrica en extracto de saturación del suelo menor de 3.5dS/m

4. METODOLOGÍA

4.1 Ubicación geográfica

El suelo estudiado está ubicado en el Departamento del Cauca: Vereda el Retiro, Municipio de Timbio a 1850 msnm con una precipitación anual de 1941 mm. Este terreno no ha sido anteriormente fertilizado.

4.2 Muestreo

Se realizó el muestreo del suelo antes de la aplicación de los fertilizantes con el fin de caracterizar física y químicamente el suelo en el que se implantó el cultivo. La toma de las muestras de suelo se hizo de acuerdo a la metodología estandarizada en el laboratorio de Agroquímica de la Universidad del Cauca ^[32]. Para tomar las respectivas muestras, se delimitó el área y se cruzó en zig – zag, se hicieron sondeos en la capa arable que comprenden alrededor de 20 cm de profundidad. Se tomaron entre 10 y 15 submuestras y se formó con estas una muestra compuesta de 2 Kg. La muestra compuesta se llevó al laboratorio, se secó al aire por 24 horas, se molió y se pasó por un tamiz de 2 mm.

4.3 Caracterización física y química del suelo

Con el objeto de caracterizar el tipo de suelo con el que se trabajó, se realizaron análisis físicos y químicos, de acuerdo a la metodología estandarizada en el Laboratorio de Agroquímica de la Universidad del Cauca ^[32].

4.3.1 ANÁLISIS FÍSICOS

➤ Humedad mediante el método gravimétrico

Se pesaron 10g de suelo por triplicado en una cápsula previamente tarada y fue introducida destapada en la estufa manteniéndola a una temperatura de 105 °C durante 24 h. Se enfrió en un desecador y posteriormente se pesó.

➤ Textura por el método de Bouyoucos

La textura se determinó mediante el método universal de Bouyoucos que consiste en determinar la cantidad de sólidos en suspensión por medio de un hidrómetro. La profundidad del centro de flotación del hidrómetro varía con la densidad de la suspensión y también con la textura. Después de 40 segundos, todas las partículas mayores de 50 micras sedimentarán de tal manera que no tendrán influencia sobre el hidrómetro. Las lecturas realizadas una hora

después, corresponden a partículas mayores de 5 micras y a las dos horas a partículas menores de dos micras.

➤ **Densidad aparente**

El método se basó en la determinación de la masa por volumen del suelo, luego de que se depositara libremente en un recipiente de volumen conocido. El valor de densidad se halló mediante la ecuación que se muestra a continuación (ecuación 6).

Ecuación 6. Expresión para la determinación de densidad

$$\text{Densidad} = \frac{\text{Masa del suelo en la probeta}}{\text{Volumen ocupado por el suelo en la probeta}}$$

4.3.2 ANÁLISIS QUÍMICOS

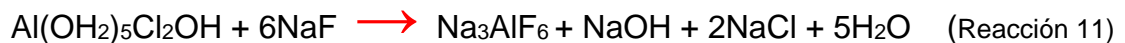
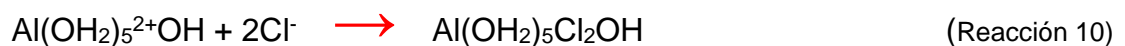
Los análisis químicos comprendieron las siguientes determinaciones

➤ **Determinación de pH en pasta saturada**

Se colocaron 10g de suelo en un vaso de precipitados y se agregó poco a poco agua destilada hasta humedecer el suelo casi por completo. Después de unos minutos se agitó con una varilla de vidrio y se llevó a punto de saturación con adiciones sucesivas de agua destilada, hasta formar una pasta suave y brillante en la superficie sin que drenara agua. Se dejó en reposo durante media hora y se midió el pH utilizando un pH – metro METROHM E-744 con electrodo combinado de vidrio.

➤ **Acidez intercambiable**

La acidez intercambiable se determinó mediante el método de desplazamiento, que consiste en desplazar los iones H^+ y Al^{3+} del suelo con una solución neutra de KCl. Los iones desplazados son titulables con soda en presencia de fenolftaleína. Una vez titulados estos iones quedan en forma de $Al(OH_2)_5^{2+}$ y se valora el Al^{3+} presente en forma hidratada de acuerdo con las siguientes reacciones:



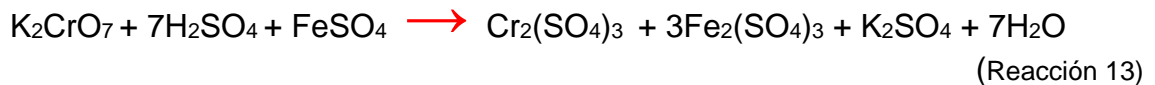
El NaOH producido se tituló con HCl y como la cantidad de NaOH depende de la cantidad de AlCl₃, el número de miliequivalentes de ácido clorhídrico empleados para neutralizar el NaOH es igual al número de miliequivalentes de Al³⁺. La acidez intercambiable menos acidez de aluminio es igual a la acidez de H⁺.

➤ **Materia orgánica**

El contenido de Materia Orgánica (MO) se determinó por el método de Walckley Black, el cual consiste en oxidar el carbono orgánico presente en el suelo con un oxidante en medio ácido, utilizando como oxidante K₂Cr₂O₇ 1N y como medio ácido sulfúrico concentrado.

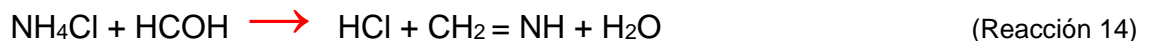


Como subproducto de la reacción queda materia orgánica que no se oxida y K₂Cr₂O₇ sin reaccionar entonces se valora volumétricamente el K₂Cr₂O₇ con una solución de sulfato ferroso amónico. La reacción es



➤ **Capacidad de intercambio catiónico (CIC)**

Consiste en desplazar todos los cationes del suelo y reemplazarlos por iones NH₄⁺: el suelo seco, tamizado y muy fino, se saturó con NH₄⁺. Posteriormente, se desplazaron los iones NH₄⁺ adsorbidos con NaCl, al 10% obteniéndose NH₄Cl en solución, que se trató con formaldehído neutro. El HCl obtenido se tituló con NaOH 0,1 N. La reacción muestra lo que ocurre:



➤ **Bases intercambiables**

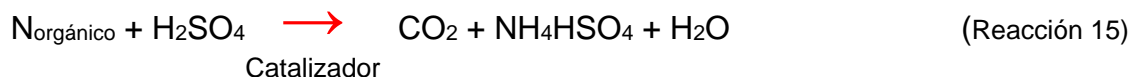
Corresponden al Calcio, Magnesio, Sodio y Potasio. Se determinaron en el primer extracto del tratamiento con acetato de amonio (AcONH₄) de la determinación de CIC y la cuantificación se realizó por espectrofotometría de Absorción Atómica, en el equipo Thermo serie S4SN71203 de la unidad de análisis industriales de la Universidad del Cauca.

➤ **Determinación de nitrógeno por el método de Kjeldahl**

Este método está basado en tres etapas:

OXIDACIÓN DE LA MUESTRA

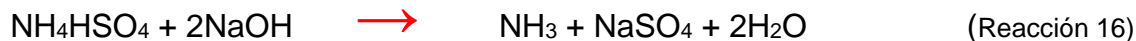
La muestra de suelo se trata con ácido sulfúrico y catalizadores con el propósito de oxidar la materia orgánica y convertir el nitrógeno en sulfato ácido de amonio según la siguiente reacción:



Catalizador: para acelerar la digestión se empleó una mezcla de sulfato de cobre (CuSO_4), sulfato de potasio (K_2SO_4) y Selenio (Se) en polvo. Se mezcló homogéneamente.

DESCOMPOSICIÓN DEL SULFATO ÁCIDO DE AMONIO

El sulfato ácido de amonio se descompone por medio de un exceso de álcali para liberar el amoniaco el cual se recoge por destilación sobre ácido bórico. Las reacciones son:



TITULACIÓN DEL BORATO DE AMONIO:

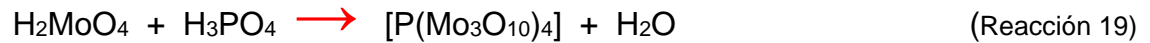
El borato de amonio formado en el paso anterior se valora con HCl o H_2SO_4 usando como indicadores de punto final una mezcla de rojo de metilo y azul de metileno ó de rojo de metilo y verde de bromocresol. La reacción correspondiente es:



➤ Fósforo disponible

En suelos ácidos como el aquí estudiado se emplea el método de Bray II para determinar el contenido de fósforo disponible, en este método el ión fluoruro precipita el fósforo soluble, extrayendo así las formas de fosfatos de calcio (P.Ca) más solubles. Una vez extraído el fósforo, se procedió a su determinación por el método colorimétrico, el cual consistió en formar un complejo del fósforo con ácido molíbdico que absorbe a 660 nm. El método cloro-molíbdico utiliza una solución de $\text{HCl}-(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, que al

reaccionar produce H_2MoO_4 . Posteriormente este ácido molíbdico reacciona con el ácido fosfórico de acuerdo con la siguiente reacción:



Este hetero compuesto incoloro por reducción ácido ascórbico forma un compuesto de color azul que absorbe a 660 nm. El equipo utilizado en esta determinación fue el Espectrofotómetro visible SPECTRONIC GENESYS 20.

➤ **Fósforo total**

Se determinó sometiendo las muestras de suelo a digestión en una mezcla de ácido perclórico y ácido nítrico en relación 1:3, la lectura se realizó de igual forma que para el fósforo disponible.

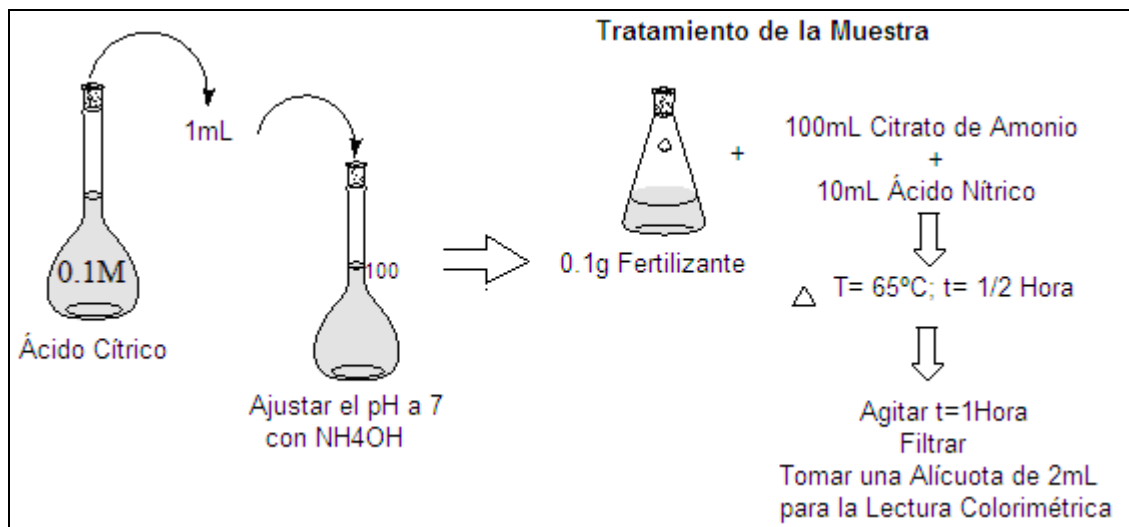
4.4 ANÁLISIS DE FERTILIZANTES

Se seleccionaron los fertilizantes más comúnmente utilizados en la región para suplir los requerimientos de fósforo en el suelo, los cuales fueron el DAP y la Fosforita Huila (FH), a estos dos fertilizantes se les determinó el contenido de fósforo y cadmio total.

➤ **Determinación de fósforo**

Se evaluaron los contenidos de fósforo soluble tanto en agua como en citrato de amonio 1M de acuerdo a la NORMA TÉCNICA COLOMBIANA NTC 234 en el DAP y FH, adicionalmente se determinó el contenido de fósforo total en ambos fertilizantes. En la NTC 234 se establece que el P soluble en citrato de amonio 1M se realiza de acuerdo a la figura 6.

Figura 6. Fósforo soluble en citrato de amonio 1M



El contenido de P soluble en agua se determinó de igual forma a la Norma NTC 234, en la cual una cantidad de fertilizante se somete a agitación mecánica y continua por 2h con agua desionizada, posteriormente la solución se filtra y se toma una alícuota para la lectura. La determinación de P total se realizó de manera similar como se hizo para el suelo (Apartado 4.3.2). La lectura tanto de P soluble en citrato de amonio 1M como de P soluble en agua y P total se realizó de igual modo como se realizó para el P disponible en suelos (apartado 4.3.2). El equipo utilizado en estas determinaciones fue el Espectrofotómetro visible SPECTRONIC GENESYS 20

➤ **Determinación de cadmio total**

Con el propósito de establecer la presencia de Cd en los fertilizantes fosfatados empleados para suplir la deficiencia de P en el suelo de estudio para cultivar lechugas, se determinó el contenido de cadmio total tanto en la FH como en el DAP, mediante digestión con una mezcla de ácidos perclórico y nítrico en relación 1:3, el producto obtenido se diluyó en agua desionizada, se filtró y aforó a un volumen final de 50mL.

4.5 EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN Y LA DESORCIÓN DE CADMIO EN EL SUELO MEDIANTE ISOTERMAS

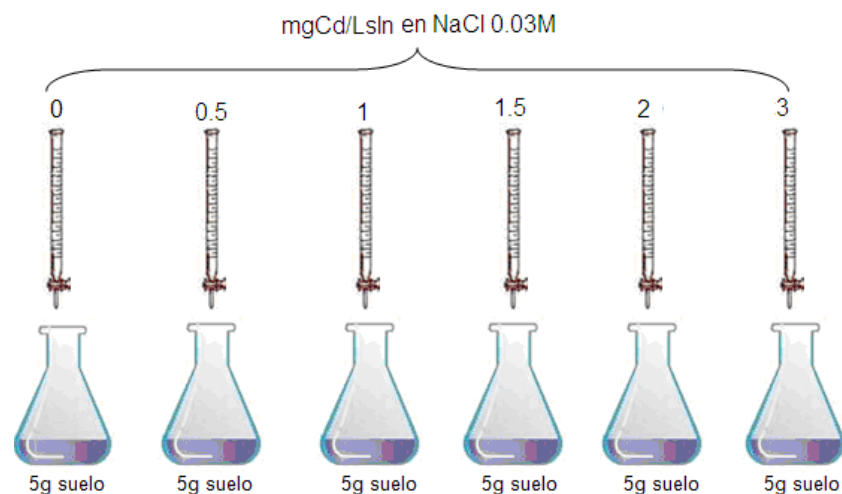
Con el objeto de evaluar tanto el proceso de adsorción como el proceso de desorción de Cadmio en el suelo, se valoraron con los resultados obtenidos en cada proceso las isotermas de Langmuir, Langmuir linealizada (Linealización de Scatchard) y Freundlich (Ecuación 1, 2 y 5 respectivamente).

4.5.1 Evaluación de la adsorción inicial de cadmio en el suelo

Para valorar el cadmio adsorbido inicialmente, se suspendieron las muestras del suelo con una gama de cantidades iguales de solución con diferentes concentraciones de cadmio, tal y como se detalla a continuación.

- **Preparación de suspensiones:** Se toman 5.0g de suelo y se suspenden en 50 mL de una solución de NaCl 0.03 M, con cantidades crecientes de cadmio, utilizando una solución patrón de Cloruro de cadmio, en soluciones con concentraciones comprendidas entre 0, 5, 10, 15, 20 y 30 mgCd/Kgsuelo, las cuales equivalen a 0, 0.5, 1, 1.5, 2 y 3 ppm respectivamente (Figura 7).
- **Agitación de las suspensiones:** Las suspensiones se agitan mecánicamente en forma continua durante seis horas hasta alcanzar el punto de equilibrio ^[33].
- **Estimación del Cd adsorbido:** Para estimar el contenido de cadmio adsorbido, se establece la diferencia entre el contenido del cadmio que permanece en la solución una vez alcanzado el equilibrio y el contenido de cadmio suministrado, la medición de cadmio en solución se realizó mediante espectrofotometría de absorción atómica a una longitud de onda de 228.8nm en la Universidad Nacional sede Medellín.

Figura 7. Evaluación de la adsorción inicial de cadmio



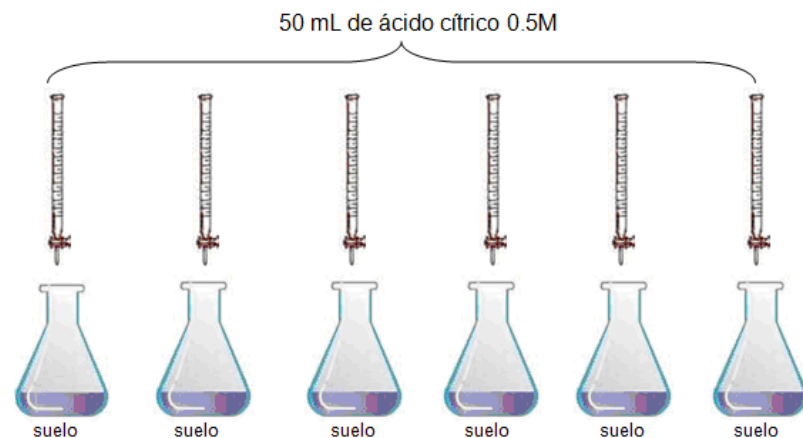
4.5.2 Evaluación de la desorción de cadmio

La desorción de Cd se evaluó con el objetivo de determinar la cantidad de metal que puede pasar a la solución del suelo luego del proceso de adsorción, para tal fin se empleó una solución de ácido orgánico inherente al metabolismo de los

microorganismos del suelo. Se llevó a cabo el procedimiento detallado a continuación.

- **Tratamiento de la muestra:** El suelo remanente luego del proceso de adsorción se secó a 60°C por 24h y se pesó. Sobre el suelo seco se adicionó una solución de ácido cítrico de concentración 0.5M (Figura 8).
- **Agitación de las suspensiones:** Las suspensiones se agitaron mecánicamente en forma continua durante dos horas hasta alcanzar el punto de equilibrio ^[33].
- **Estimación del cadmio desorbido:** Para estimar el contenido de cadmio desorbido, se tuvo en cuenta el cadmio que permanece en la solución una vez alcanzado el equilibrio. La medición de cadmio en solución se realizó mediante espectrofotometría de absorción atómica a una longitud de onda de 228.8nm en la Universidad Nacional sede Medellín.

Figura 8. Evaluación de la desorción de cadmio

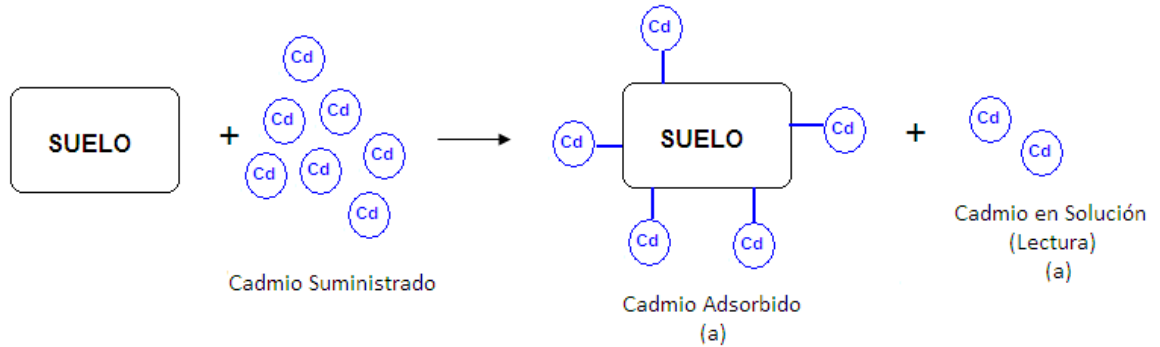


4.5.3 Evaluación de la adsorción real de cadmio

La adsorción real de cadmio equivale al cadmio que realmente queda adsorbido sobre las partículas del suelo luego de llevar a cabo el proceso de desorción. Este cadmio es el que verdaderamente no puede pasar a la solución del suelo, puesto que está fuertemente retenido sobre las partículas del mismo. La figura 9 esquematiza el proceso de adsorción inicial, el proceso de desorción y la adsorción real de cadmio en el suelo.

Figura 9. Esquema de los procesos de adsorción y desorción de cadmio en el suelo

➤ **Proceso de adsorción inicial**



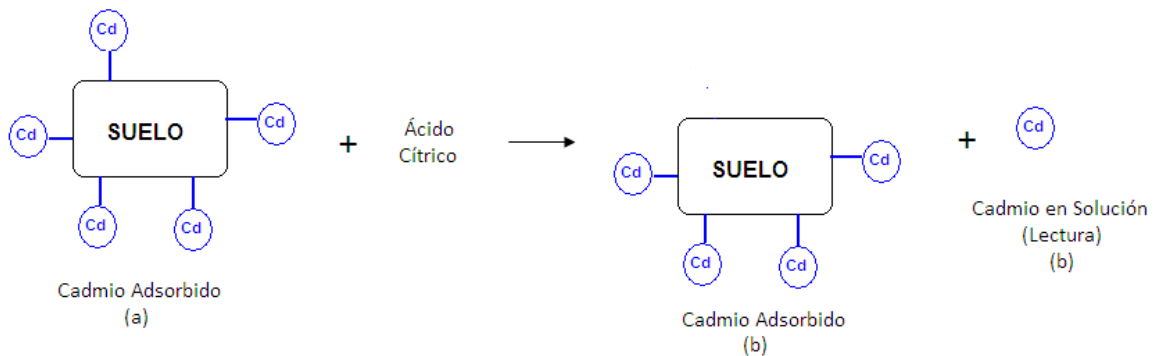
$$\text{Cadmio Adsorbido (a)} = \text{Cadmio Suministrado} - \text{Cadmio en solución (a)}$$

En donde

Cadmio Adsorbido (a): corresponde al cadmio adsorbido inicialmente

Cadmio en Solución (a): corresponde al cadmio de la lectura por absorción atómica en el proceso de adsorción

➤ **Proceso de desorción**

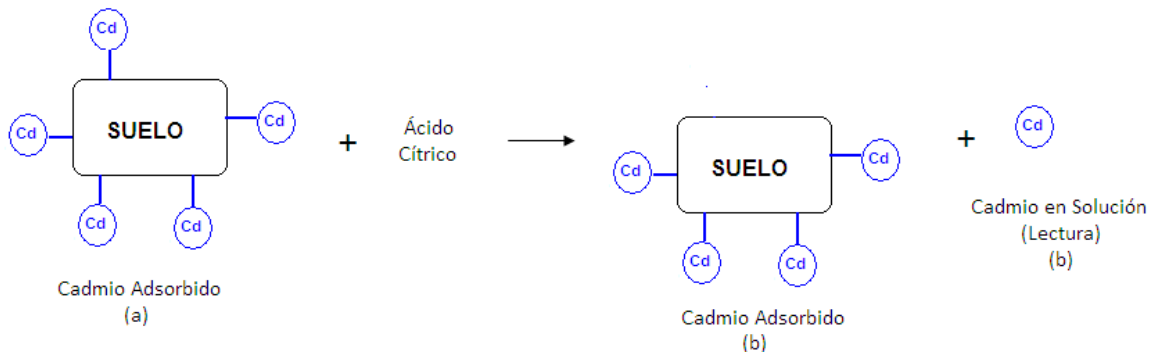


$$\text{Cadmio Desorbido} = \text{Cadmio en Solución (b)}$$

En donde

Cadmio en Solución (b): corresponde al cadmio de la lectura por absorción atómica en el proceso de desorción

➤ Adsorción real de cadmio



$$\text{Cadmio adsorbido (a)} - \text{Cadmio en Solución (b)} = \text{Cadmio Adsorbido (c)}$$

En donde

Cadmio adsorbido (a): corresponde al cadmio adsorbido inicialmente

Cadmio en solución (b): corresponde al cadmio de la lectura por absorción atómica en el proceso de desorción.

Cadmio adsorbido (c): corresponde al cadmio realmente adsorbido en el suelo luego del proceso de desorción.

4.6 DISEÑO EXPERIMENTAL

Con el propósito de evaluar el efecto de los fertilizantes fosfatados sobre la bioacumulación de Cd en el suelo y en el cultivo de lechuga, se plantearon 7 tratamientos al azar en 3 eras diferentes (Figura 10).

Los 7 tratamientos consisten en la adición de cantidades de fertilizantes fosfatados que difieren en el tiempo de aplicación (Tabla 6). Acerca de la cantidad de fosfato aplicado a cada tratamiento se puede indicar que esta obedece al requerimiento nutricional de la lechuga, el cual a su vez depende del contenido tanto de fósforo disponible en el suelo como del contenido de fósforo soluble en agua y en citrato en los fertilizantes.

La marcada diferencia en el tiempo de aplicación de los fertilizantes se debe a la solubilidad de los mismos. El DAP es más soluble con respecto a la fosforita huila y por tanto una vez adicionado al suelo libera más rápidamente el P para que este sea adsorbido por las plantas. Aun cuando la fosforita huila es menos soluble que el DAP, este fertilizante también libera P a la solución del suelo pero con menos rapidez que el fosfato diamónico.

Este diseño se plantea con el objetivo de comprender si el tiempo en la aplicación de fertilizantes fosfatados tiene alguna implicación sobre el contenido de cadmio en el suelo y en el cultivo.

Figura 10. Esquema del diseño experimental

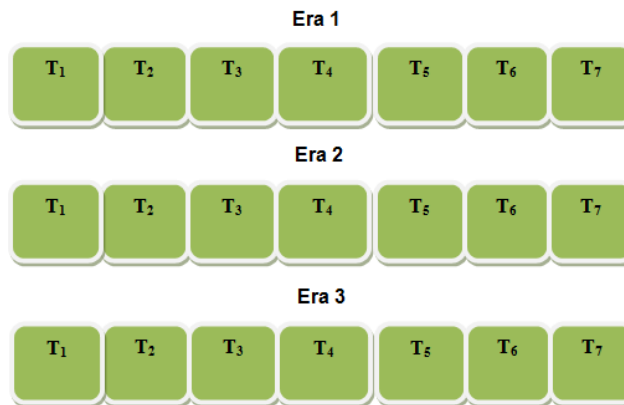


Tabla 6. Contenido, tiempo de aplicación de FH y DAP y recolección inicial del suelo

Tratamiento	Cantidad aplicada	Tiempo de Aplicación del Fertilizante ^(*)	Tiempo de la Recolección de Suelo (Inicial)
1 (Testigo)	-	-	El mismo día de los demás tratamientos
2	0.9g DAP ^(a) /Lechuga	15 días después del trasplante	Día de la adición del fertilizante
3	0.9g DAP/Lechuga	Día del Trasplante	15 días después de la adición del fertilizante
4	1.16g FH ^(b) /Lechuga	15 días antes del trasplante	15 días después de la adición del fertilizante
5	1.16g FH ^(b) /Lechuga	Día del trasplante	15 días después de la adición del fertilizante
6	35g FH ^(c) /Lechuga	15 días antes del trasplante	15 días después de la adición del fertilizante
7	35g FH ^(c) /Lechuga	Día del trasplante	15 días después de la adición del fertilizante

(a) Cantidad establecida mediante la determinación de P soluble en agua en el DAP

(b) Cantidad establecida mediante la determinación de P soluble en citrato de amonio 1M en la FH

(c) Cantidad establecida mediante a determinación de P soluble en agua en la FH

(*) El tiempo de aplicación del fertilizante se establece con respecto al trasplante del cultivo

4.6.1 Trasplante del cultivo de lechuga (*Lactuca Sativa L*)

Con la finalidad de implantar el cultivo de lechugas sobre cada uno de los 7 tratamientos de las 3 eras, se realizó inicialmente un estudio de germinación. Las semillas fueron depositadas en cubetas de siembra (Figura 11), y se mantuvieron

ahí hasta que se les fijó la raíz y el tronco tuvo una longitud aproximada de 3 cm, momento en el cual fueron trasladadas a la parcela seleccionada para dicho cultivo (Figura 12). En cada uno de los tratamientos de las 3 eras se sembraron 21 matas de lechuga, esto se realizó con el fin de obtener 3 réplicas de medición del contenido de cadmio total en la lechuga en un mismo tratamiento; cada réplica consistió en el análisis de 7 matas de lechuga. Una vez implantadas las lechugas en las eras se hizo necesario generarles a las lechugas un ambiente húmedo propicio para su crecimiento, lo cual se logró con la adición de agua por el método de goteo dos veces al día.

Figura 11. Semillero de lechuga (*Lactuca Sativa L.*)



Figura 12. Lechugas trasplantadas después de la germinación



Era 1



Era 2



Era 3

4.7 ANÁLISIS DEL SUELO FERTILIZADO CON FH Y DAP

4.7.1 Muestreo del suelo fertilizado

La recolección de las muestras de suelo tanto al inicio (Tabla 6) como al final (recolecta del cultivo) tuvo como objeto evaluar el contenido de cadmio total y el cadmio asociado a cada una de las fracciones del suelo mediante la extracción secuencial de Tessier (Tabla 7). El muestreo de estos suelos se realizó de acuerdo a la metodología estandarizada en el laboratorio de Agroquímica de la Universidad del Cauca ^[32]. Se formó una muestra compuesta de cada uno de los 7 tratamientos de las 3 eras, mediante la toma de muestras a una profundidad de 0 a 10cm en Zig-Zag. Las muestras de suelo fueron llevadas al laboratorio de Agroquímica de la Universidad del Cauca, en donde se determinó la humedad por el método gravimétrico (apartado 4.3.1). Las muestras fueron dejadas al aire y finalmente maceradas para su posterior análisis de cadmio.

4.7.2 Determinación de cadmio total

Se determinó el contenido de cadmio total en las muestras de suelo provenientes de cada uno de los 7 tratamientos de las 3 eras, recolectadas al inicio (Tabla 6) y al final (recoleta del cultivo de lechugas), para observar las implicaciones de la fertilización fosfatada sobre el contenido de cadmio en el suelo. Esta determinación consistió en una digestión con una mezcla de ácidos perclórico y nítrico en relación 1:3. La lectura se realizó en el equipo de absorción atómica PERKIN-ELMER AA-300 de la Escuela de Geociencias de la Universidad Nacional de Medellín donde la metodología se encuentra estandarizada a una longitud de onda de 228.8nm.

4.7.3 Especiación de cadmio mediante la extracción secuencial de Tessier

Una vez conocido el contenido total de cadmio en las muestras de suelo, se procedió a llevar a cabo la especiación de cadmio en las muestras de suelo recolectada inicialmente (Tabla 6) y en las muestras de suelo recolectadas al final (Recoleta del cultivo). La determinación analítica del contenido total de cadmio en el suelo no suministra la información necesaria para determinar las asociaciones de este metal en el suelo, ni tampoco permite deducir su potencial capacidad de movilización ^[25], por este motivo se determina el cadmio asociado a cada una de las fracciones del suelo mediante la extracción secuencial de Tessier (Tabla 7).

Tabla 7. Extracción secuencial de Tessier

Fracción	Extracción
Fracción 1: Cadmio Intercambiable	Extracción 1. 10g de suelo se someten a agitación continua por 2h con 25mL de Cloruro de Magnesio (MgCl ₂) de Concentración 1M a pH= 7.
Fracción 2: Cadmio Asociado a Carbonatos	Extracción 2. El suelo proveniente de la extracción 1 se agita por 5h con 25mL de Acetato de Sodio (CH ₃ COONa) de concentración 1M a pH= 5 (El pH se ajusta con ácido acético)
Fracción 3: Cadmio Asociado a óxidos de Fe y Mn	Extracción 3. El suelo proveniente de la extracción 2 se somete a T= 96°C y agitación por 7h con 25mL de cloruro de hidroxilamina (NH ₂ OH.HCl) de concentración 0.04M en ácido acético 25% (v/v)
Fracción 4: Cadmio Asociado a la Materia Orgánica	Extracción 4. Al suelo proveniente de la extracción 3 se le adicionan 2.5mL de HNO ₃ y 6.25mL de H ₂ O ₂ 30%, el pH se ajusta a 2 con HNO ₃ , En seguida se agita por 2h. Luego se agregan 6.25mL de Acetato de Amonio (CH ₃ COONH ₄) de concentración 3.2M en HNO ₃ al 20%.
Fracción 5: Cadmio Residual	Extracción 5: El suelo proveniente de la extracción 4 se somete a una digestión con 12mL de ácido perclórico y 4mL de ácido nítrico (HClO ₄ : HNO ₃ (3:1)), luego de llevar a sequedad se adicionan 5mL de HF, y nuevamente se somete a sequedad.

Las extracciones expuestas anteriormente, se sometieron a un proceso de centrifugación a 3000rpm, se filtraron y se aforaron a un volumen final de 25mL con agua desionizada, luego se guardaron en recipientes plásticos hasta su posterior lectura mediante espectrofotometría de absorción atómica. La lectura de las muestras se efectuó en el equipo PERKIN-ELMER AA-300 del laboratorio de la Escuela de Geociencias de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín.

4.8 ANÁLISIS DEL CULTIVO DE LECHUGA (*Lactuca Sativa L.*)

4.8.1 Muestreo del cultivo de lechuga

Las muestras de lechuga fueron cosechadas a los 3 meses de su siembra, el muestreo consistió en la recolecta en zig-zag de este vegetal en cada uno de los 7 tratamientos de las 3 eras. Se formó una muestra compuesta con 7 lechugas de las 21 matas que se sembraron por tratamiento, de esta forma se obtuvieron 3 muestras compuestas por cada tratamiento. Las muestras de lechuga fueron llevadas al laboratorio de Agroquímica de la Universidad del Cauca donde fueron limpiadas cuidadosamente con algodón y agua destilada para eliminar impurezas externas, posteriormente se pesaron y fueron secadas en la estufa a una temperatura de 60°C hasta peso constante, para determinar la humedad de la hortaliza. Una vez secas y pesadas se trituraron completamente y fueron pasadas por un tamiz número 10, con lo que se obtuvo un polvo fino del vegetal listo para ser analizado químicamente (Figura 13).

Figura 13. Muestras de lechuga para el análisis de cadmio



4.8.2 Determinación de cadmio total

El polvo del vegetal obtenido de cada tratamiento previamente seco (Figura 13) fue sometido inicialmente a un proceso de calcinación a 550°C por un tiempo de 6h y posteriormente a un proceso de digestión con HCl, hasta obtener un producto blanco que fue diluido en agua a un volumen final de 10mL. El producto de esta determinación se filtró y guardó en recipientes plásticos hasta su posterior lectura de cadmio en el equipo de absorción atómica PERKIN-ELMER AA-300 del laboratorio de la Escuela de Geociencias de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín.

5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1 ANÁLISIS FÍSICOS Y QUÍMICOS DEL SUELO

En la tabla 8 se presentan los resultados de los análisis físicos y químicos realizados al suelo empleado en esta investigación. Para la interpretación de los resultados se utiliza como patrón de referencia, los datos reportados por Silva ^[34], (anexo 1).

Tabla 8. Análisis físico y químico del suelo

Humedad Higroscópica (%)	Granulometría			Textura
	Arena %	Arcilla %	Limo %	
10.37	67,06	15.65	17.29	Franco - Arenosa

Propiedades Químicas					
pH	% C	% MO	% N	C/N	P (ppm)
5.03	3.45	5.95	0.42	8.21	8.16

Propiedades Químicas (meq/100g)					
Acidez Intercambiable	Aluminio Intercambiable	Hidrógeno Intercambiable	Acidez Titulable	CIC	CICE
1.01	0.67	0.34	35.93	39.2	3.56

Bases de cambio (meq/100g)						% Saturación de Bases					
Ca	Mg	Na	K	Ca/Mg	Ca+Mg / K	%SB	%Ca	%Mg	%Na	%K	%Al
1.26	0.14	0.38	0.77	9	1.82	71.63	35.39	3.93	10.67	21.63	18.82

El suelo, proveniente del municipio de Timbio (Departamento del Cauca), presenta un porcentaje de humedad higroscópica de 10.37%, este valor se encuentra fuera del rango normal (15 a 25%). Con textura Franco-Arenosa, contenido alto de arena (67.06%), indicando que hay baja retención de humedad por el tamaño de las partículas que forman el suelo.

El valor del pH, clasifica a este suelo como fuertemente ácido. Esto influye directamente en la disponibilidad de varios nutrientes para el cultivo, en el rango de pH (5 a 5.5) se ve favorecido el fenómeno de adsorción de nutrientes como

fósforo, boro, azufre y molibdeno en la fase coloidal del suelo, debido a un intercambio aniónico, puesto que se forman cargas positivas en los coloides, favoreciendo así la capacidad de intercambio aniónico. La acidez fuerte proviene posiblemente de la MO cuyo valor es alto (5.95%), además se puede atribuir al aluminio intercambiable y aún cuando el valor encontrado no es tóxico para las plantas, puede conducir a la insolubilización del P, volviéndolo indisponible para ella ^[4].

El contenido de MO influye sobre la CIC la cual está clasificada como alta (39.2 meq/100g). El valor de CIC efectiva 3.56 meq/100g es inferior a 4 meq/100g característica no favorable para este suelo, puesto que se producen pérdidas de bases (Ca, Mg, K) por lavado en el material parental. En general el nivel de Ca y Mg son bajos, el calcio es una base necesaria para la planta y se absorbe con rapidez, provocando el descenso de este nutriente en el suelo lo cual puede deberse a la continua extracción por parte de los cultivos sin su debida reposición. Siendo más fuerte la deficiencia de Mg y por esto la relación Ca/Mg es muy alta. El nivel de potasio en este suelo es alto. La relación Ca + Mg /K es muy baja, debido a la fuerte deficiencia de las dos primeras bases.

La acidez intercambiable y el Al intercambiable son bajos, de tal manera que no se presenta toxicidad para el suelo y para las plantas de lechuga. Debido a que el porcentaje de saturación de Al es menor que las bases de cambio, no afecta la retención de estas últimas. Por lo tanto la acidez se atribuye a la MO que puede liberar iones H⁺ a la solución del suelo, o a la presencia de Al no intercambiable como se deduce de la alta acidez Titulable.

El porcentaje de N total es alto (0.42%), atribuible a la fracción orgánica, sin embargo, no se puede asegurar su alta disponibilidad para las plantas. La forma orgánica que representa casi la totalidad del nitrógeno en el suelo no puede ser utilizada por la planta mientras no se transforme previamente en nitrógeno inorgánico, mediante una serie de procesos fundamentalmente de tipo bioquímico en los cuales influyen factores tales como la temperatura, el pH y la humedad.

La relación C/N para este suelo indica un proceso alto de mineralización, con posible proceso de erosión, aún cuando el nitrógeno está en un valor elevado no implica que esté disponible generando por ende una fuente de energía baja para los microorganismos y posiblemente influirá negativamente en el proceso de humificación de la MO ocasionando así fuerte acidez al suelo con consecuencias negativas de fertilidad.

El suelo presenta un bajo contenido de fósforo disponible (8.16 ppm), atribuible a la fuerte acidez, siendo posible que esté intercambiado aniónicamente o precipitado en forma de fosfatos de Al y de Fe.

5.2 ANÁLISIS DE FERTILIZANTES

5.2.1 Determinación de fósforo

La determinación de P total expresado en forma de P_2O_5 se realizó tanto en la FH como en el DAP con la finalidad de establecer el contenido de este nutriente en dichos fertilizantes, por otra parte la determinación de P soluble en citrato de amonio y en agua para estos dos fertilizantes permite distinguir cual de los dos fertilizantes libera más fácilmente el P a la solución del suelo, puesto que a mayor solubilidad del fertilizante en el suelo se promueve más fácilmente la liberación de este nutriente a la solución.

Los resultados del análisis de P total en los dos fertilizantes permiten establecer que el contenido de P es superior en el DAP en comparación con la FH (Tabla 9). Por consiguiente el DAP es el de mayor aporte nutricional de P al suelo. Acerca del porcentaje de fósforo reportado por los proveedores de 30% de P_2O_5 y 46.1 % de P_2O_5 para la fosforita y el DAP respectivamente se puede notar que estos se acercan a los porcentajes obtenidos experimentalmente. Aún cuando el contenido total de P en los dos fertilizantes es alto, no todo el P contenido en ellos es disponible para el cultivo de lechuga.

Con base a los resultados obtenidos para el fósforo soluble tanto en agua como en citrato de amonio 1M (Tabla 9), se puede estimar que el DAP tiene mayor solubilidad en el suelo con respecto al otro fertilizante. Por consiguiente el paso del P a la solución del suelo por parte del DAP será más rápido que el paso por parte de la FH. Esto explicaría el hecho de adicionar el DAP 15 días después del trasplante de la lechuga y la FH 15 días antes del trasplante del cultivo tal y como se mostró en el diseño experimental (Figura 10 y Tabla 6).

Tabla 9. Contenido de fósforo en los fertilizantes

Fertilizante	P Total (% P_2O_5)	P soluble en citrato (% P_2O_5)	P soluble en agua (% P_2O_5)
FH	32.297	30.365	0.982
DAP	45.665	41.324	38.972

5.2.2 Determinación de cadmio

El análisis de la concentración total de Cd tanto en el DAP como la FH se realizó con el propósito de apreciar la existencia de este metal en los fertilizantes fosfatados empleados para satisfacer los niveles de P en el cultivo de lechuga. La presencia de cadmio en los fertilizantes analizados haría pensar que su utilización desencadenaría un impacto ambiental negativo sobre el sistema suelo-planta-agua.

Tabla 10. Contenido total de cadmio en la FH y DAP

Muestra	mgCd/Kg Fertilizante
Fosforita Huila (FH)	15.3
DAP	7.27

La tabla 10 evidencia la existencia de Cd en los fertilizantes que se emplearon para suplir el requerimiento de P en el cultivo del vegetal. Con respecto al contenido de dicho metal, la FH presenta mayor contenido que el DAP como era de esperarse, puesto que la fosforita huila es de origen natural; se origina a partir de depósitos de roca fosfórica, con un amplio rango de contenido de cadmio [35], mientras que el DAP es de origen sintético sometido a procesos de purificación en su fabricación [36].

De la anterior observación se puede deducir que el empleo de FH y DAP puede generar la incorporación de cantidades variables de cadmio a los suelos agrícolas, afectando posiblemente el sistema suelo-planta-agua como se exhibirá más adelante.

5.3 EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE CADMIO EN EL SUELO MEDIANTE ISOTERMAS

El análisis de la capacidad de adsorción y desorción de cadmio en el suelo permite establecer o descartar la existencia de este metal en el sistema suelo-agua-planta. La biodisponibilidad de Cadmio para las plantas y su contaminación de aguas subterráneas, es consecuencia de los procesos de adsorción y desorción que se realizan en el suelo [15].

5.3.1 ESTUDIO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN INICIAL DE CADMIO

El análisis del proceso de adsorción de cadmio permite establecer la capacidad que tiene el suelo de retener este metal una vez entre a la solución del mismo.

Dada la gran importancia de este fenómeno, se realizan las figuras correspondientes a la tendencia de adsorción. Posteriormente se busca que los resultados experimentales (Tabla 11) se ajusten a un tipo de isoterma, ya sea la Isoterma de Freundlich, la Isoterma de Langmuir o la Isoterma de Scatchard para analizar mediante sus parámetros el proceso de adsorción de cadmio en el suelo.

En la tabla 11 se recopilan los datos para el proceso de adsorción inicial de cadmio; en la columna **a** aparecen los pesos de las muestras de suelo que se emplearon para el fenómeno de adsorción, la columna **e** hace referencia a la concentración de cadmio en ppm obtenida de la lectura por absorción atómica denominada C, el cadmio adsorbido (mg) ubicado en la columna **g** resulta de la diferencia entre el cadmio suministrado (mg) ubicado en la columna **d** y el cadmio en la solución de equilibrio (mg) ubicado en la columna **f**. El contenido de cadmio

adsorbido por gramo de suelo ubicado en la columna **h** resulta de la relación entre la columna **g** y la columna **a** y se denomina X.

Tabla 11*. Valores para el fenómeno de adsorción inicial de cadmio

a Suelo (g)	b Volumen Adicionado (mL)	c Cd Suministrado (ppm)	D Cd Suministrado (mg)	e Cd en la Solución de Equilibrio (ppm) C ⁽¹⁾	f Cd en la Solución de Equilibrio (mg)	g Cadmio Adsorbido (mg)	h mgCdAds/ gsuelo X
5.004	50	0	0	-	-	0	0
5.002	50	0.5	0.025	0.040	0.002	0.023	0.0046
5.003	50	1	0.05	0.073	0.004	0.046	0.0093
5.001	50	1.5	0.075	0.103	0.005	0.070	0.0140
5.002	50	2	0.1	0.147	0.007	0.093	0.0185
5.001	50	3	0.15	0.220	0.011	0.139	0.0278

(*) Los valores corresponden al promedio de 3 réplicas

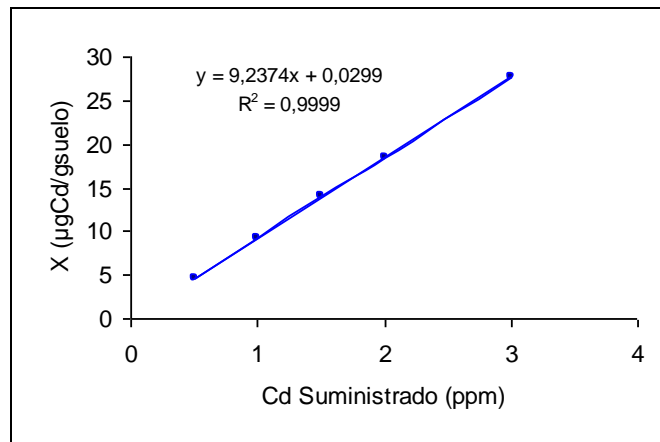
(1) Denominado Cadmio en Solución (a) en la figura 9

5.3.1.1 Tendencia de adsorción inicial de cadmio en el suelo

Tabla 12. Valores para la tendencia de adsorción

Cadmio Suministrado (ppm)	C (µgCd/mL)	X (µgCd/ g suelo)
0.5	0.040	4.598
1	0.073	9.262
1.5	0.103	13.963
2	0.147	18.526
3	0.220	27.699

Figura 14. Tendencia de adsorción del cadmio en el suelo



La tendencia de adsorción de cadmio (Tabla 12 y Figura 14) sugiere una relación directa entre la cantidad de cadmio suministrado y la retención por parte del suelo, lo que indica que el suelo presenta suficientes sitios activos para adsorber el cadmio a medida que este ingresa a la solución del suelo, esta misma tendencia ha sido citada por Parra et al. (2007), quienes encontraron que para el cadmio, la adsorción aumenta conforme aumenta la concentración en solución, sin llegar a disminuir la pendiente, afirmando que el cadmio presenta gran afinidad por los sitios de adsorción del suelo ^[16].

En el rango de concentraciones suministrado aún no existe una tendencia a la saturación, lo que indica que el suelo tiene capacidad de retener el cadmio al menos hasta una concentración de 3ppm. Como se demostrará más adelante la retención de cadmio en el suelo estudiado está íntimamente ligada con el contenido tanto de materia orgánica como de silicatos; este mismo comportamiento ha sido reportado por Estévez et al. (2000), quienes plantean que la fijación de cadmio en el suelo depende tanto del contenido de materia orgánica como de la textura fina del suelo ^[37].

Con la prueba de Duncan (Tabla 13) se observa que el cadmio adsorbido difiere significativamente de cada dosis de cadmio suministrado, sin embargo, entre más alta sea la dosis de cadmio suministrado, mayor será el contenido de cadmio adsorbido sobre las partículas activas del suelo. Corroborando estadísticamente de esta manera que existe una relación directa entre el cadmio suministrado y el cadmio adsorbido.

Tabla 13. Cadmio adsorbido en función de las diferentes dosis de cadmio suministrado (Prueba de Duncan)

Cd Suministrado (ppm)	N	Subconjunto para alfa = .05				
		1	2	3	4	5
,5	3	4,5979				
1,0	3		9,2620			
1,5	3			13,9635		
2,0	3				18,5261	
3,0	3					27,7944
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Si se grafica la cantidad de Cd adsorbido en función de la concentración de Cd en la solución de equilibrio C (Figura 15 y 16), se observa igualmente un comportamiento lineal; indicando que entre mayor sea el cadmio adsorbido sobre el suelo mayor es también el cadmio en la solución de equilibrio, lo que podría revelar que una fracción de cadmio suministrado queda en la solución del suelo sin ser retenida, o existe un proceso conjunto de adsorción-desorción que se incrementa conforme aumenta la dosis de cadmio suministrado.

Figura 15. Cadmio adsorbido y cadmio en la solución de equilibrio (C)

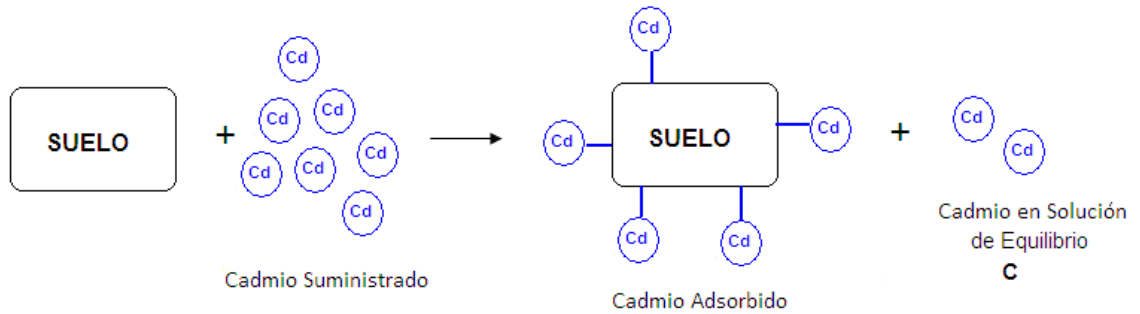
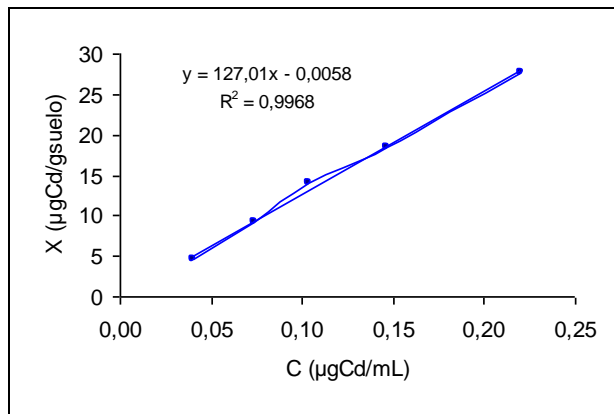


Figura 16. Cadmio adsorbido en función de cadmio en la solución (C)

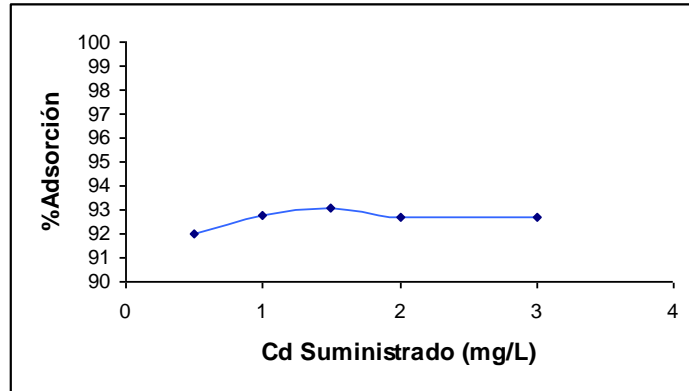


En la tabla 14 y figura 17 se relaciona el Porcentaje de adsorción en función del Cd suministrado. Este porcentaje se determina mediante la relación entre cadmio adsorbido y cadmio suministrado.

Tabla 14. Valores de porcentaje de adsorción

Cadmio Suministrado (µgCd/mL)	Cadmio Suministrado (µgCd/gsuelo seco)	Cadmio Adsorbido (µgCd/gsuelo seco)	%Ads
0.5	5.576	5.130	92
1	11.268	10.450	92.748
1.5	16.732	15.579	93.111
2	22.305	20.669	92.667
3	33.464	31.010	92.667

Figura 17. Porcentaje de adsorción de cadmio en función del cadmio suministrado



En la figura 17 se corrobora que existe una gran afinidad del suelo por el metal objeto de estudio, puesto que más de un 90% del cadmio adicionado al suelo sufre un proceso de adsorción en todo el rango de concentraciones aplicado.

Aplicando la prueba de Kruskal-Wallis (tabla 15) se tiene que no hay diferencia significativa entre los Porcentajes de Adsorción de Cd con las diferentes dosis suministradas, comprobando que el suelo no se satura de este metal aún a la dosis de 3 ppm, aspecto favorable ya que suelo tendría la capacidad de retener el cadmio proveniente de los fertilizantes aplicados, que tienen una concentración superior a la mencionada anteriormente (Tabla 10). De este análisis se podría intuir que el suelo evitaría el paso de cadmio a la solución del suelo y por ende a los cultivos. Sin embargo, se denota una tendencia estable de adsorción entre el 92 y 93%, lo cual indicaría que de un 7 a un 8% de ese Cd aplicado permanecería en la solución con posible efecto de contaminación.

Tabla 15. Estadísticos de contraste (a, b) porcentaje de cadmio adsorbido con variable de agrupación cadmio suministrado

	%Ads
Chi-cuadrado	,936
GI	2
Sig. asintót.	,626

a Prueba de Kruskal-Wallis
b Variable de agrupación: Cd Suministrado

5.3.1.2 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Se han desarrollado diversos modelos matemáticos de adsorción, como el de Langmuir, Scatchard y Freundlich para ajustar los resultados experimentales y estimar tanto la capacidad de adsorción como la afinidad de los sitios activos por el adsorbato (cadmio) [33].

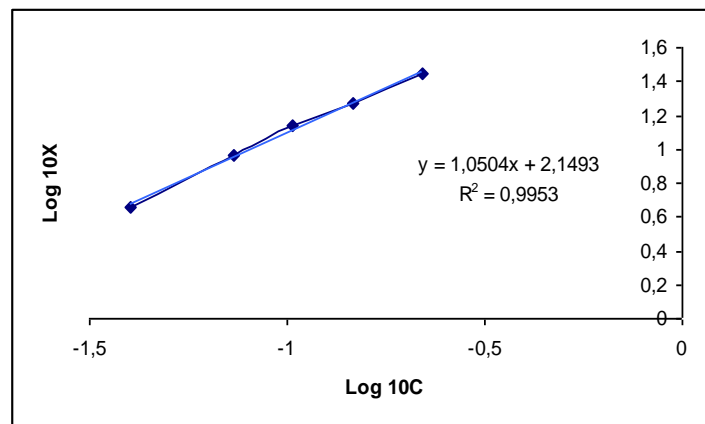
Tabla 16. Valores para las isotermas de adsorción

Cadmio Suministrado (ppm)	C (µgCd/mL)	X (µgCd /g suelo)	C/X (gsuelo/mLsln)	Log 10C	Log 10X
0.5	0.040	4.598	0.009	-1.398	0.663
1	0.073	9.262	0.008	-1.135	0.967
1.5	0.103	13.963	0.007	-0.986	1.145
2	0.147	18.526	0.008	-0.834	1.268
3	0.220	27.699	0.008	-0.658	1.442

➤ Isoterma de Freundlich

Con el fin de determinar si los resultados experimentales del fenómeno de adsorción inicial de cadmio en el suelo (Tabla 16) se ajustan al modelo lineal de la Isoterma de Freundlich se aplicó la correspondiente ecuación (Ecuación 5).

Figura 18. Isoterma de Freundlich



La figura 18 muestra una isoterma ajustada a la ecuación lineal de Freundlich (Ecuación 5). En la tabla 17 se resumen los parámetros obtenidos de la Isoterma de Freundlich, mediante los cuales se puede explicar el proceso de adsorción inicial en términos de afinidad y fuerza de retención de las partículas del suelo hacia el cadmio.

Tabla 17. Parámetros de la isoterma de Freundlich

n	K	r
0.952	141.026	0.9976

El parámetro K de Freundlich representa la afinidad de la adsorción del metal por la fase sólida del suelo, por lo tanto indica la capacidad del suelo por retener el cadmio. Valores de K altos indican que el metal está siendo retenido por la fase sólida a través de reacciones de adsorción. Por el contrario, valores bajos de K indican que una amplia fracción del metal permanece en solución [16]. El proceso de adsorción inicial arrojó un valor de K alto, con lo que se infiere y corrobora el análisis descrito anteriormente en el que se establece que el suelo presenta una gran capacidad de retener el cadmio en sus sitios activos.

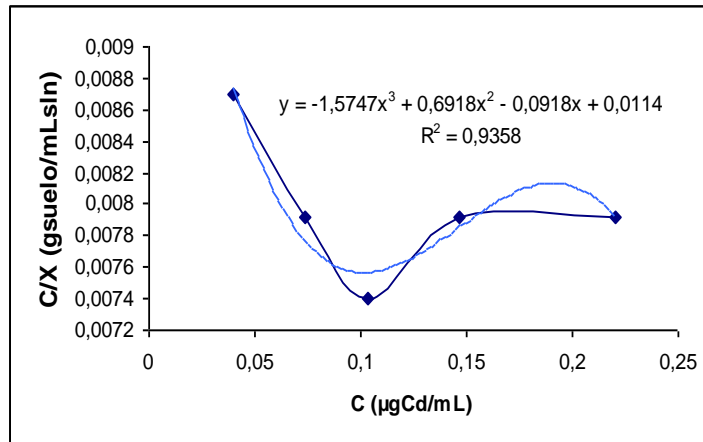
El parámetro n relaciona la fuerza con que el suelo adsorbe el cadmio, el valor de 0.952 considerado como alto; puesto que el rango de esta constante se establece entre 0.1 y 1 [4], indica que el cadmio se encuentra retenido con gran fuerza sobre las partículas del suelo. Sin embargo, como se evidenciará más adelante el movimiento de cadmio en el suelo obedece a procesos de adsorción y desorción, aún cuando la retención de cadmio sobre las partículas del suelo sea tan evidente.

En síntesis la isoterma de Freundlich establece que el suelo tiene la capacidad de retener el cadmio y lo hace con gran fuerza sobre sus sitios activos, aspecto interesante desde el punto de vista ambiental debido a que el suelo tiene la capacidad de inmovilizar al cadmio y disminuir la amenaza de toxicidad en aguas y cultivo por parte de este metal.

➤ **Isoterma de Langmuir**

Con el fin de describir la adsorción inicial de cadmio y corroborar lo expuesto en la isoterma empírica de Freundlich se sometieron los datos experimentales (Tabla 16) al ajuste de la isoterma de Langmuir (Ecuación 1). Los datos se reportan en la figura 19.

Figura 19. Isoterma de Langmuir



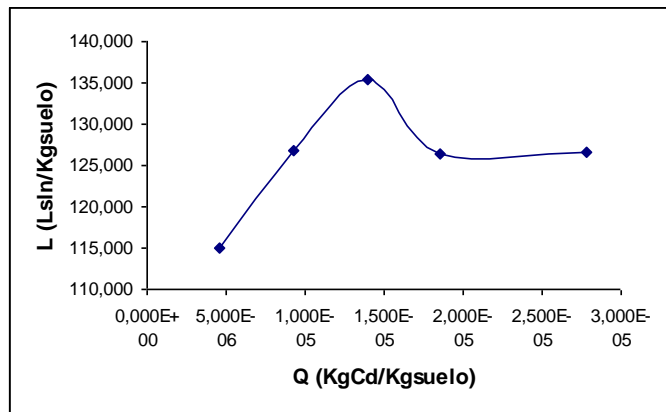
Claramente se observa en la figura 19 que esta isoterma no exhibe un comportamiento de adsorción de fácil interpretación, este aspecto establece que los datos de adsorción inicial de cadmio por parte del suelo no se ajustan al modelo tradicional lineal de la isoterma de Langmuir; la isoterma presenta una forma polinómica de orden 3. Consecuentemente se busca otro tipo de isoterma como lo muestra Limousin et al. (2006) [38], quienes reportan la linealización de Scatchard (Ecuación 2).

➤ **Linealización de Scatchard**

Tabla 18. Valores para la isoterma de linealización de Scatchard

Q Cadmio Adsorbido (KgCd/KgSuelo)	C Solución de Equilibrio (KgCd/L)	(Q/C) (Lsin/Kgsuelo) L
4.598E-6	4E-8	114.947
9.262E-6	7.333E-8	126.842
1.396E-5	1.033E-7	135.424
1.853E-5	1.467E-7	126.459
2.779E-5	2.2E-7	126.527

Figura 20. Isoterma de linealización de Scatchard



Al igual que para la isoterma de Langmuir, los datos de adsorción de cadmio en el suelo no se ajustan al modelo de de linealización de Scatchard (Tabla 18 y Figura 20). Se observa que los datos presentan una forma que no se ajusta a ningún tipo de regresión, ni lineal, ni de potencia, ni polinómica, ni exponencial. Por lo tanto se establece que en el proceso de adsorción de cadmio en el suelo el modelo que mejor se ajusta a condiciones experimentales es el de Freundlich, tal y como lo encontró Buchter B. et al. (1989) [39].

5.3.2 ESTUDIO DEL PROCESO DE DESORCIÓN DE CADMIO

Del análisis de adsorción se deduce que no todo el Cd suministrado se adsorbe y que además parte del adsorbido puede pasar nuevamente a la solución del suelo. Por esta razón se estudia el proceso de desorción.

El estudio del proceso de desorción de cadmio en el suelo se realiza para determinar la reversibilidad de las reacciones de adsorción y tener una idea de la fuerza de la asociación del metal con la superficie del suelo. En la tabla 19 se recopilan los datos de este fenómeno; en la columna **a** aparecen los pesos de las muestras de suelo que se emplean para el proceso de desorción, la columna **d** hace referencia a la concentración de cadmio en ppm obtenida de la lectura por absorción atómica en el proceso de desorción (C), finalmente la columna **e** equivale a la relación entre el cadmio desorbido en microgramos (μg) y la columna **a**, esta relación se denomina X.

Tabla 19*. Valores para el fenómeno de desorción de cadmio en el suelo

a	b	C	d	e
Suelo (g)	Volumen Adicionado (mL)	Cadmio Suministrado (mg/L)	Cadmio en Sln de Equilibrio (mg/L) C ⁽²⁾	μCdDesorbido/gsuelo X
4.867	50	0	0.07	0.8
4.885	50	0.5	0.23	2.689
4.868	50	1	0.117	1.337
4.873	50	1.5	0.127	1.425
4.886	50	2	0.157	1.776
4.897	50	3	0.233	2.632

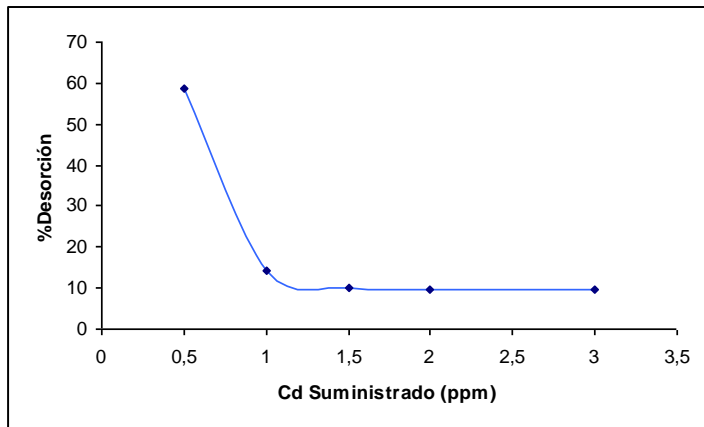
(*) Los valores son el promedio de 3 réplicas

(2) Denominado Cadmio en Solución (b) en la figura 9

Tabla 20. Porcentaje de desorción de cadmio en el suelo

Cd suministrado (ppm)	Cd adsorbido (μgCd/g Suelo)	Cd desorbido (μgCd/g Suelo)	% desorción de Cd
0	0	0.8	0
0.5	4.598	2.689	58.483
1	9.262	1.337	14.435
1.5	13.963	1.425	10.205
2	18.526	1.776	9.586
3	27.699	2.632	9.470

Figura 21. Porcentaje de desorción de cadmio en función de las dosis suministradas



De la tabla 20 y figura 21 se observa inicialmente que aún cuando no se suministra Cd al suelo se presenta desorción, indicando que en el suelo existe cadmio proveniente de su material parental y a su vez este puede pasar fácilmente a la solución del suelo por acción de ácidos tricarboxílicos producidos por el

metabolismo de los microorganismos, constituyendo así una grave amenaza para el ambiente porque el cadmio puede ser absorbido por las plantas del cultivo o ser lixiviado a fuentes de agua subterráneas.

Además se aprecia que a dosis bajas de Cd suministrado (< 1 ppm), se desorbe el 60% , revelando que así existan sitios con alta afinidad por este metal en la fase coloidal, el metal puede entrar y salir fácilmente porque no existe impedimento estérico que impida su libre movimiento, esta misma tendencia ha sido reportada por Huecas et al. (2003), quienes reportaron que el cadmio es el catión que presenta mayor índice de peligrosidad, tanto por su naturaleza tóxica como por su movilidad en el suelo ^[15]. Sin embargo, a medida que se aumenta la concentración de la dosis suministrada, la desorción va disminuyendo hasta caer a un valor constante aproximado del 10%, este hecho se debe posiblemente a que a mayores concentraciones de cadmio adicionado, se presente un impedimento estérico sobre la movilidad de este metal, consecuentemente, los sitios de sorción que retienen el cadmio con gran afinidad no liberan este metal para seguir pasando a la solución del suelo.

El análisis estadístico de la prueba de Duncan (Tabla 21) permite confirmar la explicación anterior, puesto que efectivamente la mayor desorción corresponde a las dosis más bajas siendo significativamente superior a las de las demás dosis. La desorción correspondiente a las dosis superiores (> 1 ppm) no presentan diferencia significativa y está alrededor del 10%.

Tabla 21. Porcentaje de desorción en función de las diferentes dosis de cadmio suministrado (Prueba de Duncan)

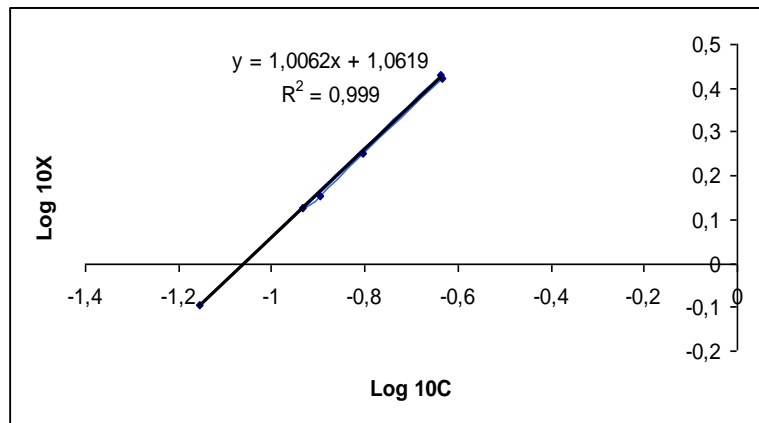
Cd-Suministrado (ppm)	N	Subconjunto para alfa = .05			
		1	2	3	4
,0	3	,00000			
3,0	3		9,46972		
2,0	3		9,58583		
1,5	3		10,20904		
1,0	3			14,43473	
,5	3				58,47625
Sig.		1,000	,579	1,000	1,000

Para analizar el proceso de desorción de cadmio en el suelo se aplican los tratamientos matemáticos de Langmuir y Langmuir Linealizada (Scatchard) sin encontrar un ajuste lineal (Anexo 3, Figuras 1 y 2), por lo tanto al igual que para el proceso de adsorción se hizo necesario la aplicación de la Isoterma de Freundlich para explicar este fenómeno. En la tabla 22 y figura 22 se muestran los resultados.

Tabla 22. Valores para la isoterma de Freundlich

Cadmio Suministrado (ppm)	C (µgCd/mL)	X (µgCdDesorbido/g suelo)	Log 10C	Log 10X
0	0.07	0.8	-1.155	-0.097
0.5	0.23	2.689	-0.638	0.430
1	0.117	1.337	-0.932	0.126
1.5	0.127	1.425	-0.896	0.154
2	0.157	1.776	-0.804	0.249
3	0.233	2.632	-0.633	0.420

Figura 22. Isotherma de Freundlich para el proceso de desorción



La figura 22 muestra una isoterma ajustada perfectamente a la ecuación lineal de Freundlich (Ecuación 5). En la tabla 23 se resumen los parámetros de dicha isoterma para el proceso de desorción.

Tabla 23. Parámetros de la isoterma de Freundlich

n	K	r
0.994	11.53	0.9995

De la tabla 23 donde se relacionan los parámetros de la isoterma de Freundlich para el proceso de desorción se puede observar que con respecto al proceso de adsorción inicial, la constante de afinidad K es 12 veces superior en el proceso de adsorción (Tabla 17). Lo cual muestra que ambos procesos están sufriendo fenómeno de histéresis, es decir, que los caminos por los cuales se dan los dos fenómenos son diferentes como lo reporta Sotelo (2009) ^[40].

Este aspecto es importante porque como se manifestó anteriormente, los exudados de las raíces o el metabolismo de los microorganismos son capaces de generar ácidos tricarbónicos que pueden desorber metales retenidos en la fase

coloidal y así permitir la posible lixiviación hacia aguas subterráneas o hacia los cultivos, pero la ventaja en este suelo es que predomina la adsorción sobre el fenómeno de desorción.

5.3.3 ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN REAL DE CADMIO EN EL SUELO

Del análisis de adsorción – desorción se deduce que existe una cantidad de cadmio que queda retenido luego de los dos procesos, este contenido difiere del cadmio adsorbido encontrado inicialmente; denominado adsorción inicial de cadmio. Por esta razón se estudia nuevamente el proceso de adsorción teniendo en cuenta el cadmio realmente adsorbido. Sus datos se relacionan en la tabla 24 y figura 23.

Tabla 24. Valores para el fenómeno de adsorción real de cadmio

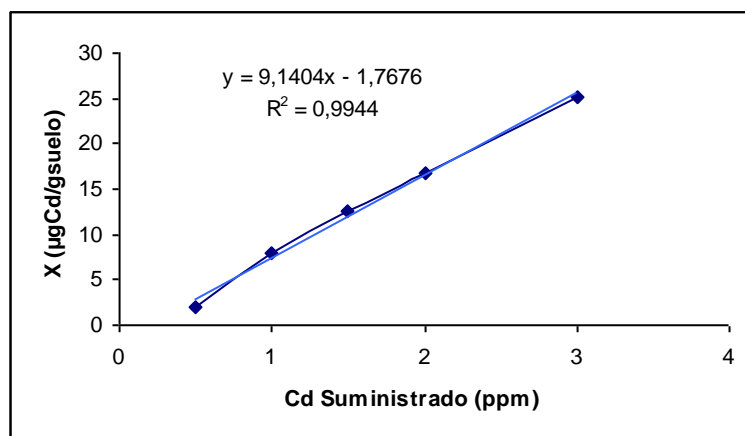
Cadmio Suministrado (ppm)	Cadmio Adsorbido Inicial ⁽¹⁾ (µgCd /g suelo)	Cadmio Desorbido ⁽²⁾ (µgCd /g suelo)	Cadmio Adsorbido Real ⁽³⁾ (µgCd /g suelo)
0.5	4.598	2.689	1.909
1	9.262	1.337	7.925
1.5	13.963	1.425	12.538
2	18.526	1.776	16.750
3	27.669	2.632	25.163

(1) Denominado cadmio adsorbido (a) en la figura 9

(2) Denominado cadmio en solución (b) en la figura 9

(3) Denominado Cadmio adsorbido (b) en la figura 9

Figura 23. Tendencia de adsorción real de cadmio



De igual manera que para el proceso de adsorción inicial de cadmio, el proceso de adsorción real de cadmio manifiesta una relación directa entre la retención real de cadmio en función de las dosis de metal adicionado, aduciendo nuevamente la existencia de los sitios de adsorción que presenta el suelo para retener el cadmio.

La prueba estadística de Duncan (Tabla 25) comprueba que efectivamente existe diferencia significativa entre los valores de Cd retenido para todas las dosis suministradas confirmando el incremento progresivo y continuo en la adsorción, asimismo para la adsorción inicial los sitios de adsorción aún no se han saturado en el rango de concentraciones estudiado.

Tabla 25. Adsorción real de cadmio en función de las diferentes dosis de cadmio suministrado (Prueba de Duncan)

Cd-Suministrado (ppm)	N	Subconjunto para alfa = .05					
		1	2	3	4	5	6
,0	3	-,80933					
,5	3		1,90900				
1,0	3			7,92533			
1,5	3				12,53833		
2,0	3					16,75033	
3,0	3						25,16267
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.

a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 3,000.

En la figura 24 se expresan los resultados del Porcentaje de adsorción real, mostrando que hasta 1 ppm incrementa súbitamente el porcentaje de adsorción, pero a dosis superiores el porcentaje se estabiliza, porque al incrementar la dosis de suministro no incrementa el porcentaje de adsorción, sin embargo este es alto alrededor del 75% que sería el porcentaje efectivo de retención. La prueba de Duncan (Tabla 26) confirma lo expresado, mostrando que la adsorción correspondiente a dosis suministradas superiores a 1 ppm no presenta diferencia significativa pero es significativamente superior al porcentaje de las otras dosis inferiores.

Figura 24. Porcentaje de adsorción real de cadmio en función del cadmio suministrado

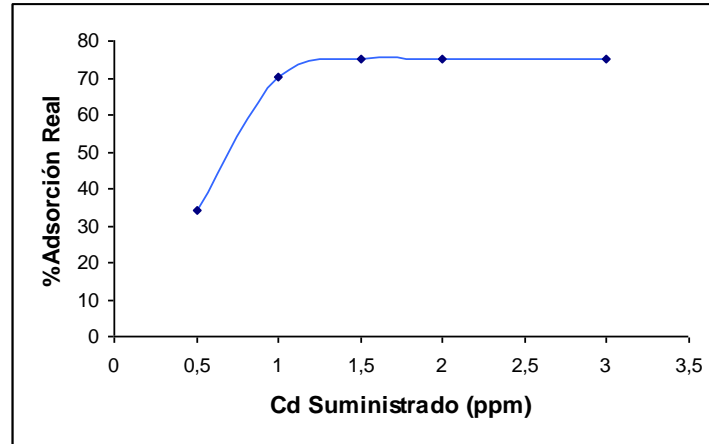


Tabla 26. Porcentaje de adsorción real de cadmio en función de las diferentes dosis de cadmio suministrado (Prueba de Duncan)

Cd-Suministrado (ppm)	N	Subconjunto para alfa = .05			
		1	2	3	4
,0	3	,00000			
,5	3		34,24047		
1,0	3			70,35365	
1,5	3				74,93717
2,0	3				75,09604
3,0	3				75,19238
Sig.		1,000	1,000	1,000	,847

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.
a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 3,000.

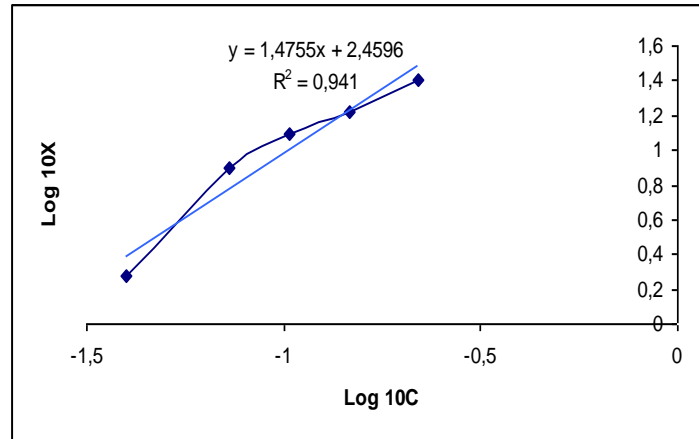
En la tabla 27 y figura 25 se presentan los resultados de la isoterma de adsorción de Freundlich para la adsorción real de Cd en este suelo. Se aprecia que los resultados experimentales se ajustan a dicha Isoterma, sin embargo la curva obtenida tiene tendencia lineal aún cuando presenta ligeras curvaturas que se pueden atribuir a que los coloides del suelo no presentan sitios de adsorción homogéneos como lo plantea Sotelo (2009) ^[40].

Tabla 27. Valores de la isoterma de Freundlich para la adsorción real de cadmio

Cadmio Suministrado ($\mu\text{gCd/g}$ suelo)	C ($\mu\text{gCd/mL}$)	X ($\mu\text{gCd/g}$ suelo)	Log C	Log X
5.576	0.04	1.909	-1.40	0.281
11.268	0.073	7.925	-1.13	0.899

16.732	0.103	12.538	-0.99	1.098
22.305	0.147	16.75	-0.83	1.224
33.464	0.22	25.163	-0.66	1.401

Figura 25. Isoterma de Freundlich para la adsorción real de cadmio



En la tabla 28 se relacionan los parámetros obtenidos de la Isoterma de adsorción real, como se puede notar el valor de la afinidad **K**, en este caso es muy superior al obtenido con la Isoterma de adsorción inicial siendo 2 veces superior a ésta, confirmando que la afinidad con que el suelo retiene el Cd es muy alta e igual que la magnitud de la fuerza, exhibiendo la gran capacidad de este suelo para retener este metal e impidiendo en gran parte su lixiviación hacia horizontes más profundos o impidiendo así su bioacumulación sobre el cultivo en grandes cantidades.

Tabla 28. Parámetros de Freundlich para la adsorción real de cadmio

n	K	r
0.677	288.14	0.970

5.4 ANÁLISIS DE CADMIO

5.4.1 ANÁLISIS DE CADMIO INICIAL

El análisis de Cadmio inicial corresponde a las determinaciones tanto de cadmio total como de la especiación del cadmio en el suelo recolectado inicialmente como lo muestra la tabla 6.

Con el fin de mostrar los efectos de la adición de fertilizantes fosfatados al suelo con relación a la contaminación por el cadmio, se establecieron 7 tratamientos con diferentes cantidades de Fosforita Huila (FH) y DAP en 3 eras (Tabla 6). El análisis de Cadmio al inicio se realizó mediante las determinaciones de cadmio total (apartado 4.7.2) y la especiación de este metal en el suelo (Tabla 7).

Con respecto a la especiación de cadmio en el suelo se encontró que el metal no se detectó en la fracción intercambiable, ni asociado tanto a carbonatos como óxidos de Hierro y Manganeso, sin embargo, el cadmio si se detectó asociado a la materia (Cd-MO) y a los silicatos (Cd-Silicatos) y por ende se detectó su contenido total. Este mismo comportamiento lo presentaron las 3 eras (Tablas 29,30 y 31). Los datos reportados son el promedio de 3 réplicas.

Tabla 29. Fracciones de cadmio en la era 1

Tratamiento	Cd-MO (mg Cd/KgSuelo)	Cd-Silicatos (mg Cd/KgSuelo)	Cd Total * (mg Cd/KgSuelo)
1	0.195	0.158	0.239
2	0.296	0.197	0.948
3	0.305	0.295	0.671
4	0.734	0.487	1.222
5	0.536	0.454	1.060
6	1.074	0.584	1.627
7	0.960	0.509	1.477

* Esta determinación no hace parte de la extracción secuencial de Tessier

Tabla 30. Fracciones de cadmio en la era 2

Tratamiento	Cd-MO (mg Cd/KgSuelo)	Cd-Silicatos (mg Cd/KgSuelo)	Cd Total * (mg Cd/KgSuelo)
1	0.179	0.141	0.343
2	0.248	0.243	0.511
3	0.287	0.253	0.601
4	0.479	0.455	0.972
5	0.445	0.424	0.903
6	0.942	0.510	1.459
7	0.832	0.470	1.339

* Esta determinación no hace parte de la extracción secuencial de Tessier

Tabla 31. Fracciones de cadmio en la era 3

Tratamiento	Cd-MO (mg Cd/KgSuelo)	Cd-Silicatos (mg Cd/KgSuelo)	Cd Total * (mg Cd/KgSuelo)
1	0.201	0.146	0.306
2	0.297	0.302	0.679
3	0.322	0.287	0.670
4	0.879	0.536	1.468
5	0.705	0.482	1.228
6	1.147	0.657	1.892
7	1.007	0.616	1.661

* Esta determinación no hace parte de la extracción secuencial de Tessier

Del análisis de la prueba de Normalidad teniendo en cuenta el factor tratamiento (Anexo 2, Tabla 7), se puede observar que todos los datos presentan una significancia superior a 0.05 (sig >0.05) tanto para Cd-MO, Cd-Silicatos como para Cd-Total (Cadmio total), es decir, todos los resultados obtenidos para la determinación de Cd se ajustan a la normalidad.

Comparando las medias de cada fracción de Cd, se observa, en la tabla 32 que en todos los tratamientos el Cd-MO es superior al Cd-Silicatos, con valores de porcentaje comprendidos entre un 37.32 a 63.53% para la primera fracción y entre un 34.11 a 42.99% para la segunda. De igual manera se puede observar que la suma de estas dos fracciones es inferior al Cd-total, indicando que el restante corresponde a otras fracciones que no pudieron ser detectadas en el equipo utilizado. Pero se aprecia en general que en todos los tratamientos existe entre un 71.43 a 98.7% del Cd total unido ya sea a la materia orgánica o a los silicatos, revelando la fuerte retención de cadmio en estos dos tipos de fase sólida que conforman el suelo. Este es un aspecto favorable desde el punto de vista ambiental, ya que el suelo impide el paso de cadmio a otras fases como cuerpos de agua o su translocación hacia los cultivos, que como se notará más adelante no fue detectado en el cultivo de lechuga.

Tabla 32. Valores medios de las fracciones de cadmio en cada uno de los tratamientos

Tratamiento	Estadístico	Cd-MO	%Cd-MO	Cd-Silicatos	%Cd-Si	Cd-Total	Cd en otras Fracciones	%Cd no Detectado
1	Media	,1104	37.32	,1009	34.11	,2958	0.084	28.6
2	Media	,2802	39.32	,2473	34.70	,7127	0.185	25.96
3	Media	,3048	47.12	,2781	42.99	,6469	0.064	9.89
4	Media	,6973	57.13	,4923	40.33	1,2206	0.031	2.54
5	Media	,5616	52.70	,4533	42.61	1,0638	0.049	4.61
6	Media	1,0541	63.53	,5836	35.17	1,6593	0.022	1.33
7	Media	,9329	62.52	,5313	35.61	1,4922	0.028	1.88

La prueba de ANOVA relacionada en el anexo 2, tabla 8 muestra que existen diferencias significativas entre los tratamientos con respecto a las variables Cd-MO, Cd-Silicatos y Cd-Total, debido a que los valores de significancias son inferiores a 0.05 (sig <0.05).

De las pruebas de Duncan aplicadas a las fracciones de Cd (Tablas 33, 34 y 35) se deduce que el tratamiento testigo (T1) presenta un valor promedio de Cd-MO, Cd-Si y Cd total significativamente inferiores a los de los demás tratamientos, lo que corrobora que el suelo posee Cd procedente de su sistema geoquímico, demostrando que los fertilizantes aplicados suministran Cd al suelo. De esta prueba también se deduce que el tratamiento T6 es el sistema que aporta mayor cantidad de Cd al suelo debido a que los contenidos de Cd de todas las fracciones son significativamente superiores en comparación a los demás tratamientos. Por otro lado se puede deducir de esta prueba que aún cuando los tratamientos T6 y T7 corresponden a la misma cantidad de FH aplicada, las fracciones de Cd-MO y Cd Total en el T7 son significativamente inferiores a las del T6, indicando una posible absorción por parte del cultivo en su etapa de crecimiento o lixiviación a través de los perfiles del suelo, pues la diferencia entre los dos tratamientos únicamente radica en el tiempo del trasplante de la lechuga. El mismo comportamiento se observa para los tratamientos T5 y T4 que corresponden a una menor dosis de Fosforita Huila que los anteriores tratamientos, pero con diferente tiempo de trasplante de la lechuga, corroborando la posible absorción por parte del cultivo en su etapa inicial.

De la misma prueba se deduce que el DAP (T3 y T2) también aporta Cd al suelo pero en cantidad significativamente inferior a la Fosforita Huila, como era de esperarse pues el contenido de este elemento metálico es inferior en el DAP comparado con la Fosforita Huila (Tabla 10). Entre estos dos tratamientos no se aprecia diferencia significativa en ninguna de las fracciones de Cd, esto se debe probablemente a su inmediata solubilidad presentándose el fenómeno de adsorción desde su aplicación.

A diferencia de la prueba de Duncan para el cadmio asociado a la materia orgánica (Tabla 33), la prueba de Duncan para el cadmio asociado a los silicatos expuesta en la tabla 34 muestra que no existe diferencia significativa entre los tratamientos 7 y 4 así, como también para los tratamientos 4 y 5, este hecho se debe preferentemente a que la materia orgánica tiene mayor capacidad de retener el cadmio mediante fuerzas no específicas en comparación con los silicatos.

Tabla 33. Cadmio asociado a la materia orgánica (Prueba de Duncan)

	Tratamiento	N	Subconjunto para alfa = .05					
			1	2	3	4	5	6
Duncan	1	9	,1914					
	2	9		,2802				

	3	9		,3048				
	5	9			,5616			
	4	9				,6973		
	7	9					,9329	
	6	9						1,0541
	Sig.		1,000	,575	1,000	1,000	1,000	1,000

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.

Tabla 34. Cadmio asociado a silicatos (Prueba de Duncan)

	Tratamiento	N	Subconjunto para alfa = .05				
			1	2	3	4	5
Duncan	1	9	,1480				
	2	9		,2473			
	3	9		,2781			
	5	9			,4533		
	4	9			,4923	,4923	
	7	9				,5313	
	6	9					,5836
	Sig.		1,000	,140	,063	,063	1,000

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.

Tabla 35. Cadmio total (Prueba de Duncan)

	Tratamiento	N	Subconjunto para alfa = .05					
			1	2	3	4	5	6
Duncan	1	9	,2958					
	2	9		,6469				
	3	9		,7127				
	5	9			1,0638			
	4	9				1,2206		
	7	9					1,4922	
	6	9						1,6593
	Sig.		1,000	,364	1,000	1,000	1,000	1,000

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.

Teniendo en cuenta la ERA que equivale a la réplica en condiciones iguales de suelo, y considerando la prueba de normalidad de los datos de las tres fracciones de Cd (Anexo 2, Tabla 9) se aplica la prueba de kruskal-Wallis (Tabla 36) para demostrar que no existe diferencia significativa entre los datos de las diferentes eras y que por lo tanto el diseño estadístico fue bien establecido.

Tabla 36. Prueba de Kruskal-Wallis con variable de agrupación era

	Cd-MO	Cd-Silicatos	Cd-Total
Chi-cuadrado	3,380	4,325	3,228
gl	2	2	2
Sig. asintót.	,185	,115	,199

a Prueba de Kruskal-Wallis

b Variable de agrupación: Era

La prueba de Correlación de Pearson (tabla 37) muestra que existe correlación positiva y altamente significativa entre la fracción de Cd-MO con el tratamiento corroborando lo expresado anteriormente en cuanto al aporte de Cadmio que genera la adición de fertilizantes al suelo, sin embargo la MO es capaz de retenerlo fuertemente impidiendo su lixiviación e incluso disminuye el riesgo de absorción del elemento por el cultivo. Semejante relación se observa entre el Cd-Silicatos y el tratamiento, manifestando que los silicatos también son capaces de retener este metal, este mismo planteamiento ha sido citado por Giannis et al. (2010), quienes reportan la fuerte atracción tanto de la materia orgánica como de los silicatos por el cadmio, Níquel y Zinc ^[41]

También se observa una correlación positiva y altamente significativa entre el Cd-MO y Cd-Silicatos, indicando que ambos tienen capacidad para adsorber el Cd en forma proporcional, pero como se demostró anteriormente la MO tiene mayor capacidad de retención porque posee mayor cantidad de grupos funcionales que ejerzan esta función. Igualmente y como era de esperarse, existe correlación positiva y altamente significativa entre las fracción de Cd-MO, Cd-Silicatos y el Cd total, es decir que si aumenta la cantidad de Cd-MO y el Cd-Silicatos, también ha de hacerlo el Cd total.

Tabla 37. Correlaciones de Pearson

		Tratamiento	Cd-MO	Cd-Silicatos	Cd-Total
Cd-MO	Correlación de Pearson	,889(**)	1	,941(**)	,970(**)
	Sig. (bilateral)	,000	.	,000	,000
	N	63	63	63	63
Cd-Silicatos	Correlación de Pearson	,902(**)	,941(**)	1	,949(**)
	Sig. (bilateral)	,000	,000	.	,000
	N	63	63	63	63
Cd-Total	Correlación de Pearson	,888(**)	,970(**)	,949(**)	1
	Sig. (bilateral)	,000	,000	,000	.
	N	63	63	63	63

** La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral).

5.4.2 ANÁLISIS DE CADMIO FINAL

El análisis de cadmio final consistió en las determinaciones de cadmio total tanto en el suelo (4.7.2) como en la lechuga (4.8.2) y la especiación del metal en el suelo recolectado el día de la cosecha de la lechuga, que como se mencionó se realizó cumplidos 3 meses de su plantación.

Con respecto al análisis de cadmio en el suelo realizado en el equipo PERKIN-ELMER AA-300 del laboratorio de la Escuela de Geociencias de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín con límite de detección de 0.001ppm y límite de Cuantificación de 0.05ppm, se tiene que en ninguna de las muestras analizadas se detectó Cd unido a las fracciones del suelo ni cadmio total después de tres meses de aplicación de los fertilizantes fosfatados (Tabla 38). Tampoco se detectó Cd en las lechugas provenientes de cada tratamiento (Tabla 38). Esto permite deducir que después de un tiempo el Cd que fue retenido con una alta afinidad como se demostró con las Isotermas, haya sido probablemente desorbido de la superficie del suelo, pasando a horizontes más profundos, puesto que como se mencionó anteriormente, la unión del cadmio en la fracción orgánica se da principalmente por fuerzas no específicas, tales como la formación de quelatos con la fracción fúlvica, la cual es altamente soluble, favoreciéndose así su lixiviación acentuada por la textura del suelo, teniendo en cuenta las fuertes precipitaciones anteriores a la toma de la muestra final. Este comportamiento ha sido ya citado por diversos trabajos que indican que el cadmio se desplaza a la profundidad del suelo por lixiviación favorecida por la textura del mismo ^[37], corroborando la peligrosidad de este metal sobre cuerpos de agua por la movilidad que presenta en el suelo. Sin embargo al no haberse encontrado contenido de cadmio en el cultivo se descarta el proceso de biocumulación de este metal en la lechuga, pero si hay fertilización fosfatada continua con dichos fertilizantes se puede generar un proceso de bioacumulación a través del tiempo.

Tabla 38. Análisis final de cadmio en las muestras de suelo y lechuga

Tratamiento	Era	Cd-Intercambiable	Cd-Carbonatos	Cd-Óxidos de Fe y Mn	Cd-MO	Cd-Silicatos	Cd-Total
ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS DE SUELO							
1 al 7	1	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1 al 7	2	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1 al 7	3	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS DE LECHUGA							
1 al 7	1	-	-	-	-	-	ND
1 al 7	2	-	-	-	-	-	ND
1 al 7	3	-	-	-	-	-	ND

6. CONCLUSIONES

- Los análisis físicos y químicos del suelo evidencian una fuerte acidez, con baja disponibilidad de P, bajo contenido de Al, alta CIC, altos contenidos de: MO, N y K, deficiencias fuertes de P, Ca y Mg.
- El análisis de Cadmio en el suelo indica la presencia de este metal proveniente de su material parental, pero la adición de fertilizantes fosfatados incrementa dicha concentración.
- Los contenidos de P total, P soluble tanto en agua como en citrato de amonio 1M para el DAP son de 45.65%, 38.97% y 41.32 respectivamente. Mientras por la FH corresponden a 32.29% 0.98 y 30.36 respectivamente, indicando que el fosfato diamónico presenta mayor aporte nutricional de P al suelo.
- Ambos fertilizantes contienen Cd siendo el de FH de 15.3 mgCd/Kg, mientras que el del DAP es de 7.27 mgCd/Kg.
- Mediante el modelo de Freundlich para la isoterma de adsorción de Cadmio se concluyó que la aplicación progresiva de este metal aumenta los sitios activos del suelo y estos a su vez retienen al metal con gran fuerza sin saturarse hasta la dosis más alta suministrada.
- Los parámetros de la isoterma de Freundlich para el proceso de adsorción neto indican que tanto la capacidad (K) con un valor de 141.026 como la fuerza (n) con un valor de 0.952 presentan un valor alto, y exhiben la fuerte retención de cadmio en el suelo. Los mismos parámetros para el proceso de desorción; $K= 11.53$ y $n=0.994$, ostentan una sustancial histéresis, lo que sugiere que el cadmio está específica o químicamente adsorbido por la materia orgánica y por las capas de silicatos de arcillas donde queda retenido.
- En general la retención de Cd es alta, superior al 90%, sin embargo se produce al mismo tiempo un continuo proceso de desorción de cadmio a la solución del suelo, lo que facilita la lixiviación de este metal a través del perfil del suelo, siendo un aspecto desfavorable en términos ambientales pues se produce una posible acumulación en los cuerpos de agua. Por lo tanto la retención neta equivale al 75%
- El diseño experimental planteado en este trabajo exhibe que la cantidad y el tiempo de aplicación del fertilizante fosfatado influye

sobre el contenido de cadmio adsorbido sobre las partículas del suelo; el mayor contenido de cadmio en las fracciones de Cd-MO, Cd-Silicatos y Cd-Total se encontró en el tratamiento 6.

- No se produce absorción de Cadmio por el cultivo de Lechuga, lo que permite descartar una posible contaminación humana y animal por consumo directo de este vegetal, no obstante existe un alto riesgo de contaminación de los cuerpos de agua debido a la movilidad de este metal hacia horizontes más profundos a través del tiempo.
- En general este estudio recomienda un control más estricto del uso de fertilizantes fosfatados, aun cuando representen un atractivo agronómico por su riqueza de fósforo la presencia de Cadmio hace que represente un peligro ambiental por su lixiviación hacia fuentes de agua.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] MARQUÍNEZ, L., POTOSÍ, S. (2006). Fraccionamiento de fósforo y su correlación con la materia orgánica y otras propiedades de dos suelos del departamento del Cauca. Universidad del Cauca. Facultad de Ciencias naturales exactas y de la Educación. Departamento de Química. pp. 11-30
- [2] GUERRERO, R. (2005). Manual Técnico. Propiedades generales de los fertilizantes sólidos. Universidad Nacional de Colombia. pp. 30-159
- [3] RODRÍGUEZ, M., DE LA CASA, N., PUERTAS, N. (2008). Toxicidad del cadmio en plantas. Revista Científica y técnica de tecnología y medio ambiente. Asociación española de Ecología terrestre. Departamento de Bioquímica. Granada-España. Ecosistemas 17. pp. 139-146
- [4] FASSBENDER, H. BOMERNISZA, E. 1987. Química de los suelos en énfasis en suelos de América Latina. Costa Rica. Pág 7-11,45-54, 121-124.
- [5] MALAGON. C, Dimas. PULIDO.R, Carlos. 1995. Suelos de Colombia, origen, evolución, clasificación. Instituto Geográfico Agustín Codazzi. Pág 289-326
- [6] GIRALDO, E. 2002. Agroquímica: Un Estudio de los Nutrientes Esenciales en la Producción Agrícola. Universidad del Cauca. Popayán.
- [7] GARAVITO, F., 1974. Propiedades Químicas de los Suelos. Instituto Geográfico Agustín Codazzi. Vol 10. No 11. Bogotá.
- [8] TSAI, S.M. y ROSSETTO R. 1992. Transformacoes microbianas do fósforo. In Microbiologia do Solo. Sociedade Brasileira de Ciencia do Solo. Campinas, Brasil.
- [9] STEVENSON, F. 1985. Cicles of Soil Carbon, Nitrogen, Phosphorus, Sulfur, Micronutrients. New York, USA: A Wiley-Interscience publication, pp.1-42.
- [10] FOX, R., KAMPRATH L. 1970. Phosphate sorption isotherms for evaluating the phosphate requeriments of soils. Soil Science Society American 34: 902-907
- [11] AYDIN, I., ADBURRAHMAN, S., CANDAN, H. (2009). Hazardous metal geochemistry of sedimentary phosphate rock used for fertilizer. Microchemichal Journal. Turkey.
- [12] VILLANUEVA, L. CARRASCO, M (2000). Evaluación del Impacto de los Fertilizantes Fosfatados en la Acumulación de Cadmio en suelos Cultivados con Maíz (*Zea mays*). Universidad de Chile. Departamento de Postgrado y Postítulo.

Programa Interfacultades. Tesis para optar al Grado de Magíster en Gestión y Planificación Ambiental.

[13] MENDOZA, M. (2006). Estudio de Metales Pesados en Suelos Bajo el Cultivos Hortícolas de la Provincia de Castellón. Universidad de Valencia. Tesis Doctoral. España.

[14] GARCÍA, E., ANDREU, V., BOLUDA, R. (1996). Metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. Departamento de Biología Vegetal. Universidad de Valencia. Environmental Pollution. Vol. 92. No. 1. pp. 19-25.

[15] HUECAS G., LOPEZ A., MORENO L. (2003). Estudio de la Influencia de los suelos contaminados por metales pesados en las aguas naturales. Anal. Real. Acad. Nal. Departamento de Edafología. Universidad Complutense, Madrid.

[16] PARRA J., ESPINOSA. (2007). Acumulación de Pb, Cd y Zn en sedimentos asociados a *Rhizophora Mangle*, en el río Sevilla, Ciénaga Grande de Santa Marta. Revista Académica Colombiana. pp. 347-354

[17] GONZALES L., GALAN E., ROMERO A. (2002). Biodisponibilidad y Especiación química y mineralógica de los elementos traza de los suelos de la provincia de Sevilla. Sociedad Española Minera. pp. 43-47

[18] BONOMELLI, C., BONILLA, C., VALENZUELA, A. (2003). Efecto de la fertilización fosforada sobre el contenido de cadmio en cuatro suelos de Chile. Pontificia Universidad Católica de Chile. Facultad de Agronomía e Ingeniería Forestal, Casilla 306, Correo 22. Santiago, Chile.

[19] KIRKHAM, M.B. (2006). Cadmium in Plants on Polluted Soils: Effects of Soil Factors, Hyperaccumulation, and Amendments. Department of Agronomy. Manhattan, E.U. Geoderma 137. pp. 19–32.

[20] MÉNDEZ, J. RAMÍREZ, C., GUTIÉRREZ, A. (2009). Contaminación y Fitotoxicidad en Plantas por Metales Pesados Provenientes de Suelos y Agua. Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe y Portugal. Tropical and Subtropical Agroecosystems, Vol. 10, No. 1, pp. 29-44.

[21] USMAN A.R.A., KUZYAKOV, Y., STAHR, K. Sorption, Desorption, and mobilization of Heavy Metal by Artificial Soil Institute of Soil Science and Land Evaluation, University of Hohenheim, D-70593 Stuttgart.

[22] LAMBERT, R., CYNTHIA, G., SAUVÉ, SÉBASTIEN. (2007). Cadmium and Zinc in Soil Solution Extracts Following the Application of Phosphate Fertilizers.

Science of the Total Environment. Department of Chemistry. University Montreal. No. 378. pp. 293–305

[23] SABIHA-JAVIED, T., MEHMOOD, M.M., CHAUDHRY, M., TUFAIL, N. (2008). Heavy metal pollution from phosphate rock used for the production of fertilizer in Pakistan. Pakistan Institute of Engineering and Applied Sciences (PIEAS), P.O. Nilore, Islamabad 45650, Pakistán. pp. 94-99

[24] NIELSEN G., MERCIK E., CIESLINSKI G. (1994). Effect of soil application of cadmium contaminated lime on soil cadmium distribution and cadmium concentration in strawberry leaves and fruit. Journal of Plant Nutrition. pp. 1095-1110

[25] LOPEZ J., MANDANO J M. (2002). Extracciones químicas secuenciales de Metales Pesados aplicados en Ciencias Geológicas. Estudios geológicas, Zaragoza-España. pp. 133-144

[26] TESSIER A., CAMPBELL P G., BISSON M. (1980). Secuencial Extraction Procedure for especiation of particulate trace metals. Analytical Chemistry. pp. 450-844

[27] KABATA, PENDIAS., ARUN, B. M. (2007). Trace elements from soils to humans. Springer. University of Helsinki. Environmental Science. Department of Biological and environmental sciences

[28] WU J., LAIRD D., THOMPSON M L. (1999). Sorption and desorption of copper on soil clay components. Journal Environmental. pp. 334-338

[29] HOUNG K., LEE D. (1998). Comparisons of linear and non-linear Langmuir and Freundlich curve-fit in study of Cd, Cu and Pb adsorption on Taiwan soils. Soil science pp. 115-121

[30] BORGGAARD, O.K. JORGENSON, S.S, MOBERG, J.P., AND RABENLANGE, B. 1990. Influence of organic matter on phosphate adsorption by aluminum and iron oxides in sandy soils. Journal soil science. 41: 443-449

[31] RINCON L. (2008). La Fertirrigación de la Lechuga. Instituto Murciano de Investigación y Desarrollo Agrario y Alimentario (IMIDA). Ediciones Mundi-Prensa. pp. 15-28, 49-72, 79-89, 95-114

[32] BRAVO, I. y GIRALDO, E. (2003). Manual de prácticas de química agrícola: Análisis de suelos. Departamento de química. Universidad del Cauca.

- [33] URQUIZA Ma., MARTINEZ J., VILLAREAL H. (2008). Evaluación de Métodos para determinar coeficientes de Adsorción (Cadmio) en suelo. Ing. Ambiental. Universidad Autónoma de México.
- [34] SILVA, F. 2000. Fundamentos para la interpretación de análisis de suelos, plantas y aguas para riego. Sociedad Colombiana De La Ciencia Del Suelo. Tercera edición. Santa fé de Bogotá.
- [35] AHUMADA I., SALAZAR M., VERGARA I. (1995). Influencia de la Incorporación de Sulfato y Fosfato sobre la Sorción y la Desorción de Cd en un suelo de Origen Volcánico. Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas. Universidad de Chile.
- [36] DEER W A., HOWIE R A., ZUSSMAN J. (1966). An introduction to the rock forming minerals. 20 ed. Langman, London.
- [37] ESTEVEZ J., ANDRADE M., MARCET P., MONERO M. (2000). Fijación y Movilidad de Cd y Zn en tres tipos de suelos ácidos de Galicia-España. Departamento de Biología Vegetal y Ciencias del suelo. Universidad de Viga, España.
- [38] LIMOUSIN, G. GAUDET J,P, et al. Sorption isotherms: A review on physycal bases, modeling and measurement. ScienceDirect. Applied Geochemistry 22 (2006) 249-17
- [39] BUCHTER B., DAVIDOFF M., AMACHER M C., HUNZ C., ISKANDAI K., SELIM H M. (1989). Correlation of Freundlich K and n retention parameters with soils and elements soil science. Vol 148. pp. 370-379
- [40] SOTELO, A., ZAPATA, R. (2009). Evaluación del Riesgo Ambiental generado por Metales Pesados Provenientes de Biosólidos aplicados a suelos de Vocación Lechera del Norte de Antioquia. Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín
- [41] GIANNIS A., PENTARI D., WANG Y., GIDARAKOS E. (2010). Application of sequential extraction analysis to electrokinetic remediation of cadmium, nickel and zinc from contaminated soils. Journal of Hazardous materials. Chania, Greece. pp. 547-554

ANEXOS

ANEXO 1

PARÁMETROS DE COMPARACIÓN PARA NIVELES DE FERTILIDAD EN SUELOS DE CLIMA MEDIO (SCCS. 2000)

Tabla 1. Nivel de MO en suelo de clima medio

Nivel	Bajo	Medio	Alto
% MO	< 3	3 - 5	> 5

Tabla 2. Clasificación de acidez de suelos de acuerdo al valor de pH

pH	Clasificación
4.0 - 4.5	Acidez extrema
4.5 - 5.0	Acidez muy fuerte
5.0 - 5.5	Acidez fuerte
5.5 - 6.0	Acidez media
6.0 - 6.5	Acidez suave
6.5 - 7.0	Acidez muy suave
7.0 - 8.0	Alcalinidad suave
8.0 - 8.5	Alcalinidad moderada
8.5 - 9.0	Alcalinidad moderada
9.0 - 9.5	Alcalinidad fuerte
9.5 - 10.0	Alcalinidad muy fuerte

Tabla 3. Toxicidad de aluminio en el suelo (S.C.C.S. 2000)

Al Intercambiable meq/100g. suelo	Evaluación	Efectos tóxicos
< 1.5 meq	Bajo	No tóxico
1.6 a 3.0 meq	Medio	Mod. Tóxico
> 3.0 meq	Alto	Tóxico, especialmente en leguminosas
>60 Reducción severa del crecimiento de plantas	30-60 Reduce moderadamente el crecimiento y desarrollo	<30 Generalmente no tóxica

Tabla 4. Clasificación del Suelo de acuerdo a niveles de Ca, Mg y K

Nutriente	(meq/100 g suelo)		
	Bajo	Medio	Alto
Ca	< 3.00	3.00 - 6.00	> 6.00
Mg	< 1.50	1.50 - 2.50	> 2.50
K	< 0.15	0.15 - 0.30	> 0.30

Tabla 5. Disponibilidad del fósforo para el método de Bray II

Nivel crítico	Disponibilidad
< 15 ppm	Bajo
15 – 30 ppm	Medio
> 30 ppm	Alto

Tabla 6. Nivel de Nitrógeno en un suelo de clima medio

Nivel	Bajo	Medio	Alto
% N	< 0.15	0.15-0.25	> 0.25

ANEXO 2 PRUEBAS ESTADÍSTICAS

Tabla 7. Prueba de normalidad teniendo en cuenta el factor tratamiento.

	Tratamiento	Shapiro-Wilk		
		Estadístico	gl	Sig.
Cd-MO	1	,881	9	,160
	2	,862	9	,100
	3	,861	9	,098
	4	,840	9	,058
	5	,952	9	,709
	6	,846	9	,067
	7	,949	9	,684
Cd-Silicatos	1	,845	9	,065
	2	,916	9	,358
	3	,978	9	,953
	4	,929	9	,474
	5	,899	9	,247
	6	,904	9	,278
	7	,962	9	,817
Cd-Total	1	,862	9	,101
	2	,890	9	,199
	3	,880	9	,157
	4	,853	9	,081
	5	,839	9	,056
	6	,846	9	,067
	7	,906	9	,290

Tabla 8. Prueba ANOVA teniendo en cuenta el factor tratamiento

		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Cd-MO	Inter-grupos	6,118	6	1,020	119,629	,000
	Intra-grupos	,477	56	,009		
	Total	6,596	62			
Cd-Silicatos	Inter-grupos	1,470	6	,245	129,134	,000
	Intra-grupos	,106	56	,002		
	Total	1,576	62			
Cd-Total	Inter-grupos	12,885	6	2,148	92,551	,000
	Intra-grupos	1,299	56	,023		
	Total	14,185	62			

Tabla 9. Pruebas de normalidad con factor era

	Era	Shapiro-Wilk		
		Estadístico	gl	Sig.
Cd-MO	1	,876	21	,013
	2	,853	21	,005
	3	,862	21	,007
Cd-Silicatos	1	,872	21	,010
	2	,857	21	,006
	3	,900	21	,034
Cd-Total	1	,928	21	,126
	2	,908	21	,050
	3	,897	21	,031

ANEXO 3 ISOTERMAS

Figura 1. Isotherma de Langmuir para el proceso de desorción

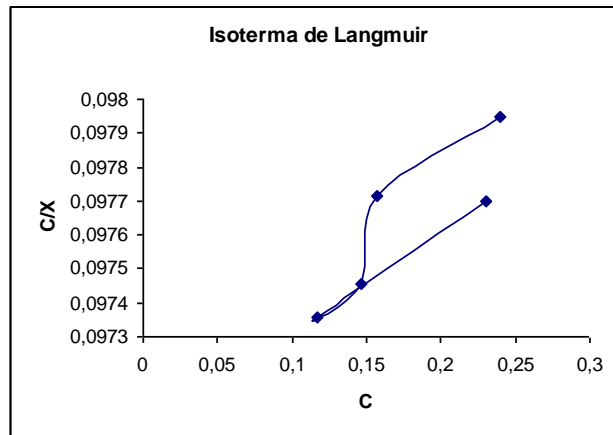


Figura 2. Isotherma de Scatchard para el proceso de desorción

