

CARTA DE AUTORIZACIÓN



CÓDIGO

AP-BIB-FO-06

VERSIÓN

1

VIGENCIA

2014

PÁGINA

1 de 1

Neiva, junio 14 de 2018

Señores

CENTRO DE INFORMACIÓN Y DOCUMENTACIÓN

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA

Ciudad

El suscrito:

ROMULO MEDINA COLLAZOS, con C.C. No. 12.113.154, autor de la tesis y/o trabajo de grado titulado EVALUACIÓN DE LA EFECTIVIDAD DE LA ROCA FOSFÓRICA EN LA ADSORCIÓN DE METALES PESADOS (Cd²+, Pb²+ y Zn²+) DE UNA SOLUCIÓN ACUOSA, presentado y aprobado en el año 2018 como requisito para optar al título de MAGISTER EN INGENIERÍA Y GESTIÓN AMBIENTAL; autorizo al CENTRO DE INFORMACIÓN Y DOCUMENTACIÓN de la Universidad Surcolombiana para que con fines académicos, muestre al país y el exterior la producción intelectual de la Universidad Surcolombiana, a través de la visibilidad de su contenido de la siguiente manera:

- Los usuarios puedan consultar el contenido de este trabajo de grado en los sitios web que administra la Universidad, en bases de datos, repositorio digital, catálogos y en otros sitios web, redes y sistemas de información nacionales e internacionales "open access" y en las redes de información con las cuales tenga convenio la Institución.
- Permita la consulta, la reproducción y préstamo a los usuarios interesados en el contenido de este trabajo, para todos los usos que tengan finalidad académica, ya sea en formato Cd-Rom o digital desde internet, intranet, etc., y en general para cualquier formato conocido o por conocer, dentro de los términos establecidos en la Ley 23 de 1982, Ley 44 de 1993, Decisión Andina 351 de 1993, Decreto 460 de 1995 y demás normas generales sobre la materia.
- Continúo conservando los correspondientes derechos sin modificación o restricción alguna; puesto que de acuerdo con la legislación colombiana aplicable, el presente es un acuerdo jurídico que en ningún caso conlleva la enajenación del derecho de autor y sus conexos.

De conformidad con lo establecido en el artículo 30 de la Ley 23 de 1982 y el artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, "Los derechos morales sobre el trabajo son propiedad de los autores", los cuales son irrenunciables, imprescriptibles, inembargables e inalienables.

EL AUTOR/ESTUDIANTE:





DESCRIPCIÓN DE LA TESIS Y/O TRABAJOS DE GRADO



CÓDIGO

AP-BIB-FO-07

VERSIÓN

1

VIGENCIA

2014

PÁGINA

1 de 3

TÍTULO COMPLETO DEL TRABAJO: EVALUACIÓN DE LA EFECTIVIDAD DE LA ROCA FOSFÓRICA EN LA ADSORCIÓN DE METALES PESADOS (Cd²⁺, Pb²⁺ y Zn²⁺) DE UNA SOLUCIÓN ACUOSA

AUTOR O AUTORES:

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre	
MEDINA COLLAZOS	ROMULO	

DIRECTOR Y CODIRECTOR TESIS:

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre	
PASTRANA BONILLA	EDUARDO	

ASESOR (ES):

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre	

PARA OPTAR AL TÍTULO DE: MAGISTER EN INGENIERÍA Y GESTIÓN AMBIENTAL

FACULTAD: INGENIERÍA

PROGRAMA O POSGRADO: MAESTRÍA EN INGENIERÍA Y GESTIÓN AMBIENTAL

CIUDAD: NEIVA AÑO DE PRESENTACIÓN: 2018 NÚMERO DE PÁGINAS: 84

TIPO DE ILUSTRACIONES (Marcar con una X):

Diagramas __ Fotografías X Grabaciones en discos__ Ilustraciones en general X Grabados__ Láminas__ Litografías__ Mapas__ Música impresa__ Planos__ Retratos__ Sin ilustraciones__ Tablas o Cuadros X

SOFTWARE requerido y/o especializado para la lectura del documento: MS Word.



DESCRIPCIÓN DE LA TESIS Y/O TRABAJOS DE GRADO



CÓDIGO

AP-BIB-FO-07

VERSIÓN

1

VIGENCIA

2014

PÁGINA

2 de 3

MATERIAL ANEXO: N/A

PREMIO O DISTINCIÓN (En caso de ser LAUREADAS o Meritoria): N/A

PALABRAS CLAVES EN ESPAÑOL E INGLÉS:

<u>Español</u> <u>Inglés</u>

- 1. Roca fosfórica
- 2. Metales pesados
- 3. Espectrofotometría de absorción atómica
- 4. Adsorción de metales pesados

- - 1. Phosphoric Rock
 - 2. Heavy Metals
 - 3. Atomic absorption spectrophotometry
 - 4. Heavy metal adsorption

RESUMEN DEL CONTENIDO:

La roca fosfórica en el departamento del Huila es altamente competitiva con relación a otros yacimientos en el país, registrándose contenidos de P_2O_5 entre 15% – 31%. Se posiciona en el contexto nacional como la segunda reserva de roca fosfórica con 138 millones de toneladas, esto es el 37.65% del total de la reserva nacional (medida + indicada + inferida) en el año 2005 (UPME, 2005).

El proyecto busca determinar en forma experimental la potencialidad en la roca fosfórica para adsorber metales pesados; para el efecto, se ha diseñado un arreglo experimental de columnas para dos niveles diferentes de contaminación y dos niveles de tratamiento con roca fosfórica 5% y 10% del peso del sustrato. Para la interpretación estadística de los resultados se toman como variables a medir la disminución de Cd²⁺, Pb²⁺ y Zn²⁺ en el efluente para dos niveles de pH. Para determinar los niveles de contaminación en el efluente se utiliza un espectrofotómetro de absorción atómica Varian 240FS.

La mayor capacidad de adsorción de metales pesados se evidencia en sustrato arenoso al 10% con roca fosfórica a pH 7, similar a lo obtenido por Xu & Traina, 1994. El orden es el siguiente $Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$, con valores máximos de 98,5%, 87,2% y 72,3% respectivamente.

ABSTRACT:

Phosphoric rock of the Huila department is highly competitive in relation to other deposits in the country, registering P_2O_5 contents between 15% - 31%. It is positioned in the national context as the second reserve of phosphate rock with 138 million tons, this is 37.65% of the total national reserve (measured + indicated + inferred) in the year 2005 (UPME, 2005).

The project seeks to determine experimentally the potential of phosphate rock to adsorb heavy metals; for this purpose, an experimental arrangement of columns has been designed for two different levels of contamination and two levels of phosphate rock treatment, of 5% and 10% of the weight of the substrate. For the statistical interpretation of the results, the reduction of Cd²⁺, Pb²⁺ and Zn²⁺ in the effluent for two pH levels are taken as variables to be measured. To determine the contamination levels in the effluent, a Varian 240FS atomic absorption spectrophotometer.

The greater capacity of adsorption of heavy metals is evidenced for values of pH 7, with amendment of phosphoric rock to 10%, the measurement in the effluent of columns, the behavior is very similar to studies carried out in Chile and China (Xu & Traina, 1994). The order is the following $Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$, with maximum values of 98.5%, 87.2% and 72.3% respectively.



DESCRIPCIÓN DE LA TESIS Y/O TRABAJOS DE GRADO



CÓDIGO

AP-BIB-FO-07

VERSIÓN

1

VIGENCIA

2014

PÁGINA

3 de 3

APROBACION DE LA TESIS

Nombre Presidente Jurado: Ing. Armando Torrente Trujillo, PhD

Firma:

Nombre Jurado: Ing. Luz Marina Botero Rojas, M.Sc

Firma:

Nombre Jurado: Ing. Armando Torrente/Trajillo, PhD

Firma:

EVALUACIÓN DE LA EFECTIVIDAD DE LA ROCA FOSFÓRICA EN LA ADSORCIÓN DE METALES PESADOS (Cd²+, Pb²+ y Zn²+) DE UNA SOLUCIÓN ACUOSA



RÓMULO MEDINA COLLAZOS

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA FACULTAD DE INGENIERÍA MAESTRÍA EN INGENIERÍA Y GESTIÓN AMBIENTAL NEIVA – 2018

EVALUACIÓN DE LA EFECTIVIDAD DE LA ROCA FOSFÓRICA EN LA ADSORCIÓN DE METALES PESADOS (CD²⁺, PB²⁺ Y ZN²⁺) DE UNA SOLUCIÓN ACUOSA

RÓMULO MEDINA COLLAZOS

Trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar al título de Magíster en Ingeniería y Gestión Ambiental.

Director:

Ph. D. Eduardo Pastrana Bonilla

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
FACULTAD DE INGENIERÍA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA Y GESTIÓN AMBIENTAL
NEIVA – 2018

DEDICATORIA

A quienes han mantenido mi interés por continuar adelante con mi desarrollo profesional, que me animan en todo momento y no cesan de reconocer los esfuerzos por pequeños que parezcan; con todo el amor para ellos, mi esposa Digna Mery y mis hijos Adriana María y Juan Javier.

AGRADECIMIENTOS

A la institución que ha sido el faro en mi formación profesional, como Ingeniero, especialista y ahora como magister, la Universidad Surcolombiana.

A mi amigo de siempre y hoy director de proyecto Eduardo Pastrana Bonilla, por su apoyo y buen consejo.

A la Corporación Universitaria del Huila – CORHUILA y a la Universidad de Oklahoma quienes facilitaron la realización del componente experimental de este proyecto.

Al Dr. Mark Allen Nanny, la magister Yan Lee y la microbióloga María Alejandra Hernández, por su apoyo en el laboratorio del grupo de investigación "Water Technologies for Emerging Regions – WaTER" de la Universidad de Oklahoma.

A Kelly Johana Meléndez y Natalia Salazar Osorio, mis alumnas, hoy ingenieras ambientales, por su colaboración en el proyecto.

A mis compañeros Santiago Gutiérrez Quintero y Jorge Ramírez Zarta por su contribución para la consolidación de este documento.

RESUMEN

La roca fosfórica en el departamento del Huila es altamente competitiva con relación a otros yacimientos en el país, registrándose contenidos de P_2O_5 entre 15% – 31%. Se posiciona en el contexto nacional como la segunda reserva de roca fosfórica con 138 millones de toneladas, esto es el 37.65% del total de la reserva nacional (medida + indicada + inferida) en el año 2005 (UPME, 2005).

El proyecto busca determinar en forma experimental la potencialidad en la roca fosfórica para adsorber metales pesados; para el efecto, se ha diseñado un arreglo experimental de columnas para dos niveles diferentes de contaminación y dos niveles de tratamiento con roca fosfórica 5% y 10% del peso del sustrato. Para la interpretación estadística de los resultados se toman como variables a medir la disminución de Cd²+, Pb²+ y Zn²+ en el efluente para dos niveles de pH. Para determinar los niveles de contaminación en el efluente se utiliza un espectrofotómetro de absorción atómica Varian 240FS.

La mayor capacidad de adsorción de metales pesados se evidencia en sustrato arenoso al 10% con roca fosfórica a pH 7, similar a lo obtenido por Xu & Traina, 1994. El orden es el siguiente Pb²⁺ > Zn²⁺ > Cd²⁺, con valores máximos de 98,5%, 87,2% y 72,3% respectivamente.

Palabras Claves: Roca fosfórica, metales pesados, espectrofotometría de absorción atómica, adsorción de metales pesados.

ABSTRACT

Phosphoric rock of the Huila department is highly competitive in relation to other deposits in the country, registering P_2O_5 contents between 15% - 31%. It is positioned in the national context as the second reserve of phosphate rock with 138 million tons, this is 37.65% of the total national reserve (measured + indicated + inferred) in the year 2005 (UPME, 2005).

The project seeks to determine experimentally the potential of phosphate rock to adsorb heavy metals; for this purpose, an experimental arrangement of columns has been designed for two different levels of contamination and two levels of phosphate rock treatment, of 5% and 10% of the weight of the substrate. For the statistical interpretation of the results, the reduction of Cd²+, Pb²+ and Zn²+ in the effluent for two pH levels are taken as variables to be measured. To determine the contamination levels in the effluent, a Varian 240FS atomic absorption spectrophotometer.

The greater capacity of adsorption of heavy metals is evidenced for values of pH 7, with amendment of phosphoric rock to 10%, the measurement in the effluent of columns, the behavior is very similar to studies carried out in Chile and China (Xu & Traina, 1994). The order is the following $Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$, with maximum values of 98.5%, 87.2% and 72.3% respectively.

Key Words: Phosphoric Rock, Heavy Metals, Atomic absorption spectrophotometry, Heavy metal adsorption.

TABLA DE CONTENIDO

1	INT	ROD	UCCIÓN	13
2	ОВ	JETI\	/OS	15
	2.1	Obj	etivo General:	15
	2.2	Obj	etivos Específicos:	15
3	JUS	STIFI	CACIÓN	16
4	ES	TADC	DEL ARTE	17
5	MA	RCO	TEÓRICO	19
	5.1	LOS	S METALES PESADOS	19
	5.1	.1	Movilidad de metales pesados en el suelo	19
	5.1	.2	Factores que afectan la disponibilidad de los metales pesados	20
	5.1	.3	Adsorción	21
	5.1	.4	Disolución y precipitación	22
	5.1	.5	Cadmio	22
	5.1	.6	Plomo	24
	5.1	.7	Zinc	26
	5.2	RO	CA FOSFÓRICA	27
	5.2	.1	Caracterización física	28
	5.2	.2	Caracterización química	29
	5.3	ESF	PECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA	29
	5.3	.1	Equipo	30
	5.4	MIN	IEQL	31
	5.5	SPS	SS	31
6	MA	RCO	LEGAL	33
	6.1	GEI	NERALIDADES	33

	6.2	VAL	LORES DE REFERENCIA	33
	6.3	NO	RMATIVIDAD NACIONAL	34
	6.3.	1	Decreto Ley 2811 de 1974	34
	6.3.	2	Ley 99 de 1993	34
	6.3.	3	Ley 491 de 1999	34
	6.3.	4	Decreto 4741 de 2005	35
	6.3.	5	Resolución 1402 de 2006	35
	6.3.	6	Resolución 0172 de 2012	35
	6.4	NO	RMATIVIDAD TÉCNICA	35
	6.4.	1	NTC 3934	35
	6.4.	2	NTC 3888	36
	6.4.	3	NTC-ISO 11466	36
7	ME	TOD	OLOGÍA	37
	7.1	CO	LUMNAS DE ADSORCIÓN	37
	7.2	SOI	LUCIÓN CONTAMINANTE	38
	7.3	PRO	OCEDIMIENTO	40
	7.4	ESF	PECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA	41
	7.4.	1	PATRONES PARA CURVA DE CALIBRACIÓN	43
8	RES	SULT	ADOS	44
	8.1	RES	SULTADOS Y ANÁLISIS GRÁFICO	44
	8.1.	1	CADMIO	44
	8.1.	2	PLOMO	49
	8.1.	3	ZINC	55
	8.2	ANA	ÁLISIS ESTADÍSTICO	61
	8.2.	1	PRUEBA DE NORMALIDAD	61

	8.2.2	PRUEBA DE HOMOGENEIDAD DE VARIANZAS	62
	8.2.3	ANOVA	62
	8.2.4	PRUEBA DE TUKEY	64
	8.2.5	MEDIAS DE LA ADSORCIÓN PORCENTUAL DE LOS METALES	.66
	8.2.6	DIAGRAMAS DE CAJA Y BIGOTES	68
9	CONCL	JSIONES Y RECOMENDACIONES	72
10	BIBLI	OGRAFIA	74
A١	IEXOS		81
,	Anexo No.	1. Ficha Técnica de Arena	81
,	Anexo No.	2. Ficha Técnica de roca fosfórica	82

TABLA DE FIGURAS

Figura 1. Movilidad de los metales pesados según el pH del suelo	. 21
Figura 2. Estructura química de la hidroxiapatita	. 28
Figura 3. Representación gráfica del arreglo experimental	. 38
Figura 4. Arreglo de columnas de adsorción	40
Figura 5. Soluciones con concentración conocida para determinar la curva	de
calibración	. 42
Figura 6. Espectrofotómetro de Absorción Atómica. Varian 240FS	43
Figura 7. Curva de calibración de cadmio - muestras 1 a 18	. 44
Figura 8. Curva de calibración de cadmio - muestras 19 a 40.	46
Figura 9. Concentración de cadmio en efluente	48
Figura 10. Porcentaje de adsorción de cadmio	49
Figura 11. Curva de calibración de plomo - muestras 1 a 18	50
Figura 12. Curva de calibración de plomo - muestras 19 a 40	. 52
Figura 13. Concentración de plomo en efluente	54
Figura 14. Porcentaje de adsorción de plomo	. 55
Figura 15. Curva de calibración de zinc - muestras 1 a 18	. 56
Figura 16. Curva de calibración de zinc - muestras 19 a 40	. 58
Figura 17. Concentración de zinc en efluente	60
Figura 18. Porcentaje de adsorción de zinc	60
Figura 19. Medias para adsorción de Cadmio – nivel de fosforo	66
Figura 20. Medias para adsorción de Plomo – nivel de fosforo	66
Figura 21. Medias para adsorción de Zinc – nivel de fosforo	67
Figura 22. Medias para adsorción de Cadmio – pH y concentración	67
Figura 23. Medias para adsorción de Plomo – pH y concentración	68
Figura 24. Medias para adsorción de Zinc – pH y concentración	68
Figura 25. Adsorción de cadmio – nivel de fosforo.	69
Figura 26. Adsorción de plomo – nivel de fosforo	69
Figura 27. Adsorción de zinc – nivel de fosforo	69
Figura 28. Adsorción de cadmio – pH v concentración	70

Figura 29. Adsorción de plomo – pH y concentración	. 70
Figura 30. Adsorción de zinc – pH y concentración	. 71

TABLA DE TABLAS

Tabla 1. Fracciones retenidas en los tamices seleccionados	:9
Tabla 2. Caracterización química de la roca fosfórica2	9
Tabla 3. Rango de Concentración Máximo Permisible (MAC) y Valores Detonante	S:
para la Actividad (TAV) para suelos agrícolas en la Unión Europea 3	4
Tabla 4. Cantidad en peso de compuesto a utilizar para alcanzar la concentració	n
de Metales Pesados3	9
Tabla 5. Resultados de concentración de cadmio - muestras 1 a 18 4	.5
Tabla 6. Resultados de concentración de cadmio - muestras 19 a 40 4	.7
Tabla 7. Resultados de concentración de plomo - muestras 1 a 18 5	1
Tabla 8. Resultados de concentración de plomo - muestras 19 a 40 5	3
Tabla 9. Resultados de concentración de zinc - muestras 1 a 18 5	7
Tabla 10. Resultados de concentración de zinc - muestras 19 a 40 5	9
Tabla 11. Prueba de normalidad – Varia nivel de enmienda de fosforo 6	1
Tabla 12. Prueba de normalidad – Varian valores de pH y Nivel de contaminación	٦.
6	1
Tabla 13. Prueba de homogeneidad – Niveles de fosforo 6	2
Tabla 14. Prueba de homogeneidad – Valores de pH y Nivel de contaminación. 6	2
Tabla 15. ANOVA de un factor para niveles de fosforo 0%, 5% y 10% 6	3
Tabla 16. ANOVA de un factor para valores de pH 4 y pH 7 y concentraciones a	al
límite de la norma y superior6	3
Tabla 17. HSD Tukey. Comparaciones múltiples – nivel de fosforo 6	4
Tabla 18. HSD Tukey. Comparaciones múltiples – valores de pH y concentraciones	s.
6	5

1 INTRODUCCIÓN

La incipiente información con relación a la contaminación por metales pesados en suelos del departamento del Huila no es indicadora de la inexistencia de este problema. Más aun, cuando la actividad agrícola en la región demanda la aplicación de fertilizantes y pesticidas con lo que se justifica la presencia de estos elementos, al igual que la aplicación de riego con agua proveniente de fuentes hídricas en cuyo recorrido se ha realizado el vertimiento de las aguas residuales de las diferentes poblaciones asentadas en la cuenca alta, así como la actividad minera cuya explotación se hace sin tener en cuenta los impactos que se puedan ocasionar al ambiente.

La calidad del material fosfático en el Departamento del Huila es altamente competitiva con relación a otros yacimientos en el país, con contenidos de P₂O₅ entre 15% – 31%. Se posiciona en el contexto nacional como la segunda reserva de Roca Fosfórica reportando 138 millones de toneladas, el 37.65% del total de la reserva nacional (medida + indicada + inferida) al año 2005 (UPME, 2005).

La empresa Fosfatos del Huila S.A. en marzo de 2007 definió el Plan Estratégico con objetivos a corto, mediano y largo plazo, estableciendo para el periodo 2012 - 2020 una proyección de 84.000 toneladas. Su explotación y aprovechamiento es bastante artesanal, circunstancia que facilita su potencial utilización en la adsorción de metales pesados en suelos contaminados evitando el efecto que estos puedan generar a los sistemas productivos agrícolas y consecuentemente a la salud humana al ser absorbidos por la planta (FAO, 2007).

En el proyecto se busca demostrar en forma experimental la capacidad de la roca fosfórica en la adsorción de metales pesados, limitando su absorción por las plantas y acumulación en su estructura, para ello se define un arreglo experimental con un total de 18 columnas para dos diferentes niveles de contaminación y dos niveles de tratamiento con roca fosfórica de diferente dosificación; para validar la información se hacen tres réplicas de cada enmienda, a dos diferentes valores de pH con el objeto de tener clara la variación bajo diferentes condiciones. Para el

análisis estadístico se toman como variables a medir, la presencia de Cd²⁺, Pb²⁺ y Zn²⁺, en la solución contaminante y en el efluente captado. Para la determinación de los niveles de concentración de los metales pesados se utiliza un espectrofotómetro de absorción atómica Varian 240FS, propiedad del grupo de Investigación WaTER de la Universidad de Oklahoma.

La importancia de establecer la adsorción de metales pesados (Cd²+, Pb²+, Zn²+) radica en la búsqueda de una producción de alimentos de mejor calidad, más sanos para la población y de esta manera evitar el riesgo de consecuencias en la salud por la acumulación de metales pesados en el organismo. Cuando nuestro organismo no puede eliminarlos adecuadamente aparecen síntomas relacionados con el envejecimiento prematuro, dolores en las articulaciones, pérdida de la visión, falta de memoria y concentración. Con frecuencia, los metales pesados desplazan los nutrientes cofactores interrumpiendo los procesos metabólicos. De esta forma, los metales pesados posibilitan la activación y la producción de radicales libres que provocan la destrucción de membranas celulares y sus componentes (Avilés, 1996).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo General:

Evaluar la capacidad de adsorción de metales pesados (Cd²+, Pb²+ y Zn²+) presentes en solución acuosa, con la utilización de sustrato arenoso empacado en columnas con una enmienda de roca fosfórica.

2.2 Objetivos Específicos:

- Solicitar la caracterización de la roca fosfórica extraída en el yacimiento Media Luna del municipio de Aipe y comercializada por la empresa Fosfatos del Huila S.A.
- Analizar en el arreglo experimental la relación de los tratamientos aplicados y los resultados de las variables a medir (contenido de Cd²+, Pb²+ y Zn²+ en solución contaminante y en efluente, pH y temperatura).
- Establecer mediante análisis de varianza, cuál de los arreglos utilizados genera una mayor adsorción de los metales pesados presentes en la solución acuosa.

3 JUSTIFICACIÓN

En las décadas recientes, producto del desarrollo industrial y del crecimiento poblacional, se han evidenciado serios problemas de contaminación por metales pesados, generando un incremento de su concentración en el ambiente y su traslado a suelos sanos, provocando el deterioro en su calidad, la del aire y del agua. La exposición de los humanos a estos elementos ocasiona serias afectaciones, con enfermedades como: anemia, cáncer, daños hepáticos, Itai-Itai, Minamata, problemas en pulmones y vías respiratorias, complicaciones renales (Hasler, 1998; Adriano, 1996).

Su nivel de acumulación en seres vivos se incrementa a medida que ocurre la ingesta por terceros, de esta forma el consumo de plantas o animales con contenido de metales pesados puede ocasionar síntomas de intoxicación (Chaney et al., 2001; Licsko et al., 1999; McEldowney et al., 1993). De igual forma, las especies animales y la flora son por la misma razón afectados por la presencia de metales pesados (Raskin et al., 1994).

La mayor parte del riesgo ecológico se asocia con los metales pesados que están biológicamente disponibles para la absorción (Basta, 2004). La lombriz de tierra (*Eisenia foetida*) es sensible a suelos contaminados con Cd²⁺, Pb²⁺ y Zn²⁺ (Cóndor *et al.* ,2001), pero al aplicar enmiendas que inmovilizan los metales pesados, se observa reducción de la toxicidad, lo que permite colegir una relación de metales pesados disponibles con la toxicidad de los sustratos.

La contaminación por metales pesados en el suelo puede persistir muchos años aun después de que su incorporación se haya detenido. En metales como el Cd²+, Cu²+ y Pb²+ pueden llegar a tener una vida media en el suelo de 15 a 1100, 310 a 1.500 y 740 a 5.900 años, y sus concentraciones están influenciadas por el tipo de suelo y la movilidad relativa en función de las características fisicoquímicas, el clima y la topografía (Alloway, 1990; Mapanda *et al.*, 1995; Peris, 2006; Borges, 2008; Govil & Krishna, 2008; Dantu, 2009).

4 ESTADO DEL ARTE

Se han realizado en el mundo diversos estudios acerca del efecto de los metales pesados en la vida de los diferentes organismos del suelo, concluyendo que su evidencia es mayor en los procesos biológicos más comunes e importantes, como la degradación de la materia orgánica, la fijación de nitrógeno y la respiración. Los microorganismos son más sensibles al estrés por metales pesados que la fauna del suelo o las plantas (Giller, *et al.*, 1998). La mayor parte del riesgo ecológico está asociado con la presencia de metales pesados biológicamente disponibles para la absorción (Basta, 2004).

En el espectro de tecnologías para la inmovilización "in situ" de metales pesados, se utilizan con mayor énfasis las basadas en la neutralización, con aplicación de sustancias como la cal, carbonato cálcico, dolomita y subproductos industriales de carácter alcalino, al igual que las cenizas de diferentes combustiones (Dybowska, *et al.*, 2006). Para el caso de suelos con altos niveles de contaminación con Pb²⁺ se ha empleado exitosamente cemento (Alpaslan & Yukselen, 2001; Park *et al.*, 2011; Thevenin, 1999).

También se emplean con diversos resultados diferentes compuestos con contenidos de fosfatos o fósforo (Basta *et al.*, 2001; Miretzky & Fernández , 2008). Entre ellos se destacan, frente a la eliminación de Pb²⁺, los que emplean formas solubles del fósforo, fundamentalmente ácido fosfórico (Yang *et al.*, 2006).

En Chile y China se han realizado estudios en 1.994 con la aplicación de roca fosfórica para la eliminación del efecto en los suelos de Zn²+ y Cu²+ a partir de soluciones acuosas (Xu & Traina, 1994) y reportan gran capacidad de adsorción de roca fosfórica en suelos multi-contaminados, en el siguiente orden de Pb²+ > Cu²+ > Zn²+ con capacidades de adsorción de 138, 114, y 83,2 mmol/kg de roca fosfórica, respectivamente.

Por otro lado, experiencias con la aplicación de hidroxiapatita sintética y/o roca fosfórica en su condición natural para evaluar su efecto en metales pesados (Cd²+, Cu²+, Pb²+ y Zn²+) han demostrado una reducción efectiva de la solubilidad en agua

de entre el 84 y 99% en suelos contaminados con metales pesados (Mignardi *et al.*, 2012).

Las enmiendas y la precipitación de fosfatos que contienen metales pesados es la base de los posibles mecanismos, el área de superficie y la solubilidad de la roca fosfórica en la solución del suelo, son determinantes en la eficacia de la estabilización, además:

- 1. La adición de bacterias para la solubilización de fosfato. (Park et al., 2011)
- 2. El incremento en la velocidad de adición.
- 3. La reducción del tamaño de partícula de la roca fosfórica (Chen et al., 2006).

Chen *et al.*, 2006, sugirió que la roca fosfórica con tamaño de grano más pequeño fue más eficaz para reducir la biodisponibilidad y aumentar la estabilidad geoquímica de metales en el suelo que el tamaño más grande.

En estudios más recientes, se ha demostrado que la eliminación en forma simultánea de diferentes iones de metales pesados implica un proceso de adsorción antagonista, mediante la utilización de una variedad de adsorbentes, como carbones activados, zeolitas y otros materiales (Park *et al.*, 2016; Aguayo-Villarreal *et al.*, 2017). Producto de estas experiencias, también se afirma que la eficacia de los procesos de adsorción multi-metálicos depende igualmente, del número y tipo de co-iones (especies metálicas presentes en la solución), de su concentración y la química en la solución, pH y temperatura (Aguayo-Villarreal *et al.*, 2017).

5 MARCO TEÓRICO

5.1 LOS METALES PESADOS.

De acuerdo con el ordenamiento establecido para los elementos químicos existen cerca de 40 elementos cuya densidad es mayor o igual a 5 g/cm³, característica por la cual son denominados metales pesados. Si bien es cierto una buena cantidad de estos elementos son considerados esenciales para el crecimiento (K, Mg, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn y Mo), es evidente también que, en determinadas cantidades, tienen efectos adversos sobre las células y formas de vida superiores, principalmente como resultado de su capacidad para alterar o desnaturalizar las proteínas (EURACHEM 2005; ICONTEC. NTC/ISO/IEC 17025:2005).

En razón a su movilidad en los ecosistemas hídricos, los iones de metales pesados presentes en los abastecimientos de agua superficial y subterránea se han priorizado como los contaminantes inorgánicos de mayor importancia en el ambiente. Pese a encontrarlos en bajas cantidades, casi imperceptibles, la persistencia de los metales pesados en cuerpos de agua implica que a través de procesos naturales como la bio-magnificación, su concentración pueda llegar a ser tan elevada que su toxicidad se haga evidente. Los metales pesados suelen ser detectados en su estado elemental sin que implique que se modifiquen, o en complejos de sales. De cualquier manera, los iones metálicos no pueden ser mineralizados (Atkinson *et al.*, 1998).

5.1.1 Movilidad de metales pesados en el suelo.

Cuando un suelo ha sido contaminado con metales pesados existen dos posibilidades, que estos sean retenidos por el suelo o que se movilicen en la solución del mismo mediante variados mecanismos biológicos y químicos (Pagnanelli *et al.*, 2004).

Una vez los metales pesados están en el suelo se distribuyen lentamente entre los componentes de la fase sólida (Sposito *et al.*, 1982; McGrath y Cegarra, 1992). Esta distribución se caracteriza por tener una rápida retención en principio y luego

se presentan reacciones lentas, dependiendo del metal, propiedades del suelo y del tiempo de contacto (Han *et al.*, 2001, 2002).

Es importante la movilidad relativa de las trazas de metales pesados en el suelo por cuanto su disponibilidad y su potencial para lixiviarse en los perfiles del suelo al agua subterránea, varía de acuerdo con su origen antrópico o natural (Wilcke et al., 1998; Burt et al., 2003).

5.1.2 Factores que afectan la disponibilidad de los metales pesados.

La concentración y la disponibilidad de los metales pesados en el suelo, varía de acuerdo con la naturaleza del metal, la interacción con los coloides del suelo, las propiedades del suelo y el tiempo de contacto del metal con el suelo (Naidu *et al.*, 2008). Los factores que mayor influencia tienen en la solubilidad y potencial disponibilidad de los metales en el suelo son: pH, textura, contenido y tipo de materia orgánica, óxidos de Fe, Mn y Al, y la presencia de cationes y aniones en solución (Silveira *et al.*, 2003; Basta, 2004).

5.1.2.1 pH.

Es considerado uno de los más importantes factores que afecta la disponibilidad de la mayoría de los metales pesados, altera el equilibrio entre la especiación metálica, solubilidad, adsorción e intercambio de iones en el suelo (Reichman, 2002). Excepto en el caso de Mo, Se y As, la biodisponibilidad de los metales pesados disminuye con el aumento del pH en razón a que se precipitan como hidróxidos insolubles, carbonatos y complejos orgánicos (ver Figura 1) (Silveira *et al.*, 2003).

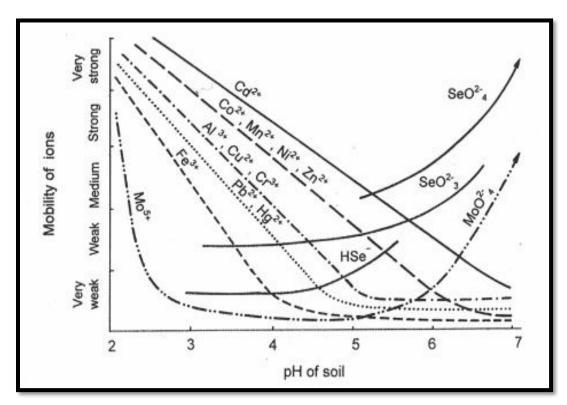


Figura 1. Movilidad de los metales pesados según el pH del suelo **Fuente:** Magaña M. E., 2013.

5.1.2.2 Contenido de materia orgánica

La materia orgánica del suelo tiene gran cantidad de grupos funcionales (COO-, OH, C=C, COOH, SH, COOH) con capacidad de adsorber iones metálicos en razón a su alta afinidad, formando complejos estables (Reichman, 2002).

La biodisponibilidad de los metales pesados se determina también, por la adsorción específica que hacen de ellos los óxidos hidratados de Fe, Mn y Al. (Miller *et al.*, 1987); Sin embargo, su retención en los óxidos está asociada a valores de pH en el suelo (Basta, 2005).

5.1.3 Adsorción

La adsorción de metales pesados afecta de manera importante su movilidad y destino; estos pueden ser adsorbidos por la superficie de los coloides del suelo o algún otro elemento presente en el sustrato, este efecto se puede evidenciar a

través de la adsorción específica o no especifica, relacionadas con la condición electrostática de los componentes del suele. La adsorción de metales posados se

electrostática de los componentes del suelo. La adsorción de metales pesados se

presenta específicamente en el siguiente orden, Cd < Zn < Cu < Pb (Alloway, 1995;

Rieuwerts et al., 1998).

De otra parte, la adsorción en soluciones multi-metálicas se caracteriza por

una fuerte competencia de co-iones que causan una disminución significativa del

rendimiento del adsorbente en reactores discontinuos y columnas de lecho

empacado (Rojas-Mayorga et al., 2016; Park et al, 2016).

Se espera que este comportamiento de adsorción antagonista desempeñe un

papel importante para la eliminación de iones de metales pesados con sistemas

dinámicos tales como columnas de lecho empacado, comparado con reactores

discontinuos, basándose en el hecho de que el tiempo de residencia es menor que

el equilibrio de adsorción. Las resistencias de transferencia de tiempo y masa son

más significativas en este escenario operativo. Por lo tanto, la intensificación de los

sistemas de adsorción continua es importante para mejorar su desempeño para la

remoción de metales pesados y para reducir los costos operativos involucrados en

el tratamiento del agua (Hernández-Hernández et al., 2017).

5.1.4 Disolución y precipitación

La precipitación es un proceso que controla la solubilidad de los metales pesados

en suelos calcáreos y en suelos con pH sobre 7,0 en que la concentración de

metales pesados es relativamente alta (Brümmer et al., 1983; Silva 2004; He et al.,

2005). Los iones metálicos en la solución suelo pueden precipitar con un agente

químico, generalmente aniones como fosfatos, carbonatos o sulfatos (Rieuwerts et

al., 1998). También pueden precipitar como hidróxidos al reaccionar con los iones

de la solución (Basta y Tabatabai, 1992).

5.1.5 Cadmio

Número atómico:

48

Masa atómica:

112,4 g/mol

22

Densidad: 8,642 g/cm³

El cadmio es un metal de color blanco brillante, dúctil, maleable y resistente a la corrosión; sus vapores son 3.88 veces más pesados que el aire. Por tener una presión de vapor relativamente alta pasa fácilmente al estado de vapor, donde se oxida produciendo óxido de cadmio que permanece en el aire. En presencia de gases o vapores reactivos en la atmósfera como los bióxidos de azufre o carbono, reacciona con ellos y produce en su orden, carbonato, sulfito, hidróxido, sulfato y cloruro de cadmio.

El cadmio está presente en la naturaleza como óxido complejo, en sulfuro y carbonato de zinc, plomo y cobre; no es recuperable como producto principal en las minas, sino como un subproducto de la extracción de los otros metales no ferrosos, principalmente de minerales de zinc. Cerca del 18% del consumo mundial proviene del reciclaje. El principal uso del cadmio se presenta en baterías, pigmentos para plásticos, cerámica y esmaltes, estabilizadores para plásticos, placas de hierro y acero, de igual forma, como elemento de aleación de plomo, cobre y estaño.

Es uno de los agentes tóxicos que mayor cantidad de problemas de contaminación ambiental genera, su riesgo radica en:

- 1. La bio acumulación.
- 2. Facilidad de propagación en el viento y fuentes hídricas.
- 3. Su persistencia en el medio ambiente.

Además de contaminar el ambiente desde su proceso de fundición y refinación, contamina de igual forma por sus múltiples aplicaciones industriales.

5.1.5.1 Como se adquiere el cadmio por el ser humano.

- Por exposición a humo de tabaco, se puede afectar el fumador y su entorno.
- Las poblaciones próximas a plantas industriales donde se utilice cadmio.
- La ingesta de algunos productos agrícolas, que absorben el cadmio del suelo o como resultado de la aplicación de agroquímicos en su desarrollo vegetativo.

El consumo de mariscos y productos derivados.

5.1.5.2 Efectos del Cadmio en la salud humana

La concentración del cadmio libre y su efecto tóxico está asociado al pH del agua. Entre los efectos más evidentes se hallan:

- Da
 ño renal y enfisema pulmonar, en mujeres y ni
 ños con deficiencias nutricionales o bajo nivel de hierro.
- El efecto renal es considerado crítico y su severidad depende de la duración y magnitud de la exposición.
- Es posible evidenciar alteraciones óseas como producto de la exposición a niveles elevados.
- El cadmio se acumula en el hígado y los riñones, su eliminación es lenta.

5.1.6 Plomo

Numero atómico: 82

Masa atómica: 207,19 g/mol

Densidad: 11,4 g/cm³

En su forma natural presenta un color plateado blancuzco, brillante, con tonalidades de azul y se torna de color gris mate por su exposición al aire. Pertenece al Grupo IVA de la Tabla Periódica. Sus propiedades incluyen: bajo punto de fusión, alta densidad, facilidad de fundición, baja resistencia, maleabilidad, facilidad de fabricación, resistencia a los ácidos y resistencia a la corrosión. En la naturaleza el plomo se encuentra asociado al zinc, plata y cobre. Con origen en minería se produce más del 90% de la demanda mundial y producto del reciclaje solo el 10% restante. Cerca del 75% del plomo demandado es utilizado en la fabricación de baterías, mientras que el 20% se utiliza en láminas para cubierta de viviendas, fabricación de municiones en aleaciones metálicas, revestimiento de cables y para los aditivos de la gasolina.

5.1.6.1 Efectos del plomo en la salud humana

El plomo es tóxico aún en niveles muy bajos de exposición y presenta serios efectos en la salud humana. Es una sustancia tóxica que puede ocasionar daño en diversos órganos en los sistemas: circulatorio, gastrointestinal, nervioso, sanguíneo y reproductivo. La exposición de corto tiempo y alto nivel de concentración de plomo puede causar vómito, diarrea, convulsiones, coma e incluso la muerte. Su exposición prolongada tiene efectos en el sistema nervioso central, flujo sanguíneo, presión arterial y el metabolismo de la vitamina D. Se asocia en población infantil con la disminución de su coeficiente intelectual. Se han detectado daños neurológicos en niveles de exposición inferiores a 10 μg/dL. que antes se consideraba inocuo (Canfield *et al*, 2003).

5.1.6.2 Efectos del plomo en el medio ambiente

La interacción entre los minerales del suelo y el agua subterránea, que contiene bajas concentraciones de plomo hacen que su difusión en los depósitos del subsuelo se realice de forma relativamente lenta. Adicionalmente, la movilidad del plomo en el suelo depende del pH del suelo y de su contenido de materia orgánica.

En los mariscos, las concentraciones de plomo son más abundantes en caparazón, rico en calcio, en menor proporción en el tejido blando. En los delfines el plomo se transfiere de madres a hijos durante el desarrollo fetal y en el periodo de lactancia. Esto podría estar relacionado con el proceso metabólico del calcio (Becking & Chen, 1998).

El plomo de igual forma es altamente tóxico para las aves, cuando se presenta la ingesta de material sólido, cualquier cantidad es mortal en algunas especies, aunque la sensibilidad varía entre ellas y depende de la dieta (Becking & Chen, 1998). Una vez ingerido se reduce el tamaño y forma de la partícula, por disolución en el sistema digestivo. La Agencia para la Protección Ambiental de los Estados Unidos, ha demostrado que la ingesta en aves del material utilizado para la pesca ha culminado con la muerte de aves como: Tundras, Cisnes y Grullas Trompeteras

y demás, con hábitos alimenticios similares (EPA, 1994).

5.1.7 Zinc

Número atómico: 30

Masa atómica: 65,37 gr/mol

Densidad: 7,14 gr/cm³

Los usos más conocidos del zinc son: las aleaciones y el recubrimiento protector de otros metales. Cuando el hierro o el acero son recubiertos con zinc reciben la denominación de galvanizado; esta operación es posible realizarla por: inmersión del metal en zinc fundido, depósito en su superficie de zinc en forma electrolítica, aplicado como zinc en polvo cerca de su punto de fusión o realizando esparcido con zinc fundido sobre la superficie.

El zinc es uno de los elementos menos comunes, sin embargo, esencial para el desarrollo de muchos organismos animales y vegetales. Su deficiencia en la dieta humana limita el crecimiento y la madurez, de igual forma produce anemia. El zinc está presente en la mayor parte de alimentos especialmente en aquellos ricos en proteínas.

5.1.7.1 Efectos del zinc en la salud

Una buena cantidad de alimentos contiene bajas concentraciones de zinc, al igual que el agua potable. El incremento en las cantidades de zinc puede atribuirse a las condiciones de almacenamiento en depósitos metálicos o en proximidad a lugares de disposición de residuos tóxicos, generando con ello niveles nocivos de concentración.

La deficiencia de zinc se manifiesta con: pérdida de apetito, erupciones en la piel disminución de sensibilidad en el gusto y el olfato. De otro lado, el exceso ocasiona: úlcera estomacal, irritación en la piel, náuseas, vómito y anemia. Especial cuidado se debe tener con mujeres gestantes y lactantes.

5.1.7.2 Efectos del zinc en el ambiente

El zinc se presenta de forma natural en el agua, aire y suelo, sin embargo, el incremento de la población mundial hace que las actividades antrópicas aumenten su concentración; la industria, la minería, el transporte, la inadecuada gestión de aguas residuales y residuos sólidos, son entre otras, las actividades responsables de la variación en los niveles de contaminación con zinc.

El efecto se acentúa desde la contaminación del agua y aire, que continúa con su impacto en el suelo, de allí, tras ser absorbido por las plantas llega hasta la fauna. La ingesta de la producción agropecuaria así contaminada altera los ecosistemas ocasionando serias afecciones a la salud.

Finalmente, el zinc tiene su efecto en la actividad microbiana y de la micro fauna en el suelo. Alterando la condición de fertilidad en el mismo al limitar la transformación de la materia orgánica.

5.2 ROCA FOSFÓRICA

La roca fosfórica es la principal fuente de los productos químicos fosforados. Se denomina roca fosfórica a las unidades litológicas y compuestos químicos que presentan alta concentración de minerales fosfatados por procesos naturales, usualmente originados en la serie apatita – francolita. Las rocas o sedimentos con contenidos inferiores al 10% volumétricamente, reciben el adjetivo de fosfático y en el evento de hallar porcentaje de P₂O₅ mayor al 20% se denomina fosforita.

En el departamento del Huila se encuentran yacimientos en los municipios de Aipe, Baraya, Palermo, Teruel, Tesalia y Yaguará. La roca fosfórica utilizada en el proyecto es procesada por Fosfatos del Huila S.A., extraída en el municipio de Aipe. El proceso que la roca fosfórica recibe después de su extracción de la mina Media Luna es físico, consiste en secado, selección, triturado, molienda y empaque, obteniendo así al final del proceso una caracterización mineralógica en forma de hidroxiapatita Ca₅(PO₄)₃(OH) y compuestos de sílice amorfa (ver Figura 2).

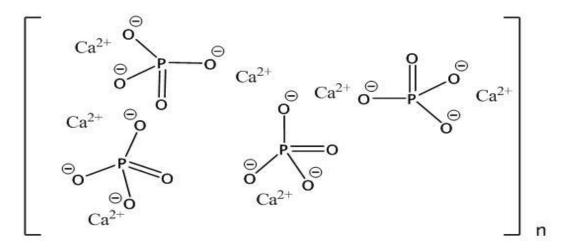


Figura 2. Estructura química de la hidroxiapatita Fuente: Magaña M. E., 2013.

5.2.1 Caracterización física

Las características de la roca fosfórica extraída de la mina Media Luna, por información suministrada por Fosfatos del Huila S.A. en la ficha técnica del producto "Fosforita 28P" son:

Color : Beige

Forma : Granulada

Solubilidad en Citrato de

Amonio Neutro (CAN) : 3.1% Soluble

pH : 7.5

Una vez la roca fosfórica es molida presenta las siguientes características:

Densidad aparente aireada : 1,21 (g/cm³)

Densidad aparente empacada : 1,26 (g/cm³)

Densidad real : 2,87 (g/cm³)

Ángulo de reposo : 40, 35°

Ángulo de fricción : 30°

Fracciones retenidas en series de tamices representativos, según la norma ASTM E- 11/95.

Tabla 1. Fracciones retenidas en los tamices seleccionados

# Malla	Tamaño de partícula de grano	% Peso
20	0.850	100
100	0.150	40

Fuente: Fosfatos del Huila.

5.2.2 Caracterización química

La siguiente es la caracterización certificada por Fosfatos del Huila S.A., para el producto denominado: "Fosforita 28P" que ofrece la empresa en el mercado.

Tabla 2. Caracterización química de la roca fosfórica

ELEMENTO	ANÁLISIS QUÍMICO
	(%)
Fósforo total (P ₂ O ₅)	28,0
Calcio (CaO)	38,0
Sílice (SiO ₂)	14,0
Flúor (F)	3,0
Carbono total (C)	1,0
Aluminio (Al ₂ O ₃)	0,5
Hierro (Fe ₂ O ₃)	0,4
Magnesio (MgO)	0,1
Azufre (SO ₄)	0,3
Sodio (Na ₂ O)	0,1
Potasio (K ₂ O)	0,1
Solubilidad en Citrato de Amonio Neutro al 2%	3,3

Fuente: Fosfatos del Huila.

La "*FOSFORITA 28P*" además de fósforo (P₂O₅) y Calcio (CaO), contiene a nivel de trazas, Sílice (SiO₂), Flúor (F) y otros elementos (Fosfatos del Huila, 2016).

5.3 ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

Esta técnica permite determinar la concentración de por lo menos 70 elementos en cantidades muy bajas con razonable selectividad, poca manipulación y mínimo tamaño de la muestra. Aunque en principio su uso se limitó a la determinación de

elementos metálicos, se han desarrollado métodos indirectos que permiten la cuantificación de una gran variedad de aniones y de compuestos orgánicos. En la práctica las muestras se vaporizan y se convierten en átomos libres, proceso este que se denomina: atomización. Sobre el vapor atómico originado se hace incidir la radiación electromagnética para ser absorbida parcialmente por el analito. En algunas ocasiones el proceso de atomización se consigue mediante una llama (Pérez, 2006).

5.3.1 Equipo

Espectrofotómetro de absorción atómica. Este equipo consta de una fuente de radiación, una bandeja como soporte para las muestras, un sistema de detección, un procesador de señal y lectura y un ventilador.

El proceso requiere que los átomos del analito se encuentren en fase gaseosa, deben estar disueltos y vaporizados en una fuente de alta temperatura, como un horno de grafito o una llama. Los hornos son utilizados para atomizar sólidos, lodos y disoluciones.

Para cada tipo de muestra se utiliza un protocolo de calentamiento diferente, conocido como calcinación o pirolisis; su objetivo es la vaporización de algunos interferentes de la matriz; el analito debe estar en forma térmicamente estable para obtener una medición confiable, sin que se pierda parte de la muestra. Al mismo tiempo, es fundamental mantener el horno en atmósfera inerte (argón) durante el calentamiento, de esta manera se reducen las reacciones químicas indeseables con las partículas atomizadas del analito.

Una de las fuentes de radiación más empleadas, es la Lámpara de Cátodo Hueco – LCH (*Hollow Cathode Lamp* – HCL), un cilindro de vidrio sellado al vacío y con gas inerte en su interior, con dos filamentos, ánodo y cátodo. El ánodo es un alambre de níquel o tungsteno y el cátodo es un cilindro hueco.

Para la lectura, en la actualidad, la mayoría de instrumentos están equipados con microprocesadores que controlan e integran las señales de absorbancia en el tiempo y graficar la curva de calibración.

Como medida de precaución, para proteger el personal de laboratorio y al mismo equipo, de vapores tóxicos y corrosivos, por encima del quemador se instala un orificio de ventilador cuya finalidad es retirar del espacio de trabajo los vapores que se hayan generado. Al mismo tiempo proporciona estabilidad a la llama, evitando su alteración por corrientes de aire.

5.4 MINEQL

En la búsqueda de elementos que permitan comprender mejor los sistemas acuáticos y la química del agua, se han desarrollado programas que facilitan el cálculo del equilibrio químico de los diferentes constituyentes de una solución; uno de los más utilizados es MINEQ, esta herramienta computacional permite estudiar las aguas subterráneas, la toxicología acuática y las aguas residuales a partir de la base de datos de las constantes termodinámicas administrada por la Agencia para la Protección Ambiental de los Estados Unidos – USEPA.

La modelación para el equilibrio químico desde una estructura numérica hace particularmente accesible la realización de cálculos y la administración del equilibrio químico para brindar alternativas de solución a la problemática del agua, iniciando el proceso con la selección de los componentes del sistema.

El precursor de este tipo de programas es REDEQL desarrollado en 1972 por James Morgan y François Morel; posteriormente en 1975 junto con John Westall, Morel estudia equilibrios y balance de masa en sistemas acuosos en el Instituto Tecnológico de Massachusetts – MIT, creando el programa MINEQL. Desde allí hasta la fecha se han realizado múltiples actualizaciones para insertar datos de complejación de superficie de dos capas, titulaciones, análisis de sensibilidad, procesamiento de grandes conjuntos de datos hasta llegar a la actual versión 4.5.

5.5 SPSS

Corresponden las siglas al nombre en lengua inglesa "Statistical Package for the social sciences". Es un programa estadístico para análisis predictivo muy utilizado en las ciencias sociales y aplicadas por su capacidad para trabajar con extensas bases de datos y operación muy sencilla a la hora de realizar los análisis.

Su uso más frecuente en la captura, procesamiento y análisis de datos mediante la creación de tablas y gráficas, estadística descriptiva, tabulación y frecuencia de cruce, pruebas T, ANOVA y de correlación.

6 MARCO LEGAL

6.1 GENERALIDADES

La normatividad ambiental a nivel mundial en lo relacionado con la protección del recurso suelo, es relativamente nueva; hasta los 70's sólo se hablaba de la contaminación del aire y del agua, al suelo se le atribuía una capacidad de autodepuración casi infinita (Silva & Correa, 2009). En 1972 se promulga en Europa "La carta europea de suelos", que define al suelo como uno de los más preciados activos de la humanidad, sobre el que viven hombres, animales y plantas; calificándolo, además, como fácilmente destruible, de ahí, la urgente necesidad de generar acciones tendientes a su conservación (Solano, 2005).

En 1994 tras la convención de las Naciones Unidas para la lucha contra la desertificación, se establecen medidas cuyo propósito es reducir y/o evitar la degradación del suelo, rehabilitar terrenos parcialmente degradados y recuperar las tierras desertificadas; ya que estos aspectos ambientales tienen un estrecho vínculo con la pobreza, la seguridad alimentaria, la pérdida de la diversidad biológica y el cambio climático (Silva & Correa, 2009).

En el año 1997, en Japón, se formula el Protocolo de Kyoto para promover el desarrollo sostenible e invitar a todas las naciones a reducir las emisiones atmosféricas, proteger los suelos y evitar la deforestación.

En 2001 la Comisión de comunidades europeas advirtió que la erosión del suelo y la disminución en su fertilidad, representan una amenaza de primer orden para el desarrollo sostenible, ya que limita la productividad de las tierras agrícolas (CCE, 2005). El uso excesivo de plaguicidas es uno de los temas que más preocupa a nivel mundial, por ello el desarrollo de tratados internacionales tendiente a su regulación.

6.2 VALORES DE REFERENCIA

Algunos países en el mundo se destacan por su preocupación para la definición de normas que fijan límites en la concentración de sustancias contaminantes en el suelo. Alemania, Austria, Canadá, Inglaterra, Japón y Polonia, son algunos de ellos.

A continuación, se presentan los valores de referencia establecidos. Las cifras se expresan en mg/kg.

Tabla 3. Rango de Concentración Máximo Permisible (MAC) y Valores Detonantes para la Actividad (TAV) para suelos agrícolas en la Unión Europea.

Metal	MAC	TAV
Cd	1 – 5	2 – 20
Pb	20 – 300	50 – 300
Zn	100 – 300	200 – 1500

Fuente: Kabata - Pendias, 2011.

Para el presente trabajo se toma como referencia para las mediciones, los valores máximos permisibles en la concentración de metales pesados para suelos agrícolas definidos dentro del territorio de la Unión Europea.

6.3 NORMATIVIDAD NACIONAL

6.3.1 Decreto Ley 2811 de 1974

Por el cual se dicta el Código Nacional de Recursos Naturales Renovables y de Protección al Medio Ambiente. El ambiente es patrimonio común, el estado y los particulares deben participar en su preservación y manejo. Regula el manejo de los Recursos Naturales, la defensa del ambiente y sus elementos.

6.3.2 Ley 99 de 1993

Por la cual se crea el Ministerio del Medio Ambiente, se reordena el Sector Público encargado de la gestión y conservación del medio ambiente y los recursos naturales renovables, se organiza el Sistema Nacional Ambiental, SINA, y se dictan otras disposiciones.

6.3.3 Ley 491 de 1999

El objeto de esta ley es crear los seguros ecológicos como un mecanismo que permita cubrir los perjuicios económicos cuantificables a personas determinadas como parte o como consecuencia de daños al ambiente y a los recursos naturales y la reforma al Código Penal en lo relativo a los delitos ambientales.

6.3.4 Decreto 4741 de 2005

El propósito del decreto es reglamentar parcialmente la prevención y el manejo de los residuos o desechos peligrosos generados en el marco de la gestión integral, teniendo en cuenta la necesidad de prevenir la contaminación en los recursos aire, agua y suelo.

6.3.5 Resolución 1402 de 2006

Por la cual el Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, desarrolla parcialmente el Decreto 4741 del 30 de diciembre de 2005, en materia de residuos o desechos peligrosos. Prohíbe para personas naturales o jurídicas la introducción y gestión de residuos nucleares y tóxicos.

6.3.6 Resolución 0172 de 2012

El Ministerio de Comercio, Industria y Turismo, juntamente con el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, expiden Reglamento Técnico aplicable a Pilas de Zinc-Carbón y Alcalinas que se importen o fabriquen para su comercialización en Colombia.

6.4 NORMATIVIDAD TÉCNICA

6.4.1 NTC 3934

Norma sobre la Calidad del suelo. Determinación del contenido de cadmio, cromo, cobalto, cobre, plomo, manganeso, níquel y zinc en extractos de suelo con agua regia. Métodos de espectrofotometría de absorción atómica de llama y horno de grafito (ICONTEC, 2003).

6.4.2 NTC 3888

Gestión ambiental. Calidad del suelo extracción de elementos traza solubles en agua regia (ICONTEC, 2003).

6.4.3 NTC-ISO 11466

Como se determina la calidad del suelo, procedimiento para la extracción de elementos traza solubles en agua regia (ISO, 1995).

7 METODOLOGÍA

7.1 COLUMNAS DE ADSORCIÓN.

Se realiza la instalación de un sistema de columnas de adsorción cuya conformación se logra con la instalación de 18 tubos de PVC de 1 pulgada de diámetro y longitud de 10 pulgadas. Se dividen en dos grupos de 9 tubos cada uno, en los cuales se adiciona una mezcla de arena lavada y roca fosfórica en tres proporciones diferentes (ver Figura 3). De la siguiente manera:

- ➤ M1. Seis tubos se adicionan con 200 g. de arena (testigo).
- ➤ **M2.** Seis tubos se adicionan 200 g. de arena con 10 g. de Fosforita Huila 28P (Enmienda del 5%).
- ➤ M3. Seis tubos se adicionan 200 g. de arena con 20 g. de Fosforita Huila 28P (Enmienda del 10%).

La arena utilizada como sustrato, es de grado comercial de marca QUIKRETE®, pura de sílice, limpia y clasificada. Comercializada en el estado de Oklahoma, para uso en construcción. Se anexa ficha técnica (Anexo No. 1. Ficha Técnica de Arena).

La Roca fosfórica procede del yacimiento Media Luna localizada en el municipio de Aipe, departamento del Huila, mina que explota bajo licencia de concesión la Empresa Fosfatos del Huila S.A. El Anexo No. 2. Ficha Técnica de roca fosfórica muestra la ficha técnica del producto utilizado.

Se esquematiza el arreglo de la siguiente manera; configuración que se duplica para realizar la prueba en dos valores de pH, 4 y 7.

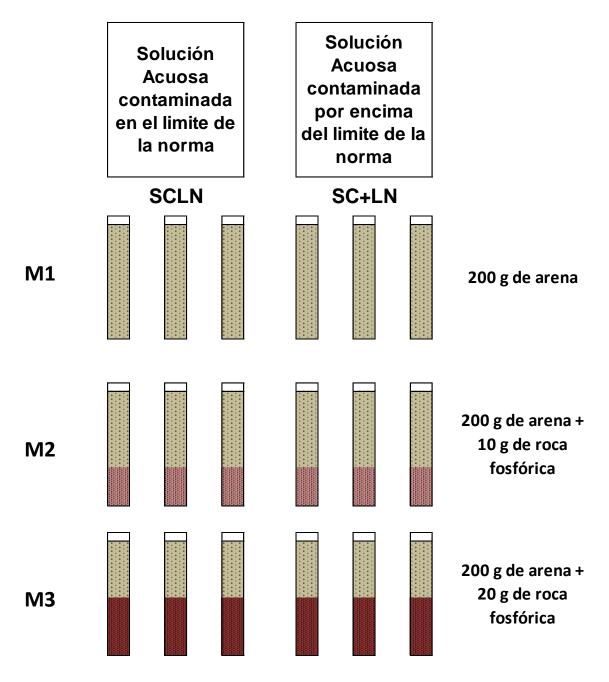


Figura 3. Representación gráfica del arreglo experimental **Fuente:** Propia.

7.2 SOLUCIÓN CONTAMINANTE.

Se preparan dos tipos de solución acuosa, para aplicar 200 ml. a cada columna. Las soluciones son contaminadas con Cd, Pb y Zn así:

> SCLN. Solución contaminada al límite de la norma 5, 300 y 300 mg/litro.

Respectivamente de Cd, Pb y Zn.

SCL+N. Solución contaminada por encima del límite de la norma 7.5, 450 y 450 mg/litro. Respectivamente de Cd, Pb y Zn.

Para lograr los valores de contaminación proyectados, se utiliza el programa MINEQL+, *A Chemical Equilibrium Modeling System*, versión 4.6. Los productos existentes en el laboratorio para realizar las concentraciones son: CdSO₄, PbCl₂ y ZnCl₂. De esta forma se calculan las cantidades del compuesto a ser diluido en agua nano purificada, para luego agregar a las columnas, los tratamientos fueron los siguientes:

Tabla 4. Cantidad en peso de compuesto a utilizar para alcanzar la concentración de Metales Pesados

		SCLN		
ELEMENTO	COMPUESTO	CONCENTRACION	CANTIDAD	DILUCION EN
		REQUERIDA	(gramos)	AGUA (ml)
Cd	CdSO ₄	5 ppm	0,0313	500
Pb	PbCl ₂	300 ppm	0,8051	500
Zn	$ZnCl_2$	300 ppm	1,2507	2000
		SC+LN		
ELEMENTO	COMPUESTO	CONCENTRACION	CANTIDAD	DILUCION EN
		REQUERIDA	(gramos)	AGUA (ml)
Cd	CdSO ₄	7,5 ppm	0,04695	500
Pb	$PbCl_2$	450 ppm	1,20765	500
Zn	$ZnCl_2$	450 ppm	1,87605	2000
	, <u> </u>			

Fuente: Propia.

Para evaluar la adsorción de metales pesados se hace necesario ambientar al menos dos niveles de pH, toda vez que la disponibilidad de estos elementos varia; al incrementar el valor del pH los metales pesados se precipitan. En este estado de cosas, se opta por evaluar para niveles de pH 4 y 7, en ambiente controlado a temperatura de 25°C.

7.3 PROCEDIMIENTO.

Una vez empacadas las columnas con el sustrato de arena y arena con fosforita, son ubicadas ordenadamente en una parrilla; sobre ellas se colocan igual número de embudos de separación con el propósito de almacenar allí las soluciones a ser adicionadas (ver Figura 4).



Figura 4. Arreglo de columnas de adsorción **Fuente**: Propia.

Como paso preliminar, se hace lavado del sustrato en las columnas con ácido clorhídrico 0,1 N. para eliminar la posibilidad de interferencia por materia orgánica en la adsorción de los metales pesados. Para ello se adicionan 200 ml de la solución preparada en los embudos y se gradúa el goteo, a razón de 20 gotas por minuto. Este proceso se realiza en 3 horas y 20 minutos.

Seguidamente se establece el ambiente en el nivel de pH deseado, mediante el paso de una solución preparada a lo largo de la columna, a igual velocidad de goteo que en el lavado y por un tiempo similar.

Una vez se ha realizado el lavado y establecido el pH deseado en el sustrato, se hace la adición de la solución contaminada haciendo la captación del efluente en vasos de precipitado graduados con capacidad de 250 ml. Una vez colectado el lixiviado se identifica cada una de ellas y se almacena en refrigerador.

Se toman en su orden:

- 9 muestras del efluente de SCLN con ambiente de pH 4
- 9 muestras del efluente de SC+LN con ambiente de pH 4
- 9 muestras del efluente de SCLN con ambiente de pH 7
- 9 muestras del efluente de SC+LN con ambiente de pH 7
- 4 muestras, una por cada una de las soluciones antes de ser adicionadas.

7.4 ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

La espectroscopia de absorción atómica, basada en la absorción de energía por los átomos de los metales al estado gaseoso de la muestra que ha sido tratada electro térmicamente, es un método simple y rápido aplicable a una variedad de metales en diversos medios. Los líquidos que están libres de material particulado pueden ser analizadas directamente. El análisis para elementos disueltos no requiere digestión si la muestra ha sido filtrada y acidificada.

La muestra es aspirada por medio de un capilar, nebulizada y atomizada. Un rayo de luz procedente de una lámpara de cátodo hueco es dirigido a un mono cromador y luego a un detector que mide la cantidad de luz absorbida. La absorción depende de la presencia de átomos en estado basal y debido a que la longitud de onda del haz de luz es característica del metal que se está examinando, la energía absorbida por los átomos es una medida de la concentración del metal en la muestra.

Para la determinación cuantitativa de cada elemento, se prepara una serie de cinco soluciones con concentraciones conocidas del elemento a medir. Las condiciones en que se preparan las muestras son las mismas condiciones de atmósfera controlada y disolución en agua nano purificada (Ver Figura 5).

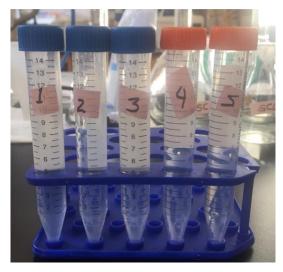


Figura 5. Soluciones con concentración conocida para determinar la curva de calibración **Fuente**: Propia.

Con las lecturas obtenidas se elabora un gráfico de Absorbancia vs. Concentración, que es generalmente una línea recta, la cual es ajustada por mínimos cuadrados. Con base en esta recta se grafican los puntos obtenidos a partir de la absorbancia de la muestra analizada.

El equipo empleado es un Espectrofotómetro de Absorción Atómica, marca Varian 240FS, con horno de grafito (ver Figura 6). La lámpara utilizada en el equipo es mùlti-elemental codificada, para reconocimiento automático y prevención de errores. Los elementos son: Ag, Cd, Pb y Zn. Referencia: 5610108700.



Figura 6. Espectrofotómetro de Absorción Atómica. Varian 240FS **Fuente**: Propia.

7.4.1 PATRONES PARA CURVA DE CALIBRACIÓN.

Los patrones utilizados para elaborar la curva de calibración son suministrados por *Agilent Technologies* y están disponibles en botellas de 100 ml. Concentración = 1000 mg/l (0,1%). Un ml de solución contiene un gramo de metal.

Elemento	Referencia.
Cadmio	8200200701
Plomo	8200202701
Zinc	8200206601

Las muestras se preparan para obtener concentraciones conocidas y observar la lectura en el espectrofotómetro, de esta manera se prepara la curva de calibración para cada elemento. Las curvas elaboradas y los valores de concentración se muestran en las Figuras 7, 8, 11, 12, 15 y 16.

8 RESULTADOS

Con la utilización del espectrofotómetro de absorción atómica se obtienen datos de concentración de metales pesados encontradas en las muestras tomadas del efluente de las columnas; las correspondientes curvas de calibración se presentan con los valores para cada uno de los metales en las figuras 7, 8, 11, 12, 15 y 16. Seguidamente se procesa la información para generar gráficos en los cuales se observa la variación en la adsorción de los contaminantes para las condiciones de pH definidas y los niveles de enmienda con roca fosfórica propuestos. De igual forma, se realiza el análisis estadístico para confirmar que los datos obtenidos tienen un comportamiento tal que permite la aplicación de las pruebas correspondientes para facilitar su interpretación.

8.1 RESULTADOS Y ANÁLISIS GRÁFICO.

8.1.1 **CADMIO**

En la figura 7 y tabla 5 se presenta la curva de calibración y los resultados de absorbancia de cadmio para las primeras 18 muestras; en la figura 8 y tabla 6 para las siguientes 18 muestras y las muestras de las sustancias adicionadas para la prueba. Con base en estos datos se elaboran figuras 9 y 10 para realizar análisis gráfico.

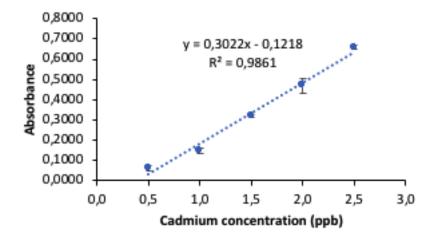


Figura 7. Curva de calibración de cadmio - muestras 1 a 18.

Tabla 5. Resultados de concentración de cadmio - muestras 1 a 18.

Sample	ABS 1	ABS 2	ABS 3	Mean	STD	Concentration (ppb)	DF	Sample concentration (ppm)
0,5	0,0608	0,0524	0,0773	0,0635	0,0127	0,6		
1,0	0,1332	0,1452	0,1631	0,1472	0,0150	0,9		
1,5	0,3119	0,3281	0,3206	0,3202	0,0081	1,5		
2,0	0,4332	0,5047	0,4679	0,4686	0,0358	2,0		
2,5	0,6536	0,6693	0,6523	0,6584	0,0095	2,6		
Sample 1	0,3912	0,3651	0,3689	0,3751	0,0141	1,6	2000	3,29
Sample 2	0,3852	0,4007	0,3794	0,3884	0,0110	1,7	2000	3,38
Sample 3	0,3927	0,4048	0,4093	0,4023	0,0086	1,7	2000	3,47
Sample 4	0,2942	0,2861	0,2930	0,2911	0,0044	1,4	2000	2,73
Sample 5	0,2554	0,2588	0,2640	0,2594	0,0043	1,3	2000	2,52
Sample 6	0,2972	0,3170	0,2950	0,3031	0,0121	1,4	2000	2,81
Sample 7	0,2356	0,2510	0,2452	0,2439	0,0078	1,2	2000	2,42
Sample 8	0,2308	0,2424	0,2371	0,2368	0,0058	1,2	2000	2,37
Sample 9	0,1992	0,1850	0,1896	0,1913	0,0072	1,0	2000	2,07
Sample 10	0,5293	0,5351	0,5422	0,5355	0,0065	2,2	2000	4,35
Sample 11	0,5828	0,5361	0,5533	0,5574	0,0236	2,2	2000	4,50
Sample 12	0,5044	0,5332	0,5493	0,5290	0,0227	2,2	2000	4,31
Sample 13	0,4604	0,4681	0,4819	0,4701	0,0109	2,0	2000	3,92
Sample 14	0,4327	0,4628	0,4563	0,4506	0,0158	1,9	2000	3,79
Sample 15	0,3940	0,4085	0,4308	0,4111	0,0185	1,8	2000	3,53
Sample 16	0,3319	0,3418	0,3829	0,3522	0,0270	1,6	2000	3,14
Sample 17	0,3636	0,3807	0,4004	0,3816	0,0184	1,7	2000	3,33
Sample 18	0,3826	0,3890	0,3804	0,3840	0,0045	1,7	2000	3,35

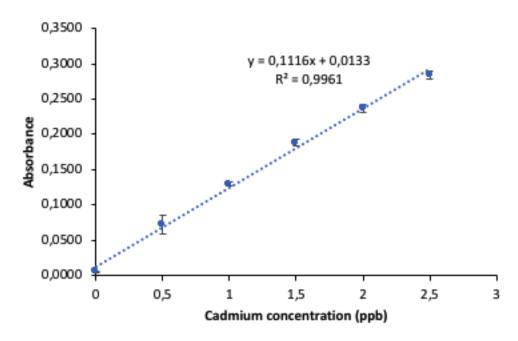


Figura 8. Curva de calibración de cadmio - muestras 19 a 40. **Fuente**: Propia.

Tabla 6. Resultados de concentración de cadmio - muestras 19 a 40.

Tabla 6. Nesultados de concentración de cadinio - indestras 13					10 a +0.			
Sample	ABS 1	ABS 2	ABS 3	Mean	STD	Concentratio n (ppb)	DF	Sample concentratio n (ppm)
0	0,0052	0,0051	0,0056	0,0053	0,0003	-0,1		W 1 7
0,5	0,0620	0,0865	0,0662	0,0716	0,0131	0,5		
1,0	0,1276	0,1331	0,1280	0,1296	0,0031	1,0		
1,5	0,1849	0,1870	0,1934	0,1884	0,0044	1,6		
2,0	0,2420	0,2395	0,2314	0,2376	0,0055	2,0		
2,5	0,2830	0,2910	0,2792	0,2844	0,0060	2,4		
Sample 19	0,2322	0,2344	0,2278	0,2315	0,0034	2,0	2000	3,91
Sample 20	0,2234	0,2356	0,2298	0,2296	0,0061	1,9	2000	3,88
Sample 21	0,2122	0,2311	0,2243	0,2225	0,0096	1,9	2000	3,75
Sample 22	0,2334	0,1940	0,1886	0,2053	0,0245	1,7	2000	3,44
Sample 23	0,2178	0,1819	0,1920	0,1972	0,0185	1,6	2000	3,30
Sample 24	0,1963	0,1947	0,1998	0,1969	0,0026	1,6	2000	3,29
Sample 25	0,1908	0,1716	0,1843	0,1822	0,0098	1,5	2000	3,03
Sample 26	0,1789	0,1791	0,1825	0,1802	0,0020	1,5	2000	2,99
Sample 27	0,1817	0,1715	0,1698	0,1743	0,0064	1,4	2000	2,89
Sample 28	0,2298	0,2262	0,2343	0,2301	0,0041	1,9	2000	3,89
Sample 29	0,2432	0,2332	0,2354	0,2373	0,0053	2,0	2000	4,01
Sample 30	0,2203	0,2354	0,2365	0,2307	0,0091	1,9	2000	3,90
Sample 31	0,1622	0,1733	0,1672	0,1676	0,0056	1,4	2000	2,76
Sample 32	0,1721	0,1674	0,1742	0,1712	0,0035	1,4	2000	2,83
Sample 33	0,1732	0,1634	0,1818	0,1728	0,0092	1,4	2000	2,86
Sample 34	0,1183	0,1405	0,1354	0,1314	0,0116	1,1	2000	2,12
Sample 35	0,1342	0,1344	0,1423	0,1370	0,0046	1,1	2000	2,22
Sample 36	0,1307	0,1411	0,1278	0,1332	0,0070	1,1	2000	2,15
Sample 37	0,2249	0,2235	0,2218	0,2234	0,0016	1,9	4000	7,53
Sample 38	0,2185	0,2296	0,2311	0,2264	0,0069	1,9	4000	7,64
Sample 39	0,1503	0,1508	0,1603	0,1538	0,0056	1,3	4000	5,04
Sample 40	0,1610	0,1586	0,1552	0,1583	0,0029	1,3	4000	5,20



Figura 9. Concentración de cadmio en efluente. mg/l. **Fuente**: Propia.

De la observación de las figuras 9 y 10, se tiene que la menor cantidad de Cadmio en el efluente (2,12 – 2,22 mg/l) se halla en las columnas de arena con enmienda del 10% de roca fosfórica con pH 7, a la que se adicionó contaminación 50% por encima del límite de la norma.

Para las condiciones de pH 4, con enmienda de 10%, se observa una diferencia muy reducida en los porcentajes de adsorción para las dos condiciones de sustancia contaminante adicionada, al límite de la norma y con 50% por encima del límite de la norma; los valores se encuentran entre 52% y 58,9% para la primera solución y entre 55,5% y 58,3% para la segunda.

De otro lado, vale la pena resaltar la capacidad de adsorción que tiene el sustrato arenoso utilizado en las columnas, en este caso la arena lavada, para ambiente pH 7 se observa una adsorción de entre el 24,8% y 49,1%. Para las mismas condiciones con valor de pH 4, la adsorción de la arena esta entre 31,2% y 42,8%.

En síntesis, los niveles de adsorción de acuerdo con la cantidad de fosforita adicionada fueron: Sin adición de fosforita se presenta entre 24,8% mínimo y 49,1%

máximo. Con enmienda del 5% entre 33,8% y 63,8% y para 10% de enmienda entre 41,8% y 72,3%.

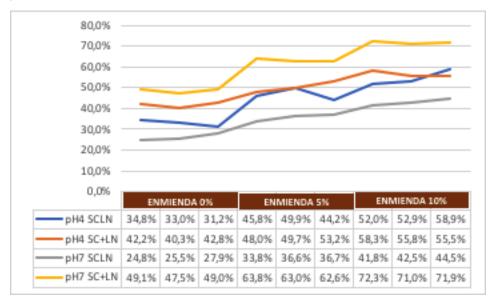


Figura 10. Porcentaje de adsorción de cadmio **Fuente**: Propia.

8.1.2 PLOMO

En la figura 11 y tabla 7 se presenta la curva de calibración y los resultados de absorbancia de plomo para las primeras 18 muestras; en la figura 12 y tabla 8 para las siguientes 18 muestras y las muestras de las sustancias adicionadas para la prueba. Con base en estos datos se elaboran figuras 13 y 14 para realizar análisis gráfico.

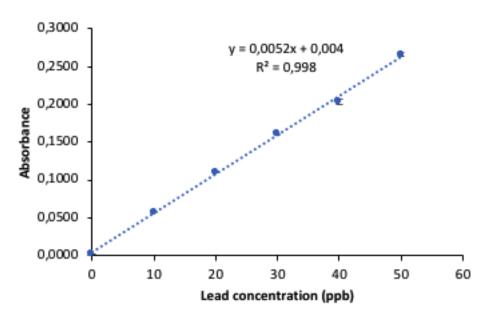


Figura 11. Curva de calibración de plomo - muestras 1 a 18. **Fuente**: Propia.

Tabla 7. Resultados de concentración de plomo - muestras 1 a 18.

Sample	ABS 1	ABS 2	ABS 3	Mean	STD	Concentration (ppb)	DF	Sample concentration (ppm)
0	0,0019	0,0017	0,0015	0,0017	0,0002	-0,4		
10	0,0593	0,0571	0,0562	0,0575	0,0016	10,3		
20	0,1106	0,1098	0,1105	0,1103	0,0004	20,4		
30	0,1617	0,1606	0,1591	0,1605	0,0013	30,1		
40	0,2023	0,1998	0,2063	0,2028	0,0033	38,2		
50	0,2648	0,2685	0,2644	0,2659	0,0023	50,4		
Sample 1	0,1802	0,1824	0,1744	0,1790	0,0041	33,7	5000	168,3
Sample 2	0,1698	0,1784	0,1715	0,1732	0,0046	32,5	5000	162,7
Sample 3	0,1599	0,1624	0,1604	0,1609	0,0013	30,2	5000	150,9
Sample 4	0,0743	0,0776	0,0779	0,0766	0,0020	14,0	5000	69,8
Sample 5	0,0738	0,0712	0,0724	0,0725	0,0013	13,2	5000	65,8
Sample 6	0,0724	0,0756	0,0744	0,0741	0,0016	13,5	5000	67,4
Sample 7	0,0194	0,0189	0,0198	0,0194	0,0005	3,0	5000	14,8
Sample 8	0,0176	0,018	0,0187	0,0181	0,0006	2,7	5000	13,6
Sample 9	0,0185	0,0177	0,0173	0,0178	0,0006	2,7	5000	13,3
Sample 10	0,2612	0,2872	0,2763	0,2749	0,0131	52,1	5000	260,5
Sample 11	0,2776	0,2811	0,2901	0,2829	0,0064	53,6	5000	268,2
Sample 12	0,2667	0,2976	0,2765	0,2803	0,0158	53,1	5000	265,6
Sample 13	0,0934	0,0998	0,0985	0,0972	0,0034	17,9	5000	89,6
Sample 14	0,0956	0,1015	0,0976	0,0982	0,0030	18,1	5000	90,6
Sample 15	0,0987	0,0992	0,0991	0,0990	0,0003	18,3	5000	91,3
Sample 16	0,0576	0,0584	0,0538	0,0566	0,0025	10,1	5000	50,6
Sample 17	0,0552	0,0559	0,0562	0,0558	0,0005	10,0	5000	49,8
Sample 18	0,0563	0,0552	0,0595	0,0570	0,0022	10,2	5000	51,0

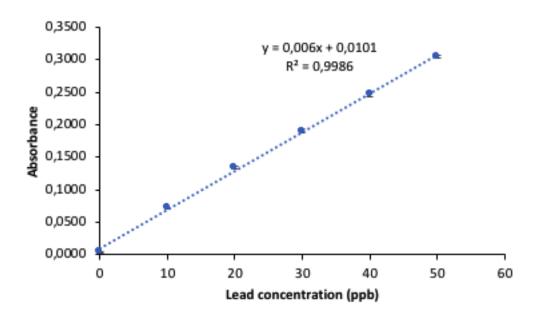


Figura 12. Curva de calibración de plomo - muestras 19 a 40. **Fuente**: Propia.

Tabla 8. Resultados de concentración de plomo - muestras 19 a 40.

						piorrio irraco		
Sample	ABS 1	ABS 2	ABS 3	Mean	STD	Concentration (ppb)	DF	Sample concentration (ppm)
0	0,0052	0,0035	0,0037	0,0041	0,0009	-1,0		
10	0,0717	0,0727	0,0732	0,0725	0,0008	10,4		
20	0,1326	0,1375	0,1332	0,1344	0,0027	20,7		
30	0,189	0,1936	0,1895	0,1907	0,0025	30,1		
40	0,2498	0,2489	0,2418	0,2468	0,0044	39,5		
50	0,3074	0,3055	0,3019	0,3049	0,0028	49,1		
Sample 19	0,1809	0,1821	0,1815	0,1815	0,0006	28,6	5000	142,8
Sample 20	0,1789	0,1802	0,1827	0,1806	0,0019	28,4	5000	142,1
Sample 21	0,1755	0,1784	0,1802	0,1780	0,0024	28,0	5000	139,9
Sample 22	0,0722	0,0752	0,0743	0,0739	0,0015	10,6	5000	53,2
Sample 23	0,0743	0,07636	0,0734	0,0747	0,0015	10,8	5000	53,8
Sample 24	0,0733	0,0669	0,0767	0,0723	0,0050	10,4	5000	51,8
Sample 25	0,0155	0,0145	0,0162	0,0154	0,0009	0,9	5000	4,4
Sample 26	0,0157	0,0151	0,0152	0,0153	0,0003	0,9	5000	4,4
Sample 27	0,0192	0,0138	0,0134	0,0155	0,0032	0,9	5000	4,5
Sample 28	0,2443	0,2454	0,2388	0,2428	0,0035	38,8	5000	193,9
Sample 29	0,2389	0,2456	0,2415	0,2420	0,0034	38,7	5000	193,3
Sample 30	0,2389	0,2345	0,2344	0,2359	0,0026	37,6	5000	188,2
Sample 31	0,0843	0,0854	0,0823	0,0840	0,0016	12,3	5000	61,6
Sample 32	0,0890	0,0822	0,0801	0,0838	0,0047	12,3	5000	61,4
Sample 33	0,0799	0,0803	0,0814	0,0805	0,0008	11,7	5000	58,7
Sample 34	0,0291	0,0371	0,0286	0,0316	0,0048	3,6	5000	17,9
Sample 35	0,0287	0,0288	0,0254	0,0276	0,0019	2,9	5000	14,6
Sample 36	0,0267	0,0262	0,0376	0,0302	0,0064	3,3	5000	16,7
Sample 37	0,2729	0,2736	0,2858	0,2774	0,0073	44,6	10000	445,6
Sample 38	0,2828	0,2705	0,2738	0,2757	0,0064	44,3	10000	442,7
Sample 39	0,1871	0,1823	0,1891	0,1862	0,0035	29,3	10000	293,4
Sample 40	0,1974	0,1898	0,1792	0,1888	0,0091	29,8	10000	297,8



Figura 13. Concentración de plomo en efluente. mg/l. **Fuente**: Propia.

De la observación de las figuras 13 y 14, en las que se grafican los resultados obtenidos de absorción se aprecia que los niveles más bajos para concentración de plomo en el efluente se tienen en ambiente de pH 7, enmienda del 10% y adición de contaminación al límite de la norma, con remoción de 98,5%, el valor más alto para la experiencia. Es más evidente el incremento de la adsorción de nivel de enmienda 0 a 5% que de 5% a 10%. Es fácil evidenciar también, que con la utilización de arena se logra una disminución de la presencia del metal en el efluente de hasta del 57,8%.

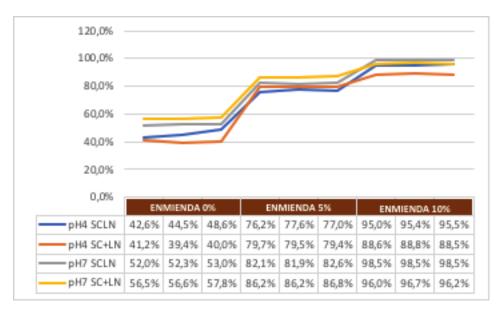


Figura 14. Porcentaje de adsorción de plomo **Fuente**: Propia.

8.1.3 ZINC

Finalmente, para el zinc, en la figura 15 y tabla 9 se presenta la curva de calibración y los resultados de absorbancia para las primeras 18 muestras; en la figura 16 y tabla 9 para las siguientes 18 muestras y las muestras de las sustancias adicionadas para la prueba. Con base en estos datos se elaboran las figuras 17 y 18 para realizar el análisis gráfico de su comportamiento.

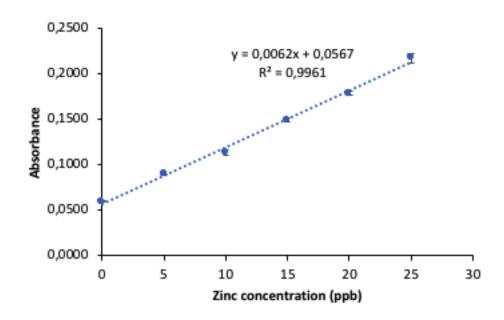


Figura 15. Curva de calibración de zinc - muestras 1 a 18. **Fuente**: Propia.

Tabla 9. Resultados de concentración de zinc - muestras 1 a 18.

Sample	ABS 1	ABS 2	ABS 3	Mean	STD	Concentration (ppb)	DF	Sample concentration (ppm)
0	0,0601	0,0584	0,0597	0,0594	0,0009	0,4		
5	0,0893	0,0903	0,0896	0,0897	0,0005	5,3		
10	0,1106	0,1144	0,1165	0,1138	0,0030	9,2		
15	0,1519	0,1478	0,1484	0,1494	0,0022	14,9		
20	0,1799	0,1769	0,1801	0,1790	0,0018	19,7		
25	0,2123	0,2213	0,2186	0,2174	0,0046	25,9		
Sample 1	0,1792	0,1765	0,1801	0,1786	0,0019	19,7	10000	196,6
Sample 2	0,1878	0,1714	0,1702	0,1765	0,0098	19,3	10000	193,2
Sample 3	0,1912	0,1793	0,1807	0,1837	0,0065	20,5	10000	204,9
Sample 4	0,1432	0,1487	0,1544	0,1488	0,0056	14,8	6000	89,1
Sample 5	0,1389	0,1502	0,1444	0,1445	0,0057	14,2	6000	85,0
Sample 6	0,1411	0,1572	0,1482	0,1488	0,0081	14,9	6000	89,2
Sample 7	0,1222	0,1099	0,1178	0,1166	0,0062	9,7	6000	58,0
Sample 8	0,1242	0,1132	0,1143	0,1172	0,0061	9,8	6000	58,6
Sample 9	0,1312	0,1365	0,1204	0,1294	0,0082	11,7	6000	70,3
Sample 10	0,2218	0,2259	0,2298	0,2258	0,0040	27,3	10000	272,8
Sample 11	0,2187	0,2273	0,2122	0,2194	0,0076	26,2	10000	262,4
Sample 12	0,2314	0,2143	0,2203	0,2220	0,0087	26,7	10000	266,6
Sample 13	0,1974	0,1922	0,2002	0,1966	0,0041	22,6	6000	135,4
Sample 14	0,2004	0,1992	0,1941	0,1979	0,0033	22,8	6000	136,6
Sample 15	0,1994	0,2050	0,2022	0,2022	0,0028	23,5	6000	140,8
Sample 16	0,1254	0,1289	0,1173	0,1239	0,0060	10,8	6000	65,0
Sample 17	0,1272	0,1163	0,1225	0,1220	0,0055	10,5	6000	63,2
Sample 18	0,1320	0,1270	0,1270	0,1287	0,0029	11,6	6000	69,6

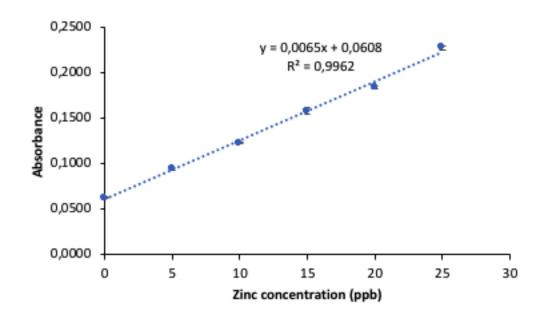


Figura 16. Curva de calibración de zinc - muestras 19 a 40. **Fuente**: Propia.

Tabla 10. Resultados de concentración de zinc - muestras 19 a 40.

Sample	ABS 1	ABS 2	ABS 3	Mean	STD	Concentration (ppb)	DF	Sample concentration (ppm)
0	0,0615	0,0622	0,0634	0,0624	0,0010	0,2		
5	0,0934	0,0954	0,0942	0,0943	0,0010	5,2		
10	0,1232	0,1217	0,1242	0,1230	0,0013	9,6		
15	0,1543	0,1621	0,1576	0,1580	0,0039	15,0		
20	0,1832	0,1844	0,1856	0,1844	0,0012	19,0		
25	0,2256	0,2287	0,2289	0,2277	0,0019	25,7		
Sample 19	0,2236	0,2398	0,2321	0,2318	0,0081	26,3	6000	157,9
Sample 20	0,2354	0,2288	0,2321	0,2321	0,0033	26,4	6000	158,1
Sample 21	0,2291	0,2279	0,2301	0,2290	0,0011	25,9	6000	155,3
Sample 22	0,1402	0,1478	0,1391	0,1424	0,0047	12,5	6000	75,3
Sample 23	0,1315	0,1426	0,1521	0,1421	0,0103	12,5	6000	75,0
Sample 24	0,1287	0,1388	0,1407	0,1361	0,0065	11,6	6000	69,5
Sample 25	0,1100	0,1067	0,1001	0,1056	0,0050	6,9	6000	41,4
Sample 26	0,0989	0,1021	0,1099	0,1036	0,0057	6,6	6000	39,5
Sample 27	0,1000	0,1002	0,1089	0,1030	0,0051	6,5	6000	39,0
Sample 28	0,2187	0,2201	0,2214	0,2201	0,0014	24,5	10000	245,0
Sample 29	0,24569	0,2434	0,2445	0,2445	0,0011	28,3	10000	282,7
Sample 30	0,2419	0,2453	0,2445	0,2439	0,0018	28,2	10000	281,7
Sample 31	0,2075	0,2189	0,2232	0,2165	0,0081	24,0	6000	143,8
Sample 32	0,2315	0,2034	0,2157	0,2169	0,0141	24,0	6000	144,1
Sample 33	0,2220	0,2114	0,2278	0,2204	0,0083	24,6	6000	147,3
Sample 34	0,1599	0,1604	0,1555	0,1586	0,0027	15,0	6000	90,3
Sample 35	0,1433	0,1601	0,1656	0,1563	0,0116	14,7	6000	88,2
Sample 36	0,1537	0,1667	0,1572	0,1592	0,0067	15,1	6000	90,8
Sample 37	0,1918	0,2108	0,2179	0,2068	0,0135	22,5	20000	449,3
Sample 38	0,2022	0,2189	0,2022	0,2078	0,0096	22,6	20000	452,2
Sample 39	0,1552	0,1622	0,1567	0,1580	0,0037	15,0	20000	299,2
Sample 40	0,1678	0,1623	0,1498	0,1600	0,0092	15,3	20000	305,1



Figura 17. Concentración de zinc en efluente. mg/lt. **Fuente**: Propia.

Para los resultados de zinc se evidencia la mínima adsorción en el sustrato en pH 4 sin enmienda con un 31,5% y la máxima 87,2% en pH 7 con enmienda de 10% y adición de contaminantes por encima del límite de la norma. Al igual que en el caso de plomo, es más evidente la adsorción en la enmienda al 5% que en la de 10%.

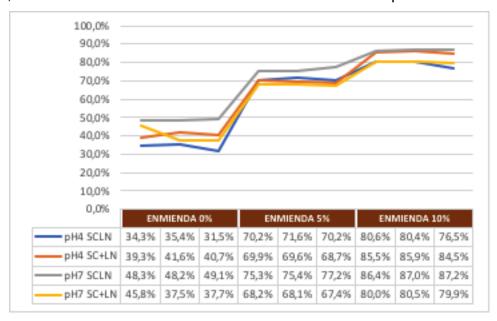


Figura 18. Porcentaje de adsorción de zinc Fuente: Propia.

8.2 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

8.2.1 PRUEBA DE NORMALIDAD

H₀: Los datos son paramétricos.

H_{A:} Los datos no son paramétricos.

La definición de hipótesis que se plantea para esta prueba, si su nivel de significancia es superior a 0,05, se acepta la hipótesis nula (H₀)

Tabla 11. Prueba de normalidad – Varia nivel de enmienda de fosforo

Nivelsia	Nivel fósforo			-	Shapiro-Wilk		
Niver fostoro		Estadístico	gl	Sig	Estadístico	gl	Sig.
	testigo 0%	,175	4		,981	4	,909
Adsorción cadmio	fósforo 5%	,200	4		,987	4	,944
	fósforo 10%	,248	4		,964	4	,803,
	testigo 0%	,197	4		,967	4	,822
Adsorción plomo	fósforo 5%	,156	4		,990	4	,959
	fósforo 10%	,303	4		,896	4	,411
	testigo 0%	,246	4		,923	4	,551
Adsorción zinc	fósforo 5%	,178	4		,995	4	,981
	fósforo 10%	,244	4		,918	4	,525

a. Corrección de la significación de Lilliefors

Tabla 12. Prueba de normalidad – Varian valores de pH y Nivel de contaminación.

ъЦ	_	Kolmogorov	-Smirr	10V ^a	Shapir	o-Wi	lk		
рН		Estadístico	gl	Sig.	Estadístico	gl	Sig.		
	pH 4	,236	3		,977	3	,709		
Adsorción cadmio	pH 7	,209	3		,992	3	,825		
	pH 4+	,207	3		,992	3	,831		
	pH 7+	,228	3		,982	3	,746		
	pH 4	,236	3		,977	3	,708		
Adagraján plama	pH 7	,243	3		,972	3	,680		
Adsorción plomo	pH 4+	,319	3		,884	3	,338		
	pH 7+	,291	3		,924	3	,468		
	pH 4	,322	3		,881	3	,327		
Adsorción zinc	pH 7	,210	3		,991	3	,818,		
Ausorcion zinc	pH 4+	,315	3		,891	3	,358		
	pH 7+	,236	3		,977	3	,710		
a Corrección de la	a Corrección de la significación de Lilliefors								

8.2.2 PRUEBA DE HOMOGENEIDAD DE VARIANZAS.

H₀: Las varianzas son similares.

H_A: Al menos una varianza es diferente

Se hace la comparación de las varianzas, para ver si son estadísticamente iguales.

Si Sig. > 0,05 Se acepta H₀

Si Sig. < 0,05 Se acepta H_A

Tabla 13. Prueba de homogeneidad – Niveles de fosforo

	Estadístico de Levene	gl1	gl2	Sig.
Adsorción cadmio	,000	2	9	1,000
Adsorción plomo	1,942	2	9	,199
Adsorción zinc	1,334	2	9	,311

Fuente: Propia.

Tabla 14. Prueba de homogeneidad – Valores de pH y Nivel de contaminación.

	Estadístico	gl1	gl2	Sig.
	de Levene			
Adsorción cadmio	,300	3	8	,824
Adsorción plomo	,083	3	8	,967
Adsorción zinc	,794	3	8	,531

Fuente: Propia.

Al aceptar la hipótesis nula se establece que todos los tratamientos evidencian un comportamiento similar.

Con la información obtenida de las pruebas de Normalidad y Homogeneidad, los datos son paramétricos estadísticamente y el comportamiento de los tratamientos similar, evidenciando así el permiso para la utilización de ANOVA.

8.2.3 **ANOVA**

H₀: Las medias de los tratamientos no presentan diferencias significativas.

H_A: Las medias de los tratamientos presentan diferencias significativas.

Del cuadro No. 15 correspondiente a ANOVA de un factor para niveles de fosforo, se observa que solo para adsorción de Cadmio se encuentra un valor de significancia mayor a 0,05. En el caso de la adsorción de Plomo y Zinc es inferior a ese valor lo que se interpreta como que los tratamientos son estadísticamente diferentes, igual cosa ocurre en el cuadro No. 16 para la medición con valores de pH 4 y pH 7 en la adsorción de los tres metales. La hipótesis nula se rechaza.

Tabla 15. ANOVA de un factor para niveles de fosforo 0%, 5% y 10%

		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
	Inter-grupos	746,626	2	373,313	3,047	,098
Adsorción cadmio	Intra-grupos	1102,835	9	122,537		
	Total	1849,461	11			
	Inter-grupos	4467,810	2	2233,905	78,253	,000
Adsorción plomo	Intra-grupos	256,925	9	28,547		
	Total	4724,735	11			
	Inter-grupos	3996,991	2	1998,496	17,153	,001
Adsorción zinc	Intra-grupos	1048,600	9	116,511		
	Total	5045,592	11			
Fuente: Propia.						

Tabla 16. ANOVA de un factor para valores de pH 4 y pH 7 y concentraciones al límite de la norma y superior

		Suma de	gl	Media	F	Sig.
		cuadrados		cuadrática		
	Inter-grupos	1076,727	3	358,909	3,716	,061
Adsorción cadmio	Intra-grupos	772,734	8	96,592		
	Total	1849,461	11			
Adsorción plomo	Inter-grupos	195,304	3	65,101	,115	,949
	Intra-grupos	4529,432	8	566,179		
	Total	4724,735	11			
Adsorción zinc	Inter-grupos	635,838	3	211,946	,385	,767
	Intra-grupos	4409,753	8	551,219		
	Total	5045,592	11			
Fuente: Propia.			•			

8.2.4 PRUEBA DE TUKEY

Las comparaciones permiten establecer las diferencias entre las medias de los tratamientos de un experimento. La única exigencia es que el número de repeticiones sea constante en todos los tratamientos, condición que se cumple. Como resultado del análisis de la prueba de Tukey se encuentra que las diferencias son altamente significativas.

Tabla 17. HSD Tukey. Comparaciones múltiples – nivel de fosforo.

Variable dependiente		Diferencia de medias (I-J)	Error típico	Sig.	Intervalo de confianza al 95%		
			Error típico		Límite inferior	Límite superior	
	testigo 0%	fósforo 5%	-11,61000	7,82743	,343	-33,4642	10,2442
		fósforo 10%	-19,18000	7,82743	,085	-41,0342	2,6742
A 1	f (, f , , , , , , , , , , , , , , , ,	testigo 0%	11,61000	7,82743	,343	-10,2442	33,4642
Adsorción cadmio	fósforo 5%	fósforo 10%	-7,57000	7,82743	,614	-29,4242	14,2842
	fósforo 10%	testigo 0%	19,18000	7,82743	,085	-2,6742	41,0342
		fósforo 5%	7,57000	7,82743	,614	-14,2842	29,4242
Adsorción plomo	testigo 0%	fósforo 5%	-32,55250 [*]	3,77805	,000	-43,1008	-22,0042
		fósforo 10%	-45,95250 [*]	3,77805	,000	-56,5008	-35,4042
	fósforo 5%	testigo 0%	32,55250 [*]	3,77805	,000	22,0042	43,1008
		fósforo 10%	-13,40000 [*]	3,77805	,016	-23,9483	-2,8517
	fósforo 10%	testigo 0%	45,95250 [*]	3,77805	,000	35,4042	56,5008
		fósforo 5%	13,40000 [*]	3,77805	,016	2,8517	23,9483
Adsorción zinc	testigo 0%	fósforo 5%	-29,48750 [*]	7,63253	,010	-50,7976	-8,1774
		fósforo 10%	-43,84250 [*]	7,63253	,001	-65,1526	-22,5324
	fósforo 5%	testigo 0%	29,48750 [*]	7,63253	,010	8,1774	50,7976
		fósforo 10%	-14,35500	7,63253	,200	-35,6651	6,9551
	fósforo 10%	testigo 0%	43,84250 [*]	7,63253	,001	22,5324	65,1526
		fósforo 5%	14,35500	7,63253	,200	-6,9551	35,6651

*. La diferencia de medias es significativa al nivel 0.05.

Tabla 18. HSD Tukey. Comparaciones múltiples – valores de pH y concentraciones.

Variable dependiente			Diferencia de	Error típico	Sig.	Intervalo de confianza al 95%		
varrable dependiente			medias (I-J)	Error lipico	Sig.	Límite inferior	Límite superior	
	ph4	ph7	9,84000	8,02462	,629	-15,8577	35,537	
		ph4+	-4,86667	8,02462	,927	-30,5643	20,831	
		ph7+	-16,47667	8,02462	,246	-42,1743	9,221	
	ph7	ph4	-9,84000	8,02462	,629	-35,5377	15,857	
		ph4+	-14,70667	8,02462	,326	-40,4043	10,991	
A do a vaiá a a a dusia		ph7+	-26,31667 [*]	8,02462	,045	-52,0143	-,619	
Adsorción cadmio		ph4	4,86667	8,02462	,927	-20,8310	30,564	
	ph4+	ph7	14,70667	8,02462	,326	-10,9910	40,404	
	·	ph7+	-11,61000	8,02462	,508	-37,3077	14,087	
		ph4	16,47667	8,02462	,246	-9,2210	42,174	
	ph7+	ph7	26,31667 [*]	8,02462	,045	,6190	52,014	
	·	ph4+	11,61000	8,02462	,508	-14,0877	37,30	
		ph7	-5,25333	19,42814	,993	-67,4691	56,96	
	ph4	ph4+	2,83333	19,42814	,999	-59,3824	65,04	
	•	ph7+	-7,28000	19,42814	,981	-69,4957	54,93	
		ph4	5,25333	19,42814	,993	-56,9624	67,46	
	ph7	ph4+	8,08667	19,42814	,974	-54,1291	70,30	
A -l :		ph7+	-2,02667	19,42814	1,000	-64,2424	60,18	
Adsorción plomo	ph4+	ph4	-2,83333	19,42814	,999	-65,0491	59,38	
		ph7	-8,08667	19,42814	,974	-70,3024	54,12	
		ph7+	-10,11333	19,42814	,952	-72,3291	52,10	
	ph7+	ph4	7,28000	19,42814	,981	-54,9357	69,49	
		ph7	2,02667	19,42814	1,000	-60,1891	64,24	
		ph4+	10,11333	19,42814	,952	-52,1024	72,32	
		ph7	-7,11000	19,16975	,981	-68,4983	54,27	
	ph4	ph4+	-4,43667	19,16975	,995	-65,8250	56,95	
Adsorción zinc		ph7+	-19,60333	19,16975	,742	-80,9916	41,78	
	ph7	ph4	7,11000	19,16975	,981	-54,2783	68,49	
		ph4+	2,67333	19,16975	,999	-58,7150	64,06	
		ph7+	-12,49333	19,16975	,912	-73,8816	48,89	
	ph4+	ph4	4,43667	19,16975	,995	-56,9516	65,82	
		ph7	-2,67333	19,16975	,999	-64,0616	58,71	
		ph7+	-15,16667	19,16975	,857	-76,5550	46,22	
	ph7+	ph4	19,60333	19,16975	,742	-41,7850	80,99	
		ph7	12,49333	19,16975	,912	-48,8950	73,88	
		ph4+	15,16667	19,16975	,857	-46,2216	76,555	

8.2.5 MEDIAS DE LA ADSORCIÓN PORCENTUAL DE LOS METALES.

A continuación, se presentan las medias de adsorción para los tres niveles de enmienda (figuras 19, 20 y 21) y para los dos niveles de pH con diferente concentración de metales pesados (figuras 22, 23 y 24).

Para los niveles de enmienda de 0%, 5% y 10%, se aprecia claramente el cambio de pendiente al incrementar el porcentaje de la enmienda.

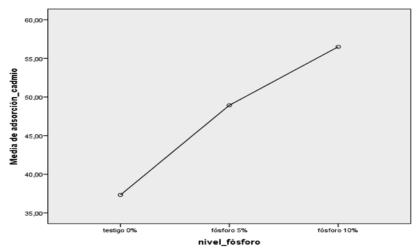


Figura 19. Medias para adsorción de Cadmio – nivel de fosforo. **Fuente**: Propia.

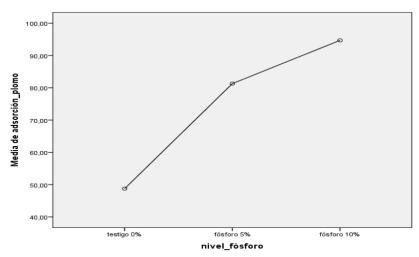


Figura 20. Medias para adsorción de Plomo – nivel de fosforo. **Fuente**: Propia.

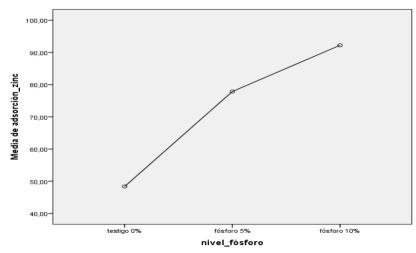


Figura 21. Medias para adsorción de Zinc – nivel de fosforo. **Fuente**: Propia.

Al contrastar valores de pH a diferentes concentraciones, se aprecia en la media del porcentaje un incremento para pH 7 con adición de contaminación por encima del límite de la norma.

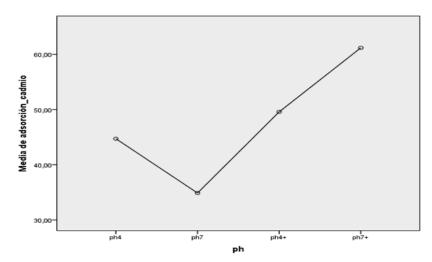


Figura 22. Medias para adsorción de Cadmio – pH y concentración **Fuente**: Propia.

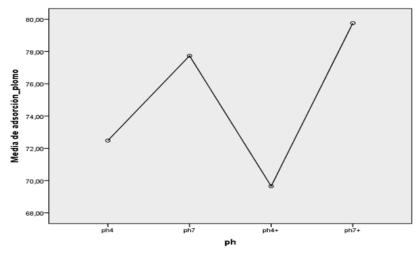


Figura 23. Medias para adsorción de Plomo – pH y concentración. **Fuente**: Propia.

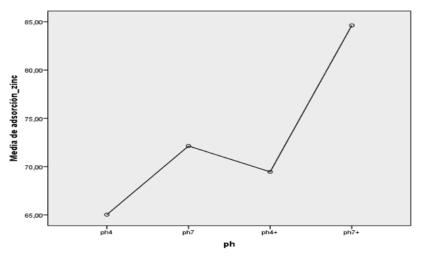


Figura 24. Medias para adsorción de Zinc – pH y concentración. **Fuente**: Propia.

8.2.6 DIAGRAMAS DE CAJA Y BIGOTES.

Con estos gráficos se permite tener una visión general de la distribución de los datos, de la posición de los mismos con relación a la mediana. Al igual que en los gráficos de medias, se hace la presentación para los tres niveles de enmienda con roca fosfórica (figuras 25, 26 y 27) y para los dos valores de pH y concentraciones de metales pesados (figuras 28, 29 y 30). Se muestra en el tamaño de las cajas una mayor amplitud en el segmento de datos de cadmio que en el caso de plomo y zinc.

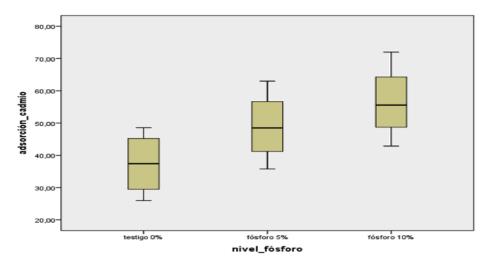


Figura 25. Adsorción de cadmio – nivel de fosforo. Fuente: Propia.

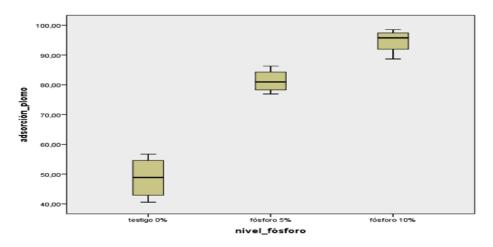


Figura 26. Adsorción de plomo – nivel de fosforo Fuente: Propia.

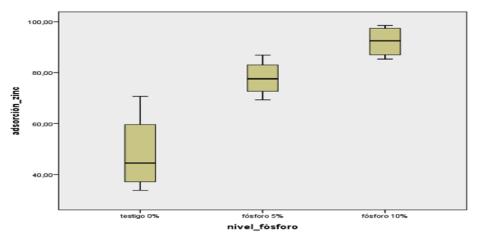


Figura 27. Adsorción de zinc – nivel de fosforo Fuente: Propia.

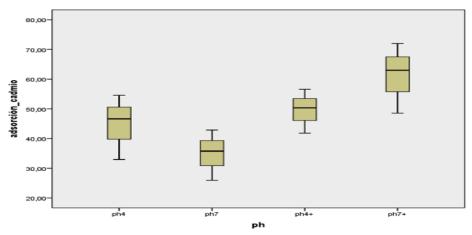


Figura 28. Adsorción de cadmio – pH y concentración. Fuente: Propia.

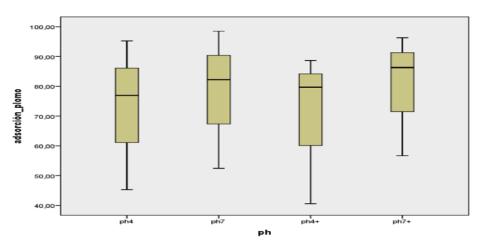


Figura 29. Adsorción de plomo – pH y concentración **Fuente**: Propia.

70

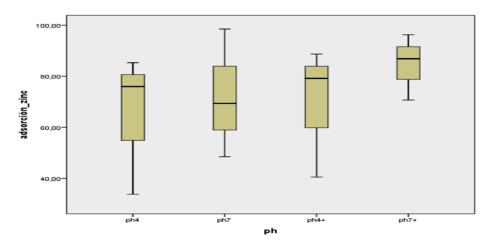


Figura 30. Adsorción de zinc – pH y concentración.
Fuente: Propia.

9 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

- La capacidad de adsorción de metales pesados en la roca fosfórica al 10% en sustrato de arena, tiene similar respuesta a las obtenidas por Xu & Traina 1994, cuyo orden es el siguiente Pb²⁺ > Zn²⁺ > Cd²⁺, con valores máximos de 98,5%, 87,2% y 72,3% respectivamente.
- ✓ El metal pesado con mayor densidad (plomo) presenta una mayor adsorción, afirmación que no se cumple para el metal de menor densidad (zinc).
- ✓ De los valores máximos de adsorción medida entre enmiendas de 0% a 5% y de 5% a 10%, se obtienen diferencias de 14,5% y 8,5% para cadmio; 29% y 11,7% para plomo y de 26,3% y 11,8% para zinc. Se evidencia entonces, mayor capacidad de adsorción entre valores de enmienda de 0% a 5%.
- ✓ Es amplia la capacidad de adsorción del sustrato arena lavada, sin tratamiento alguno. Los máximos valores de adsorción obtenidos son: 49,1% para cadmio y zinc y de 57,8% para plomo.
- ✓ La mayor adsorción porcentual de metales pesados adicionados en la solución contaminante aparece en valores neutros de pH (7) y valores de contaminación superiores al límite de la norma; sin embargo, hay factores como la baja solubilidad de los metales que a valores de pH altos inciden en el incremento porcentual.
- ✓ Se recomienda para futuras investigaciones, utilizar porcentajes de enmienda (roca fosfórica) inferiores al 5%, en el propósito de establecer el punto de mayor eficiencia de adsorción.
- Persiste la duda con relación a la solubilidad de los metales pesados en la medida que se incrementa el nivel de pH, lo cual podría aparecer como adsorción. Igual en el caso del plomo para pH 7, la posibilidad de precipitarse o ser adsorbido por la superficie de silicato de la cristalería utilizada para el almacenamiento de las muestras. Elementos que deben ser tenidos en cuenta para futuras investigaciones.

10 BIBLIOGRAFIA

- ADRIANO, D. C. 1996. Bioengineering of Trace Metals. Advances in Trace Substances Research. Lewis, Boca Raton, Fl. 513.
- AGUAYO-VILLARREAL, I. A., BONILLA-PETRICIOLET, A., & MUÑIZ-VALENCIA, R. (2017). Preparation of activated carbons from pecan nutshell and their application in the antagonistic adsorption of heavy metal ions. Journal of Molecular Liquids, 230, 686-695.
- ALLOWAY, B. J. 1990. Heavy metals in soils. New York: J. Wiley. 339 p.
- ALLOWAY, B. J. 1995. The origin of the heavy metals in soils. Blackie Academic and Professional, London, 38-57.
- ALPASLAN, B., & YUKSELEN, M. 2001. Remediation of lead contaminated soils by stabilization/solidification. Water, Air and Soil Pollution. 253-263.
- ASTM (American Society for Testing and Materials) D1193. 1999. Standard specification for reagent water. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pennsylvania, USA. 3.
- ATKINSON, B. W., BUX, F., & KASAN, H. C. 1998. Considerations for application of biosorption technology to remediate metal-contaminated industrial effluents. Water S. A., 24(2), 129-135.
- AVILÉS, J. 1996. Prontuario de homeopatía y terapias biológicas. Edaf. Madrid.
- BASTA, N., LANNO, R., & CÓNDOR, J. 2001. Assessment of metal availability in smelter soil using earthworms and chemical extractions. Journal of Environmental Quality. 30:1231-1237. 30:1231-1237.
- BASTA, N. 2004. Heavy metal and trace element chemistry in residual treated soil. implications on metal bioavailability and sustainable land application. susteinable land application conference january 4-8 Florida; University of Florida.
- BASTA, N. T., RYAN, J. A., & CHANEY, R. L. (2005). Trace element chemistry in residual-treated soil. Journal of environmental quality, 34(1), 49-63.

- BASTA, N. T., & TABATABAI, M. A. (1992). Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: II. Effect of pH. Soil Science, 153(3), 195-204.
- BECKING, G. C., & CHEN, B. H. (1998). International Programme on Chemical Safety (IPCS) environmental health criteria on boron human health risk assessment. Biological trace element research, 66(1-3), 439-452.
- BORGES JÚNIOR, M. 2008. Valores de Referência Local e Avaliação da Contaminação por Zinco em Solos Adjacentes a Áreas Mineradas no Município de Vazante-Mg. R. Bras. Ci. Solo. 2883-2893.
- BRÜMMER, G., TILLER, K. G., HERMS, U., & CLAYTON, P. M. (1983). Adsorption—desorption and/or precipitation—dissolution processes of zinc in soils. Geoderma, 31(4), 337-354.
- BURT, R., WILSON, M. A., KECK, T. J., DOUGHERTY, B. D., STROM, D. E., & LINDAHL, J. A. 2003. Trace element speciation in selected smelter-contaminated soils in Anaconda and Deer Lodge Valley, Montana, USA. Advances in Environmental Research, 8(1), 51-67.
- CANFIELD, R. L., HENDERSON JR, C. R., CORY-SLECHTA, D. A., COX, C., JUSKO, T. A., & LANPHEAR, B. P. 2003. Intellectual impairment in children with blood lead concentrations below 10 µg per deciliter. New England journal of medicine, 348(16), 1517-1526.
- CCE. Comisión de las Comunidades Europeas. 2005. Hacia una estrategia temática para la protección del suelo. Comunicación de la comisión al consejo, el Parlamento Europeo, el comité económico y social y el comité de las regiones. Bruselas.
- CHANEY, R.L., Angle, S.J., y Baker, A.J.M. 2001. The phytomining of certain elements. Cooperative Research and Development Agreement No. 58-3k95-7-570.
- CHEN, Y., WANG, Y., WU, W., LIN, Q., & XUE, S. (2006). Impacts of chelate-assisted phytoremediation on microbial community composition in the rhizosphere of a copper accumulator and non-accumulator. Science of the Total Environment, 356(1-3), 247-255.

- CÓNDOR, J. 2001. Assessment of metal availability in smelter soil using earthworms and chemical extractions. Journal of Environmental Quality. 1231-1237.
- DANTU, S. 2009. Determinación de niveles de fondo y niveles de referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos de la Comunidad de Madrid. Serie Medio Ambiente. Environ Monit Assess. 213-222.
- DYBOWSKA, A., FARAGO, M., VALSAMI-JONES, & THORNTON, I. 2006. Remediation strategies for historical mining and smelting sites. Science Progress, 89 (2):. 71-138.
- EPA, Environmental Protection Agency. 1994. Method 7131A Cadmium (atomic absorption, furnace technique). Revision 1. In: United States Environmental Protection Agency. Test methods for evaluating solid wastes. Physical/chemical methods, 846.
- FAO, Food and Agriculture Organization. 2007. Utilización de la roca fosfórica para una agricultura sostenible.
- FOSFATOS DEL HUILA. 2018. Fosfatos del Huila. Tomado de: http://fosfatosdelhuila.com/fhportal/
- GALÁN, E., & ROMERO, A. 2008. Contaminación de suelos por metales pesados. revista de la sociedad Española de minerologia, 10: 48-60.
- GILLER, K., WITTER, E., & MCGRATH., S. 1998. Toxicity of heavy metals to microorganisms and microbial processes in agricultural soil: A review. Soil Biol. Biochem. 564–572.
- HAN F., KINGERY W., SELIM H. (2001). Accumulation, redistribution, transport and bioavailability of heavy metals in wasteamended soils, in Trace Elements in Soil: Bioavailability, Fluxes and Transfer, eds Iskander I., Kirkham M., editors. (Boca Raton, FL: CRC;), 141–168.
- HAN, F. X., BANIN, A., SU, Y., MONTS, D. L., PLODINEC, J. M., KINGERY, W. L.,
 & TRIPLETT, G. E. (2002). Industrial age anthropogenic inputs of heavy
 metals into the pedosphere. Naturwissenschaften, 89(11), 497-504.
- HASLER, B. 1998. Analysis of environmental measures aimed at reducing nitrogen leaching at the farm level. Environ. Pollut. 102, 227-233.

- HE, Z. L., YANG, X. E., & STOFFELLA, P. J. (2005). Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. Journal of trace elements in medicine and biology, 19(2-3), 125-140.
- HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ, L. E., BONILLA-PETRICIOLET, A., MENDOZA-CASTILLO, D. I., & REYNEL-ÁVILA, H. E. 2017. Antagonistic binary adsorption of heavy metals using stratified bone char columns. Journal of Molecular Liquids, 241, 334-346.
- ICONTEC. 2003. Determinación del contenido de Cadmio, Cromo, Cobalto, Cobre, Plomo, Manganeso, Niquel y Zinc, en extractos de suelo con agua regia; métodos de Espectofotometria de absorcion atomica de llama y Horno de Grafito.
- ISO 11466. 1995. International Organization Standardization: Soil quality-Extraction of trace elements soluble in aqua regia. Geneva 6 pp.
- ISO 3696. 1987. International Organization Standardization, Water for analytical use. Specification and test methods. Geneva, Switzerland. 5.
- LICSKO, I., LOIS, L, & SZEBENYI, G. 1999. Tailings as a source of environmental pollution. Water Sic. Techno. 39 (10-11). 333-336.
- MCGRATH, S. P., & CEGARRA, J. (1992). Chemical extractability of heavy metals during and after long-term applications of sewage sludge to soil. European Journal of soil science, 43(2), 313-321.
- MAGANA, M. E. 2013. Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de "El Arteal" termino municipal de cuevas del Almanzora (Almería). Almería.
- MAPANDA, F., MANGWAYANA, E., NYAMANGARA, J., & GILLER, K. 1995. The effect of long term irrigation using wastewater on heavy metal contents of soils under vegetables in Harare, Zimbabwe. Agriculture, Ecosystems & Environment 107. 151-165.
- McELDOWNEY, S., HARDMAN, D. J., & WAITE, S. 1993. Pollution: ecology and biotreatment. Longman Scientific & Technical.

- MIGNARDI, S., CORAMI, A., & FERRINI, V. 2012. Evaluation of the effectiveness of phosphate treatment for the remediation of mine waste soils contaminated with Cd, Cu, Pb, and Zn. Chemosphere, 86(4), 354-360.
- MILLER, W. P., MARTENS, D. C., & ZELAZNY, L. W. 1987. Short-term Transformations of Copper in Copper-amended Soils 1. Journal of environmental quality, 16(2), 176-181.
- MIRETZKY, P., & FERNÁNDEZ, C. 2008. Phosphates for Pb immobilization in soils: a review. Environ. Chem. Lett. 6:121-133.
- NAIDU, R., & OLIVER, D. 2003. Uptake of copper (Cu), Lead (Pb), cadmium (Cd), arsenic (As) and dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT). *Environment Protection Council (Nepc)*, 235-241.
- PAGNANELLI, F., MOSCARDINI, E., GIULIANO, V., & TORO, L. (2004). Sequential extraction of heavy metals in river sediments of an abandoned pyrite mining area: pollution detection and affinity series. Environmental Pollution, 132(2), 189-201.
- PARK, J. H., BOLAN, N., MEGHARAJ, M., & NAIDU, R. 2011. Isolation of phosphate solubilizing bacteria and their potential for lead immobilization in soil. Journal of hazardous materials, 185(2-3), 829-836.
- PARK, J. H., OK, Y. S., KIM, S. H., CHO, J. S., HEO, J. S., DELAUNE, R. D., & SEO, D. C. 2016. Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions. Chemosphere, 142, 77-83.
- PÉREZ GONZÁLEZ P. 2006. Espectrofotometría de absorción atómica. 02 14, 2018, Tomado de: http://ocw.usal.es/ciencias-experimentales/analisis-aplicado-a-la-ingenieria-quimica/contenidos/course_files/Tema_5.pdf
- PERIS, M. 2006. Estudio de Metales Pesados en Suelos bajo Cultivos Hortícolas de la Provincia de Castellón. Tesis Doctoral. Universidad de Valencia. Valencia. España. 436.
- RASKIN, I., KUMAR, P. N., DUSHENKOV, S., & SALT, D. E. 1994. Bioconcentration of heavy metals by plants. Current Opinion in biotechnology, 5(3), 285-290.

- RIECHAMAN, M. 2002. The responses of plants to metals toxicity: Areview Focusing on copper, manganese and cinc. Australian Minerals and Energy Environment Foundation, 54.
- RIEUWERTS, J. S., THORNTON, I., FARAGO, M. E., & ASHMORE, M. R. 1998. Factors influencing metal bioavailability in soils: preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metals. Chemical Speciation & Bioavailability, 10(2), 61-75.
- ROJAS-MAYORGA, C. K., MENDOZA-CASTILLO, D. I., BONILLA-PETRICIOLET, A., & SILVESTRE-ALBERO, J. (2016). Tailoring the adsorption behavior of bone char for heavy metal removal from aqueous solution. Adsorption Science & Technology, 34(6), 368-387.
- SILVA, C. 2004. Adsorcao competitive de cadmio, cobre, niquel, e zinco em solos.

 Tesis Maestre em Agronomia, area de concentracao: solos e nutricao de plantas, 79.
- SILVA, S., & CORREA, F. 2009. Análisis de la contaminación del suelo: Revisión de la normativa y posibilidades de regulación económica. Revista Semestre Económico, Volumen 12, No. 23, 13- 34.
- SILVEIRA, M. L. A., ALLEONI, L. R. F., & GUILHERME, L. R. G. 2003. Biosolids and heavy metals in soils. Scientia Agricola, 60(4), 793-806.
- SOLANO MARÍN, A. M. 2005. Movilización de metales pesados en residuos y suelos industriales afectados por la hidrometalurgia del cinc. Universidad de murcia.
- SPOSITO, G., LUND, L. J., & CHANG, A. C. (1982). Trace Metal Chemistry in Aridzone Field Soils Amended with Sewage Sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in Solid Phases 1. Soil Science Society of America Journal, 46(2), 260-264.
- THEVENIN, G. 1999. Interactions between lead and different binders. Cement and Concrete Research. 1605-1610.
- UPME, Unidad de Planeación Minero Energética 2005. Análisis de la Estructura Productiva y Mercados de la roca fosfórica. Informe Final. Contrato 1571-08-2005.

- XU, Y., & TRAINA, S. 1994. Sorption of Zn²⁺ and Cd²⁺ on hydroxyapatite surfaces. Environmental Science & Technology. 28, 1472- 1480.
- YANG, J., MOSBY, D., & CASTEEL, S. 2006. Lead Immobilization Using Phosphoric Acid in a Smelter-Contaminated Urban Soil. Environ. Sci. Technol. 35: 3553-3559.
- WILCKE, W., MOSBACH, J., KOBŽA, J., & ZECH, W. 1998. Distribution of Al and heavy metals in bulk soil and aggregates at three sites contaminated by the emissions of a central Slovak Al smelter. Water, Air, and Soil Pollution, 106(3-4), 389-402.

ANEXOS

Anexo No. 1. Ficha Técnica de Arena



COMMERCIAL GRADE SANDS

PRODUCT Nos. 1961, 1962, 1963

PRODUCT DESCRIPTION

QUIKRETE® Commercial grade sands are narrowly graded clean dry silica sands. They are available in three grades, fine (No. 1961), medium (No. 1962) and coarse (No. 1963).

PRODUCT USE

QUIKRETE® Commercial grade sands are sitica sands which can be used alone or in combinations to provide a variety of gradations for any commercial application requiring high quality sitics sands.

SIZES

Available in 50 tb (22.7 Kg) and 100 tb (45.4 Kg) bags.

TECHNICAL DATA

QUIKRETE® Commercial grade sand is available in the following sizes:

Grade	Predominant Size Range	
	US sieve number (mm)	
Coarse No. 1963	#12 - #30 (1.7-0.6 mm)	
Medium No. 1962	#20 - #50 (0.8-0.3 mm)	
Fine No. 1961	#30 - #70 (0.6-0.2 mm)	

DIVISION 32

Aggregate 32 15 00



PRECAUTIONS

· NOT RECOMMENDED FOR ABRASIVE BLASTING

WARRANTY

The QUIRRETE® Companies warrant this product to be of merchantable quality when used or applied in accordance with the instructions herein. The product is not warranted as suitable for any purpose or use other than the general purpose for which it is intended. Liability under this warranty is limited to the replacement of its product (as purchased) found to be defective, or at the shipping companies' option, to refund the purchase price. In the event of a claim under this warranty, notice must be given to The QUIRRETE® Companies in writing. This limited warranty is issued and accepted in lieu of all other express warranties and expressly excludes liability for consequential damages.

The GUIKRETE® Companies One Securities Centre 3490 Piedwort Rd., NE, Suite 1300, Atlanta, GA 30305 (404) 634-9100 • Fax: (404) 642-1425

^{*} Refer to were quilitate corn for the most current technical data, MSDS, and gooks specifications

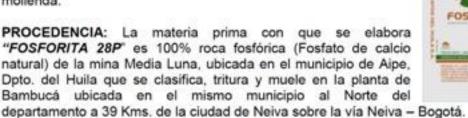


Anexo No. 2. Ficha Técnica de roca fosfórica

-	MERCADEO Y VENTAS	N.A.
	MERCADEO Y VENTAS	Vigencia: 08-02-2013
CONCATOR	FIGUR TÉCNICA SEGRECATA CONT	Versión: 03
POSFATOS DEL PUNA	FICHA TECNICA "FOSFORITA 28P"	Pág. 1 de 3

FICHA TÉCNICA DE "FOSFORITA 28P"

DESCRIPCIÓN DEL PRODUCTO: "FOSFORITA 28P" es un fertilizante para aplicación directa al suelo, elaborado con roca fosfórica molida, con contenido de fósforo total (P₂O₅) del 28% y Calcio (CaO) del 40%, plenamente garantizado mediante análisis sistemáticos en todos los procesos de producción, desde su explotación en mina hasta su procesamiento en la Planta de molienda.





CALIDAD GARANTIZADA: La Empresa de Fosfatos del Huila S.A. garantiza que la roca fosfórica que comercializa tiene la siguiente concentración:

ELEMENTO	ANÁLISIS QUÍMICO
Fósforo total (%P₂O₅)	28,00
Calcio (%CaO)	38,00
Sílice (%SiO ₂)	14,00
Flúor (%F)	3,00
Carbono total (%C)	1,00
Aluminio (%Al ₂ O ₃)	0,50
Hierro (%Fe ₂ O ₃)	0,40
Magnesio (%MgO)	0,10
Azufre (%SO ₄)	0,30
Sodio (%Na₂O)	0,10
Potasio (%K ₂ O)	0,10
% Solubilidad en Citrato de Amonio Neutro al 2%	3,30

CONTENIDO QUÍMICO: La roca fosfórica "FOSFORITA 28P" además de fósforo (P₂O₅) y Calcio (CaO), contiene Silice (SiO₂), Flúor (F) y otros elementos a nivel de trazas.

REGISTRO DE VENTA ICA: 6071

· Ca	MERCADEO Y VENTAR	N.A.
	MERCADEO Y VENTAS	Vigencia: 08-02-2013
CONTRACTOR.	FIGUR TÉCULOS UFOCEONITS DANS	Versión: 03
DOLHULA	FICHA TÉCNICA "FOSFORITA 28P"	Pág. 2 de 3

SOLUBILIDAD: La Solubilidad de la roca fosfórica de Media Luna en Citrato de Amonio Neutro (NAC) es del 3.1%, lo que la clasifica como la MAS REACTIVAS DE LAS ROCAS FOSFORICAS CONOCIDAS A NIVEL MUNDIAL¹.

CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA: El fósforo está presente principalmente en forma de Hidroxilapatita Ca₅(PO₄)₃(OH) y compuestos de sílice amorfa².

PRESENTACIÓN: Molida, color beige.

GRANULOMETRÍA: 100% pasa la malla #20 y el 40% la malla #100.

HUMEDAD: Máximo el 5% en peso.

EMPAQUE: Saco de polipropileno laminado de 50 Kilos. Por requerimiento del cliente se puede despachar en sacos de 1000 kilos (bigbag).

CARACTERIZACIÓN FÍSICA: La roca fosfórica molida presenta las siguientes características físicas:

DENSIDAD APARENTE AIREADA (g/cm3)	DENSIDAD APARENTE EMPACADA (g/cm3)	DENSIDAD REAL	ÁNGULO DE REPOSO	ÁNGULO DE FRICCIÓN
1.21	1.26	2.87	40.35°	30°

MUESTREO Y TRAZABILIDAD: La Empresa cuenta con laboratorio de control de calidad propio y realiza análisis selectivos con laboratorios externos con el fin de garantizar que sus productos cumplen con los requerimientos del cliente. Para asegurar la calidad, Fosfatos del Huila realiza muestreos a la roca fosfórica desde mina antes y después de su explotación y al producto en proceso, desde su clasificación inicial hasta el producto final.

Se garantiza el permanente seguimiento a los productos en proceso, mediante un estricto cumplimiento de los procedimientos de trazabilidad implementados en un Sistema de Gestión Integrado, estando la organización certificada en Calidad ISO 9001:2008, Ambiental ISO 14001:2004 y Seguridad y Salud Ocupacional OHSAS 18001:2007, igualmente garantiza el peso de los sacos mediante el uso de básculas electrónicas calibradas y certificadas por Empresas especializadas en metrología y la capacitación de sus trabajadores.

INTERNATIONAL FERTILIZER DEVELOPMENT CENTER (IFDC). Characterization of Phosphate Rock from the media Luna Deposit, Huila, Colombia. Marzo, 1985. Alabama, USA.

² Laboratorio de Petrografia de la Facultad de Ingeniería de la UPTC – Sogamoso y Laboratorio de Difracción de Rayos X, Escuela de Química, UIS.

·	MERCADEO Y VENTAS	N.A.
	MERCADEO Y VENTAS	Vigencia: 08-02-2013
FOSFATOS DO HULA	FICHA TÉCNICA "FOSFORITA 28P"	Versión: 03
		Pág. 3 de 3

INSUMO PARA LA AGRICULTURA ORGÁNICA: La Certificadora Colombian Biotrópico autoriza la "FOSFORITA 28P" como insumo conforme para ser usado en la agricultura orgánica.

PEDIDOS:

EMPRESA DE FOSFATOS DEL HUILA S.A.

Calle 25 No. 4-26 Piso-5. Edif. Telecom Ceibas

Teléfono: +57 (8) 8743131 ext. 112

Fax: +57 (8) 8747353

Ventas: 3202979852 - 3203460063
jefezonasur@fosfatosdelhuila.com
jefezonanorte@fosfatosdelhuila.com
jefezonavalle@fosfatosdelhuila.com
jefezonallanos@fosfatosdelhuila.com
ventasymercadeo@fosfatosdelhuila.com
www.fosfatosdelhuila.com
Neiva - Huila - Colombia

