ESPECIACIÓN DE CROMO EN LA SOLUCIÓN DEL SUELO DE TRES SUELOS ENMENDADOS CON BIOSÓLIDOS BAJO DIFERENTES CONDICIONES OXIDOREDUCTORAS

ADRIANA PAOLA SOTELO MUÑOZ

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA SEDE MEDELLÍN

FACULTAD DE CIENCIAS

ÁREA CURRICULAR CIENCIAS NATURALES

MAESTRÍA GEOMORFOLOGIA Y SUELOS

MEDELLÍN 2012

ESPECIACIÓN DE CROMO EN LA SOLUCIÓN DEL SUELO DE TRES SUELOS ENMENDADOS CON BIOSÓLIDOS BAJO DIFERENTES CONDICIONES OXIDOREDUCTORAS

ADRIANA PAOLA SOTELO MUÑOZ

Química

TESIS DE GRADO PRESENTADA PARA OPTAR AL TÍTULO DE

MAGÍSTER EN CIENCIAS-GEOMORFOLOGÍA Y SUELOS

DIRECTOR

PhD. RAUL DARIO ZAPATA HERNADEZ Profesor Asociado

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA SEDE MEDELLÍN

FACULTAD DE CIENCIAS

ÁREA CURRICULAR CIENCIAS NATURALES

MAESTRÍA GEOMORFOLOGIA Y SUELOS

MEDELLÍN 2012

TABLA DE CONTENIDO

1 INTRODUCCIÓN 1

2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y MARCO TEÓRICO 3

2.1 REVISION BIBLIOGRAFICA 3

2.2 Marco teórico 8

2.2.1 Química del cromo 8

2.2.2 Especiación del cromo 9

2.2.3 Distribución de Cromo en el ambiente 10

2.2.4 Procesos que controlan la solubilidad y transformación de cromo en el suelo. 13

2.2.5 Implicaciones en la química del cromo en el suelo por la aplicación de biosólidos 14

3 OBJETIVOS 15

3.1 Objetivo General 15

3.2 Objetivos Específicos 15

4 MATERIALES Y MÉTODOS 16

4.1 Diseño experimental y tratamientos 16

4.2 Suelo 16

4.3 Biosólido 17

4.4 Incubación de Suelo con Biosólido 17

4.5 Preparación de las muestras Suelo 17

4.6 Desarrollo del ensayo de incubación 18

4.7 Extracción solución del suelo 19

4.8 Caracterización química de la solución del suelo 19

4.9 Especiación de Cromo 20

5 RESULTADOS 21

5.1 Características de los suelos utilizados para el desarrollo de la investigación. 21

5.2 Efecto de la aplicación de los tratamientos de oxido-reducción y tiempo de incubación sobre la composición iónica de la solución del suelo con y sin aplicación de biosólidos en los tres suelos estudiados. 22

5.2.1 Confirmación de las condiciones redox de los suelos 23

5.2.2 Efecto de los tratamientos sobre los iones en solución del suelo Andisol ... 23

5.2.3 Efecto de los tratamientos sobre los iones en solución del suelo Inceptisol 32
5.2.4 Efecto sobre los iones en solución del suelo Oxisol 42
6 DISCUSIÓN GLOBAL 53
7 CONCLUSIONES 55
8 BIBLIOGRAFÍA 56
Anexos 62

LISTADO DE CUADROS

Cuadro 1. Especies químicas representativas de la solución del suelo (Sposito, 1989). 6

Cuadro 2 Modelos de especiación más utilizados en investigación geoquímica (Sparks, 2000). 7

Cuadro 3. Resultado de algunos análisis químicos del biosólido. 17

Cuadro 4. Densidades aparentes obtenidas en cada suelo y nivel de porosidad total respectivas. 18

Cuadro 5. Métodos utilizados para determinar iones en solución del suelo. 19

Cuadro 6. Resultados de algunos análisis químicos de los suelos Andisol, Inceptisol y Oxisol. 22

Cuadro 7. Composición química promedio de la solución del suelo testigo con tres tiempos de incubación y para cada una de las tres condiciones de óxido-reducción. (Los datos son valores promedios de tres repeticiones) 25

Cuadro 8. Composición química de la solución del suelo con aplicación de biosólido con tres tiempos de incubación y para cada una de las tres condiciones de oxido-reducción. (Los datos son los valores promedios de tres repeticiones) 27

Cuadro 9. Especiación química del cromo expresada en porcentaje y concentraciones del cromo tri y hexavalente en solución de suelo testigo (Los datos son valores medios) 30

Cuadro 10. Especiación química del cromo expresada en porcentaje y concentraciones del cromo tri y hexavalente en solución de suelo con aplicación de biosólido (Los datos son valores medios). 32

Cuadro 11. Composición química de la solución del suelo testigo en los tres tiempos de incubación y para cada una de las tres condiciones de Oxido-reducción. (Los datos son valores medios) 34

Cuadro 12. Composición química de la solución del suelo con aplicación de biosólido en los tres tiempos de incubación y para cada una de las tres condiciones de oxido-reducción (Los datos son valores medios). 36

Cuadro 13. Relación de Cr (III)/Cr_{total} en solución del suelo para las dos condiciones experimentales evaluadas. 39

Cuadro 14. Especiación química del cromo expresada en porcentaje y concentraciones del cromo tri y hexavalente en solución de suelo sin aplicación de biosólido. (Los datos son valores medios). 40

Cuadro 15. Especiación química del cromo expresada en porcentaje y concentraciones del cromo tri y hexavalente en solución de suelo con aplicación de biosólido. (Los datos son valores medios). 42

Cuadro 16. Composición química de la solución del suelo sin aplicación de biosólido con tres tiempos de incubación y para cada una de las porosidades. (Los datos son valores medios). 43

Cuadro 17. Composición química de la solución del suelo con aplicación de biosólido con tres tiempos de incubación y para cada una de las porosidades. (Los datos son valores medios). 46

Cuadro 18. Relación de Cr (III)/Cr_{total} en solución del suelo para las dos condiciones experimentales evaluadas. 49

Cuadro 19. Especiación química del cromo expresada en porcentaje y concentraciones del cromo tri y hexavalente en solución de suelo sin aplicación de biosólido. (Los datos son valores medios)50

Cuadro 20. Especiación química del cromo expresada en porcentaje y concentraciones del cromo tri y hexavalente en solución de suelo con aplicación de biosólido. 52

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1. Diagramas pe vs pH de los sistemas acuosos y del cromo. (Fuente: Lindsay, 1979) 5

Figura 2. Diagrama de Frost , energía necesaria para cambiar de un estado de oxidación a otro para las especies de cromo en solución ácida (Fuente: Shriver *et al* 1994). 8

Figura 3. Ion libre de cromo (III) con seis moléculas de agua 9

Figura 4. Especiación de Cr (VI) en función del pH (fuerza iónica ≈ 0.01M y [Cr (VI)]= 1.0mg L^{-1} (Fuente: programa Visual MINTEQ)..... 10

Figura 5 Ciclo oxido-reducción del cromo en suelos (Fuente: James and Bartlett 1988, James 1996). 12

Figura 6. Proceso de incubación de suelos con biosólido 17

Figura 7. Preparación de muestras de suelo para obtener los tres estados de oxido-reducción..... 18

Figura 8. Montaje del diseño experimental bajo invernadero, de izquierda a derecha, Andisol, Oxisol e Inceptisol. 18

Figura 9. Tubo centrifuga para extracción de solución del suelo..... 19

Figura 10. Diagrama de predominancia pe-pH del cromo donde se indican el pH y la presencia de Cr(III) y Cr(VI) encontrados. 23

Figura 11. Concentración de cromo trivalente y hexavalente en solución del suelo a través del tiempo de incubación tanto en el suelo testigo (A) como en el suelo con aplicación de biosólidos (B), *Columnas con letras diferentes indican que hubo diferencia significativa (Prueba F,* P≤*0.05).* 28

Figura 12. Concentración de cromo trivalente y hexavalente en solución del suelo con aplicación de biosólido (B) y suelo testigo (A), bajo diferentes condiciones de distribución de poros (diferentes condiciones de oxido-reducción), *Columnas con letras diferentes indican que hubo diferencia significativa (Prueba F,* P≤*0.05).* 29

Figura 13. Diagrama Eh-pH para las especies de cromo en solución, círculos en rojo resaltan las especies de Cr (III) y Cr (VI) que predominan en la solución del suelo testigo, especies encerradas en círculos de color negro representas las que se esperó encontrar. 30

Figura 14. Diagrama Eh-pH para las especies de cromo en solución, círculos en rojo so especies de Cr (III) y Cr (VI) que predominan en la solución del suelo con aplicación de biosólidos a los valores de pH encontrados en el suelo. 31

Figura 15**.** Concentración de cromo trivalente y hexavalente en solución del suelo a través del tiempo de incubación tanto en el suelo testigo (A) como en el suelo con aplicación de biosólidos (B), *Columnas con letras diferentes indican que hubo diferencia significativa (Prueba F,* P*≤0.05).* 37

Figura 16. Concentración de Cr (III) y Cr(VI) en solución del suelo testigo (A) y suelo con aplicación de biosólido (B), bajo diferentes condiciones de distribución de poros (diferentes condiciones de oxido-reducción), *Columnas con letras diferentes indican que hubo diferencia significativa (Prueba F,* P*≤0.05).* 38

Figura 17. Diagrama Eh-pH para las especies de cromo en solución, los círculos resaltan las especies de Cr (VI) y Cr (III) encontradas en la solución del suelo testigo, la especie encerrada en el círculo de color rojo representa la especie de Cr (VI) encontrada en solución que teóricamente no se esperó encontrar, a los valores de pH del suelo. 40

Figura 18. Diagrama Eh-pH para las especies de cromo en solución, círculos en rojo son las especies de Cr (III) y Cr (VI) que predominan en la solución del suelo con aplicación de biosólidos y que coinciden con el diagrama a los valores de pH encontrados en el suelo. 41

Figura 19**.** Concentración de cromo trivalente y hexavalente en solución del suelo a través del tiempo de incubación en el suelo testigo (A) y suelo con aplicación de biosólido (B). *Columnas con letras diferentes indican que hubo diferencia significativa (Prueba F,* P*≤0.05).* 47

Figura 20. Concentración de cromo trivalente y hexavalente en solución del suelo a través del tiempo de incubación con y sin aplicación de biosólido, *Columnas con letras diferentes indican que hubo diferencia significativa (Prueba F,* P*≤0.05)* 48

Figura 21. Diagrama Eh-pH para las especies de cromo en solución, los círculos resaltan las especies de Cr (VI) y Cr (III) encontradas en la solución del suelo testigo, la especie encerrada en el círculo de color rojo representa la especie de Cr (VI) encontrada en solución que teóricamente no se esperó encontrar, a los valores de pH del suelo. 50

Figura 22. Diagrama Eh-pH para las especies de cromo en solución, círculos en rojo son las especies de Cr (III) y Cr (VI) que predominan en la solución del suelo con aplicación de biosólidos y que coinciden con el diagrama a los valores de pH encontrados en el suelo 51

Dedico este trabajo a mi Mamá
por su amor, apoyo, comprensión,
por enseñarme a ser la persona que soy
y por ser a quien admiro por su fortaleza para enfrentar
todas las dificultades a las que se ha enfrentado en su vida
saliendo siempre triunfante

AGRADECIMIENTOS

Le agradezco inmensamente a Dios, por ser mí guía y darme la fuerza y el coraje necesarios para seguir caminando a pesar de las dificultades

A mi mami y a mis hermanos les agradezco por todo su amor, su apoyo y por la motivación constante para poder llegar hasta este logro, que definitivamente no hubiese podido ser realidad sin ustedes. Madre, serás siempre mi inspiración para alcanzar mis metas, por enseñarme que todo se aprende y que todo esfuerzo es al final recompensado. Tu esfuerzo, se convirtió en tu triunfo y el mío, TE AMO.

A Alejandro Pino le agradezco por todo su amor, paciencia y el inmenso apoyo en los momentos que sentí desfallecer, TE ADORO.

Para mis compañeros de maestría tengo solo palabras de agradecimiento por todo el tiempo compartido a lo largo de estos semestres, tiempo en el que me dieron todo su cariño y amistad incondicional, Paula Gómez, Inés Osorio, Claudia Berrio y Juan Pablo Vélez.

A mis amigos Nadya Gómez, Adriana Osorio, Juan Pablo Trujillo, Claudia Jiménez, Luis Carlos Lozada, Milena Franco, Andersson Hoyos, por brindarme su amistad y colaboración en todo momento

Agradezco a la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín especialmente al Laboratorio de Suelos quienes me permitieron desarrollar los análisis en sus instalaciones

ESPECIACIÓN DE CROMO EN LA SOLUCIÓN DEL SUELO DE TRES SUELOS ENMENDADOS CON BIOSÓLIDOS BAJO DIFERENTES CONDICIONES OXIDO-REDUCTORAS

RESUMEN

Dada la importancia de conocer la especiación de cromo en suelos con aplicación de biosólidos la cual permite establecer el riesgo ambiental y sanitario que genera la aplicación al suelo de biosólidos con altos contenidos de cromo, se estableció un experimento para evaluar el efecto de los cambios en el potencial de óxido-reducción y tiempo de incubación de los biosólidos en el suelo sobre la especiación de cromo en la solución del suelo en tres suelos de importancia agrícola en Colombia (Andisol, Inceptisol Oxisol). Para el desarrollo de esta investigación se colocó 750g de suelo en tubos de pvc a diferentes niveles de porosidad que representaron las condiciones de óxido-reducción: óxico, suboxico y anoxico. Se utilizó un diseño completamente al azar, los tratamientos tuvieron un arreglo factorial 2x3 y tres repeticiones en medidas repetidas en el tiempo, así: 3 niveles de porosidad de aire del suelo, dos dosis (0 y 7-5 ton ha-1) y mediciones en el tiempo de la composición iónica de la solución del suelo cada quince días. La especiación de cromo se realizó mediante el programa de modelización geoquímica Visual Mentiq 3.0.

Los resultados indicaron un efecto más evidente de las tres condiciones de óxido-reducción sobre el cromo en la solución del suelo con incorporación de biosólidos. Se observó que el cromo sufrió tanto procesos de oxidación como de reducción en los tres suelos evaluados. Mediante Visual Mentiq 3.0 se determinó que las especies de Cr (VI) predominantes en solución del suelo son especies muy móviles de tal manera que representan un gran riesgo ambiental y sanitario para la población colombiana si no se generan normas que limiten el contenido de cromo en los biosólidos y que exijan análisis que cuantifiquen el grado de oxidación o reducción que puede ocurrir del cromo en el suelo por cambios físicos del suelo.

Palabras claves: Especiación de cromo, Solución de suelo, Programa Visual Minteq 3.0, potencial de óxido reducción, biosólidos.

CHROMIUM SPECIATION IN SOIL SOLUTION OF THREE BIOSOLIDS-AMENDED SOILS UNDER DIFFERENT OXIDE-REDUCING CONDITIONS.

ABSTRACT

Given the importance of knowing the speciation of chromium in soils with biosolids application which allows to set the environmental and health risks generated by the land application of biosolids with high contents of chromium, it was established an experiment to evaluate the effect of changes in the oxide reduction potential and incubation time of biosolids in the soil on the speciation of chromium in the soil solution in three soils of agricultural importance in Colombia (Andisol, Inceptisol Oxisol). For the development of this research it was placed 750 g of soil in PVC tubes to different levels of porosity that represented the oxide reduction conditions: oxic, suboxic and anoxic. It used a completely randomized design, treatments had a 2x3 factorial arrangement and three repetitions in repeated measurements over time, like this: 3 levels of air porosity of the soil, two doses (0, 7-5 t ha-1) and measurements over time of the ionic composition of the soil solution every fifteen days. Speciation of chromium was performed using geochemical modeling Visual Mentiq 3.0 program. The results indicated a more clear effect of three conditions of oxide reduction on the chromium in the soil solution with incorporation of biosolids. It was noted that the chrome suffered both processes of oxidation and reduction in the three soils evaluated. Using Visual Mentiq 3.0 it was determined that the species of Cr (VI) predominant in soil solution are highly mobile species in such a way that they represent a great environmental and health risk to the Colombian population if If there are no rules that limit the content of chromium in the biosolids and which require analysis to quantify the degree of oxidation or reduction that can occur from chromium in soil by physical changes of the soil.

Key words: *Chromium Speciation, Soil solution, Visual Minteq 3.0 Program, Oxide Reduction Potential, Biosolids.*

1INTRODUCCIÓN

La agencia de protección ambiental (EPA) y la legislación de la Unión Europea sobre contaminación de suelos por biosólidos, consideran que éste tipo de residuos pueden tener propiedades agronómicas útiles, lo que conlleva a su valorización en la agricultura, siempre que se utilicen correctamente y sin afectar la calidad de los suelos; consideran igualmente, que ciertos metales pesados pueden ser tóxicos para el ser el humano por su presencia en las cosechas o su movilización hasta los cuerpos de agua y por lo tanto fijan valores limites imperativos para dichos elementos.

La legislación de la Unión Europea sobre contaminación de suelos por biosólidos ha desarrollado una de las reglamentaciones más completas en cuanto a la protección de la salud humana, puesto que son normas que tienen en cuenta el riesgo de contaminación por cromo. Esta legislación establece que antes del reciclado de biosólidos con contenidos de cromo, el suelo debe ser muestreado para comprobar si es posible que el cromo (III) se oxide a cromo (VI) (test de Bartlett & James) y prohíbe reciclar biosólidos que contengan cromo en suelos que siguiendo este ensayo produzcan más de 1µM de cromo (VI).

La concentración total del cromo se encuentra repartida en diferentes especies químicas y su toxicidad puede cambiar de una especie a otra. Por lo tanto la medición del contenido total es un criterio insuficiente para evaluar el verdadero riesgo, debido a que la toxicidad del cromo y su biodisponibilidad para las plantas depende de la especie química en la que se encuentre en el suelo, Scancar *et al*. (2000).

La predominancia de una u otra especie del cromo en la solución del suelo; dependen fundamentalmente del pH del medio, de la presencia de condiciones aerobias o anaerobias (potencial redox) y de la temperatura del suelo.

El control de la especiación del cromo en los suelos, es si se quiere, un tema de poca investigación en Colombia, aun cuando se conoce que una “Norma de calidad ambiental” debe establecer límites permisibles de contaminantes, de manera tal, que garantice la protección de a) la salud de la población (Norma Primaria), y b) los recursos naturales y el patrimonio ambiental (Norma Secundaria). Aunque en Colombia se ha reglamentado en disposición final de los residuos sólidos y sobre los parámetros físico-químicos y microbiológicos de este tipo de materiales para ser utilizados como acondicionador del suelo, La norma actual relacionada con en el control de los residuos sólidos (NTC 5167), no consideran límites de toxicidad para las especies de cromo (III) y (VI).

Someter los suelos a diferentes potenciales de óxido- reducción provee una herramienta que permite estudiar el cambio de un estado de oxidación a otro del cromo en suelos contaminados con este elemento, puesto que, el potencial redox es una propiedad fundamental que determina el estado de oxidación, tri o hexavalente y con ello su disponibilidad en la solución del suelo.

Estas herramientas, conjuntamente con modelos de especiación química, permiten determinar los estados de oxidación del cromo y son muy útiles porque finalmente con

ellas se puede establecer el riesgo ambiental y sanitario generado por suelos contaminados con este metal.

La importancia de conocer la especiación química del cromo en suelos colombianos enmendados con biosólidos, radica en que, permiten establecer el riesgo que puede generar su aplicación sin un adecuado control debido a los riesgos ambientales generados por las especies de Cr (VI). Aunque existen estudios de la especiación de cromo en suelos enmendados con biosólidos Bartlett y James (1979), estas investigaciones se han desarrollado en contextos geográficos diferentes a las condiciones tropicales de Colombia.

Los únicos referentes investigativos sobre el riesgo ambiental y agronómico que representa la aplicación de biosólidos a suelos colombianos se centran puntualmente en conocer el contenido total de metales pesados tanto en los suelos como en las aguas subterráneas y los cultivos presentes en dichos suelos, Sotelo (2009), no obstante aunque el objetivo de estas investigaciones es conocer el riesgo ambiental, ellos se basan en saber sí el efecto de la aplicación sobrepasa o no los límites de contaminación dados en concentraciones totales del elemento establecidos por las normas colombianas y no en conocer las especies de los elementos que resultan de los diferentes procesos que ocurren en el suelo de tal manera que generen un conocimiento adecuado sobre los riesgos que pueden generar las aplicaciones inadecuadas de biosólido al suelo.

La importancia de conocer la especiación del cromo en los suelos surge de las diferentes especies que existen de este elemento. La forma trivalente es una especie de baja toxicidad, mientras que, las especies de cromo hexavalente son móviles en el suelo, altamente toxicas por su carácter mutagénico y representan un riesgo de salud pública si llegan a los cuerpos de agua por procesos de lixiviación en el suelo, Lee *et al* (1989).

Con lo anteriormente planteado y con la finalidad de generar conocimientos con bases científicas que permitan divulgar a las estamentos reglamentarios en normativas ambientales del proceso de especiación de cromo en suelos enmendados con biosólidos se generó esta investigación que tuvo como objetivo encontrar la especiación del cromo en tres suelos de importancia agrícola en Colombia enmendados con biosólidos y conocer el efecto que tienen las condiciones oxido-reductoras del suelo sobre la especiación del ya nombrado elemento. Para ello se constituyó un modelo experimental en laboratorio en el que se generó diferentes condiciones de potencial oxido-reductivo y sobre las cuales se desarrollaron análisis que permitieron obtener un mejor conocimiento de la dinámica del cromo en este tipo de suelos acondicionados con biosólidos.

2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y MARCO TEÓRICO

2.1 REVISION BIBLIOGRAFICA

Los biosólidos son materiales orgánicos producidos durante el tratamiento de aguas residuales, con suficiente concentración de nutrientes, bajo contenido de microorganismos patógenos y presencia permisible de metales pesados que se pueden utilizar como fertilizantes, acondicionadores o mejoradores del suelo de acuerdo a la composición fisicoquímica del biosólido y la vocación de uso del suelo, EPA (2002)

Los biosólidos son depositados en suelos de zonas rurales ubicados en la periferia y principalmente es suelos de importancia agrícola. Algunos suelos en Colombia destinados a la agricultura pertenecen a los órdenes Inceptisol, Oxisol; los cuales representan una gran cobertura del país; y los Andisol, que a pesar de que sólo participan en un 4.5 % de la cobertura de suelos, son un grupo muy importante, puesto que, en ellos es donde se ha asentado la mayor parte de la población nacional y donde se desarrollan la mayor parte de las actividades socioeconómicas del mismo. IGAC (2003).

Los biosólidos producidos en algunas ciudades de Colombia como Medellín, Bogotá y Cali están siendo utilizados en la agricultura por el gran potencial agronómico que han demostrado, Rechcigl (1995). El potencial demostrado por estos materiales ha llevado a que se piense en ellos, como una alternativa de enmiendas orgánicas para el suelo, y que a futuro, sean enmiendas de uso intensivo en la agricultura, sin embargo, está práctica puede representar para el suelo un riesgo de contaminación por el contenido de elementos potencialmente tóxicos presentes en ellos, los cuales pueden ser movilizados hacia la solución del suelo, ser absorbidos por las plantas o ser lixiviados hacia los cuerpos de agua, afectando los suministros de agua potable para los seres humanos, Álvarez *et al*. (2002), es aquí donde esta investigación es necesaria para reglamentar su uso en Colombia.

El cromo ha sido ampliamente utilizado en una variedad de aplicaciones industriales, que incluyen la conservación de la madera, el refinado de petróleo y el curtido de cueros, Barnhart (1997). Sus características químicas y el grado de toxicidad dependen de su estado de oxidación, que es dominado por las formas trivalente o hexavalente. Bartlett and Vesilind (1998); Katz and Salem (1994), las especies de cromo (III) son consideradas como un bioelemento, mientras que las de cromo (VI) como mutagénico y altamente tóxico. Numerosos estudios han abordado esta cuestión, existiendo unanimidad entre la comunidad científica respecto al carácter tóxico del cromo (VI) para los seres vivos, ya que provocan un efecto de bio-acumulación al no tener una función biológica definida, Katz y Salem (1994)

En el suelo las reacciones redox afectan principalmente al O, N, Fe, Mn, S y C y, en el caso de los suelos contaminados, pueden verse afectados otros elementos, tales como el selenio y el cromo entre otros. El agente reductor más importante del suelo es la materia orgánica, en suelos bien aireados el oxígeno actúa como el aceptor de electrones más fuerte, seguido de metales como el hierro y el cromo. El potencial redox del suelo afecta el tipo de especies de metales en la solución del suelo alterando su solubilidad, Patrick y Jugsujinda (1992), Kabata-Pendias (2000).

Es por lo anterior, que se considera, que los fenómenos de óxido-reducción que ocurren en el suelo pueden oxidar el Cr (III) a Cr (VI), así como también, reducir el Cr (VI) a Cr (III). El grado y tipo de reacción dependerá de muchos factores, incluyendo pH, potencial redox y del contenido tanto de materia orgánica como de compuestos del hierro y sulfuros presentes en el suelo Saleh *et al* (1989); Rai *et al* (1989); Richard y Bourg (1991); Weng *et al* (1994); Wittbrodt y Palmer (1995); Lee *et al* (1999); Wang y Vipulanandan (2001); Schlautman y Han (2001).

El uso potencial del cromo en esta industria así como en otras industrias de nuestro país genera un riesgo ambiental si sus aguas de desecho no son tratadas correctamente. En Colombia operan aproximadamente 100 curtimbres con una producción anual y capacidad de procesamiento de 9 millones de pieles y cueros que producen siete millones de toneladas de aguas residuales con lo que se estiman 93.000 toneladas métricas de biosólido.

Investigaciones de la aplicación de biosólidos en los suelos concluyen que el cromo contenido en estos residuos no es lixiviado a los cuerpos de agua, lo que significa que está siendo retenido por los suelos, Zapata *et al* (2009). Los diferentes procesos químicos y microbiológicos del suelo pueden representar un ambiente adecuado para la oxidación del cromo aumentando su movilidad y generando concentraciones en los suelos y aguas subterráneas en niveles de preocupación para la salud humana.

Contaminaciones del suelo por cromo han sido objeto de investigación por parte de una serie de autores, Anderson *et al* (1996); Bhattacharya *et al* (2002); Jang *et al* (2002), la mayoría de estos estudios sólo determinan concentraciones de cromo total, y dan una evaluación de las especies probables de cromo a partir de mediciones tales como el pH y potenciales de óxido- reducción. James y Bartlett en 1979 observaron que el Cr (III) se oxida fácilmente a Cr (VI), bajo ciertas condiciones del suelo, sí el óxido de manganeso está presente. Balasoiu *et al* (2001) incubaron una serie de suelos con arseniato de cobre cromado y encontró que inmediatamente después de la incubación, que más del 50% del cromo se mantuvo en forma hexavalente, la presencia de Cr (VI) no se midió directamente, pero se dedujo de resultados de extracción secuencial.

Las situaciones anteriormente mencionadas han generado que contaminación con cromo y su especiación ocupe un lugar importante para considerar dentro de la reglamentación ambiental, debido a, las consecuencias sobre la salud humana que de ella se deriva.

Autoridades ambientales internacionales han estudiado la especiación química del cromo como parte del desarrollo de sus normas sobre la aplicación de biosólidos en el suelo. Los estudios de especiación en suelos corresponden a conocer las diferentes formas del cromo que pueden existir en la solución del suelo como resultado de las diferentes propiedades fisicoquímicas del suelo, y por tratarse de un medio activo desde el punto de vista químico y biológico, también dependerá de la energía potencial del agua en el suelo.

Todos los procesos de formación de suelo están ligados a la presencia de H_20 y se llevan a cabo por lo tanto dentro del campo de su estabilidad, el cual está limitado por la disolución del agua en H_2 (bajo condiciones fuertemente reductoras) y en O_2 (bajo condiciones fuertemente oxidantes) ver figura1 (izquierda). Schlichtling en 1965 encontró que es posible hacer una representación de las relaciones de estabilidad de iones y

compuestos que se presentan en diferentes fases o escalas de oxidación del suelo, haciendo diagramas de potencial (Eh).

El diagrama pe-pH para el cromo está dentro del campo de estabilidad de un sistema acuoso y depende del potencial redox, del pH y de la composición del suelo. Estos cambios principalmente son transformaciones de los óxidos e hidróxidos de cromo en el suelo como se puede observar en la figura 1 (derecha) Lindsay (1979).

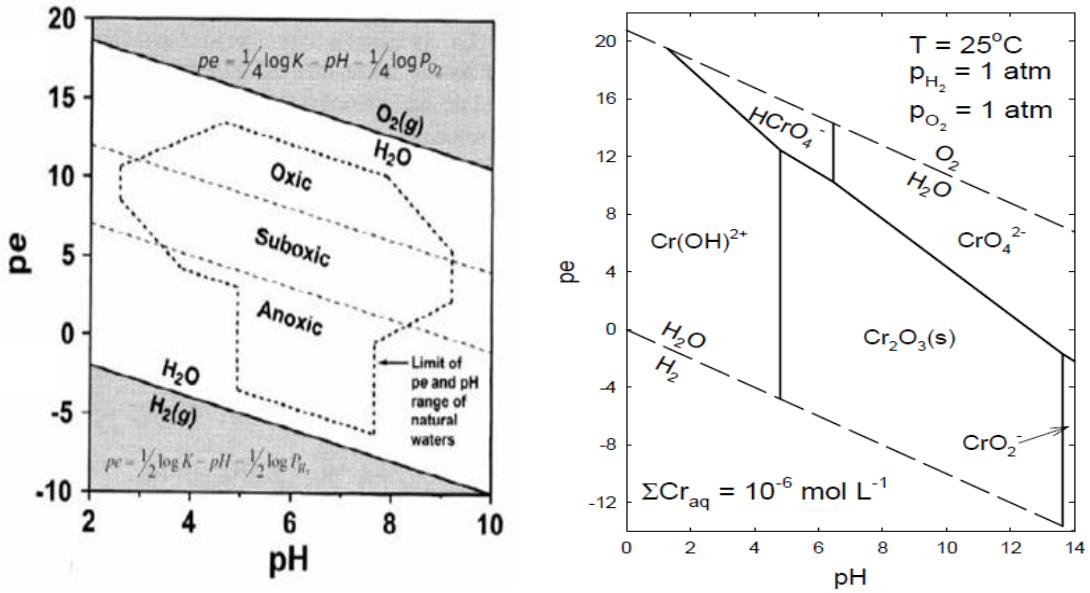

Figura 1. Diagramas pe vs pH de los sistemas acuosos y del cromo. (Fuente: Lindsay, 1979)

Todos los estudios de especiación de iones en los suelos se han desarrollado asociados al hecho de que los suelos en equilibrio parcial con el oxígeno atmosférico contienen manganeso oxidado y especies reductoras. La oxidación de Cr (III) a Cr (VI) puede darse por diferentes agentes en el suelo, especialmente por el manganeso, mientras que las reacciones de reducción de Cr (VI) a Cr (III) principalmente por los compuestos de carbono. Estás reacciones son termodinámicamente espontaneas y tanto, la oxidación como la reducción pueden llevarse a cabo en un mismo suelo, Bartlett y James (1979).

Diferentes estudios han reportado la posibilidad de que tanto el Cr (III) se oxide a Cr (VI) como de que el Cr (VI) se reduzca a formas de Cr (III). Bartlett y James en 1979 fueron quienes reportaron inicialmente la posibilidad de la oxidación del cromo en el suelo, estos resultados fueron verificados por Amacher y Baker (1982) quienes estudiaron acerca de las cinéticas de la oxidación y de reducción del cromo en el suelo. Finalmente cabe resaltar los estos estudios realizados por Richmond J. Bartlett en 1991 quienes encontraron que la oxidación de Cr (III) se facilita por los óxidos de manganeso presentes en el suelo.

Los estudios de especiación química determinan la distribución de especies químicas disueltas y permite comprender como reaccionan con los diferentes tipos de minerales, gases, iones presentes en el medio. Esto significa que permite conocer no solo las especies con diferentes estados de oxidación, si no también, los pares iónicos o coordinados a los diferentes constituyentes de la solución del suelo. Es por esto que para

el estudio de especiación química se hace necesario conocer la solución del suelo y sus constituyentes representan un papel importante dentro del análisis de especiación.

Wolt (1994) describe a la solución del suelo como el sitio donde se dan todos los equilibrios entre las fases del suelo. Químicamente es una solución diluida de electrolitos y compuestos orgánicos hidrosolubles y en equilibrio con algunos componentes sólidos y gaseosos. Las interacciones entre iones o moléculas que ocurren en la solución del suelo conducen a la formación de iones complejos y pares iónicos. Una reacción general en la formación de un par iónico es la siguiente:

$$aM^{+m}_{(ac)} + bL^{-n}_{(ac)} \longrightarrow M_aL_b{}^{q}_{(ac)}$$

Donde M^{+m} es un catión metálico libre con carga +m, L^{-n} es un ligando libre, ion o molécula con carga –n, y $M_aL_b{}^q$ (q = am – bn) es el complejo o par iónico que se forma. Existen tres tipos de complejos solubles. Un complejo de solvatación que es un ion metálico más su primera esfera de solvatación, llamado ion libre ($Al(H_2O)_6{}^{+3}$). Un ion complejo que es una especie soluble en la cual el ion metálico y el ligando, además de las moléculas de agua, están unidos directamente, llamado complejo de esfera interna. Y finalmente un par iónico que es una especie soluble en el cual el ion metálico y el ligando están unidos fuera de la esfera de hidratación y el ligando no desplaza ninguna molécula de agua de la esfera de hidratación. Este tipo de complejo se denomina complejo de esfera externa.

En el cuadro 1 se listan los principales complejos que se pueden encontrar en una solución de un suelo bien aireado, se observa que tanto en el suelo alcalino como ácido coexisten las dos formas de Cr, Cr (III) y Cr (VI), formando diferentes pares iónicos.

Cuadro 1. Especies químicas representativas de la solución del suelo (Sposito, 1989).

Cationes	**Especies principales**	
	Suelos ácidos	**Suelos alcalinos**
Ni^{+}	N^{+}	Na^{+}, $NaHCO_3{}^{o}$
Mg^{+2}	Mg^{+2}, $MgSO_4{}^{o}$, org	Mg^{+2}, $MgSO_4{}^{o}$, $MgCO_3{}^{o}$
Al^{+3}	org, AlF^{+2}, $AlOH^{+2}$	$Al(OH)_4{}^{-}$, org
K^{+}	K^{+}	K_{+}, $KSO_4{}^{-}$
Ca^{+2}	Ca^{+2}, $CaSO_4{}^{o}$, org	Ca^{+2}, $CaSO_4{}^{o}$, $CaHCO_3{}^{-}$
Cr^{+3}	$CrOH^{+2}$	$Cr(OH)_4{}^{-}$
Cr^{+6}	$CrO_4{}^{-2}$	$CrO_4{}^{-2}$
Mn^{+2}	Mn^{+2}, $MnSO_4{}^{o}$, org	Mn^{+2}, $MnSO_4{}^{o}$, $MnCO_3{}^{o}$, $MnHCO_3{}^{+}$,$MnB(OH)_4{}^{+}$
Fe^{+2}	Fe^{+2}, $FeSO_4{}^{o}$, FeH_2PO^{+}	$FeCO_3{}^{o}$, Fe^{+2}, $FeHCO_3{}^{+}$, $FeSO_4{}^{o}$
Fe^{+3}	$FeOH^{+2}$, $Fe(OH)_3{}^{o}$, org	$Fe(OH)_3{}^{o}$, org
Ni^{+2}	Ni^{+2}, $NiSO_3{}^{o}$, $NiHCO_3{}^{-}$, org	$NiCO_3{}^{o}$,$NiHCO_3{}^{-}$, Ni^{+2}, $NiB(OH)_4{}^{+}$
Cu^{+2}	org, Cu+2	CuCO3º, org, CuB(OH)3+, Cu{B(OH)4}4-
Zn^{+2}	Zn^{+2}, $ZnSO_4{}^{o}$, org	$ZnHCO_3{}^{+}$, $ZnCO_3{}^{o}$, org, Zn^{+2}, $ZnSO_4{}^{o}$, $ZnB(OH)_4{}^{+}$
Cd^{+2}	Cd^{+2}, $CdSO_4{}^{o}$, $CdCl^{+}$	Cd^{+2}, $CdCl^{+}$, $CdSO_4{}^{o}$, $CdHCO_3{}^{-}$, $CrO_4{}^{-2}$
Pb^{+2}	Pb^{+2}, org, $PbSO_4{}^{o}$, $PbHCO_3{}^{-}$	$PbCO_3{}^{o}$, $PbHCO_3{}^{+}$, org, $Pb(CO_3)_2{}^{-2}$, $PbOH^{-}$

Por lo anterior, se concluye que para realizar un análisis de especiación química se hace necesario determinar la actividad de todos los iones presentes en la solución del suelo, con el fin de determinar las sustancias que controlan la solubilidad de dicha especie en el suelo y con ello su comportamiento.

Los métodos de análisis empleados en el laboratorio solo determinan la concentración total del ion en la solución, por lo que es necesario calcular su actividad, de ion libre, en la solución por procedimientos termodinámicos. Esto es posible a través de la aplicación de asociación iónica o de modelos de especiación, Stumm y Morgan (1996); Sposito y Mattigod (1980); Wolf, (1994). El uso de programas de especiación es de gran ayuda. Los más utilizados se presentan en el cuadro 2.

Cuadro 2 Modelos de especiación más utilizados en investigación geoquímica (Sparks, 2000).

Modelos de especiación	**Fuente bibliográfica**
REDEQL	Morel and Morgan, 1972
REDEQL2	McDuff *et al.,* 1973
MINEQL	Westall *et al.,* 1976
GEOCHEM	Sposito and Mattigod, 1980
GEOCHEM-PC	Parker *et al.,* 1995
REDEQL.EPA	Ingle *et al.,* 1978
MICROQL	Westall, 1979
REDEQL.UMD.	Harris *et al.,* 1981
MINTEQ	Felmy *et al.,* 1984
SOILCHEM	Sposito and Coves, 1988
WATCHEM	Barnes and Clarke, 1969
SOLMNEQ	Kharaka and Barnes, 1973
WATEQ	Truesdall and Jones, 1974
WATEQ2	Ball *et al.,* 1979
WATEQ3	Ball *et al.,* 1981

El campo de la modelización para procesos de especiación ha crecido rápidamente desde el primer intento para poder predecir por medio de cálculos manuales las concentraciones de especies disueltas en el agua de mar, Garrels &Thompson (1962). Los retos de hoy en día están direccionados hacia el uso de programas computacionales para hacer el seguimiento a miles de reacciones y así poder predecir por ejemplo, la solubilidad y/o la movilidad de muchos iones tales como el cromo presentes en un depósito de desechos radiactivos o en un dique de residuos mineros, Bethke (2000).

Muchas investigaciones que emplean la modelización química han sido difundidas en revistas científicas de publicación internacional. Algunos autores describen modelos de comportamiento relacionados con el transporte, movilización y la solubilización de especies contaminantes en sistemas acuosos simples y complejos, entre ellos las modelizaciones de especies químicas arsenicales inorgánicas y orgánicas en ambientes naturales, así como, en otros ambientes afectados por actividades humanas, Salmon y Ursula (2003); Appelo *et al* (2002); Langmuir *et al* (2006).

2.2 MARCO TEÓRICO

2.2.1 Química del cromo

El cromo puede existir en varias formas químicas, tiene números de oxidación III y VI y como cromo metálico el cual se encuentran principalmente en aleaciones, como el acero inoxidable y objetos cromados.

El Cr (III) en el suelo esta como hidróxidos de cromo o complejado, e incluso adsorbido en la materia orgánica. Este es también un elemento esencial en el metabolismo de los mamíferos, inclusive utilizado en medicamentos como la insulina, que se utiliza para reducir los niveles de glucosa en la sangre y para el control de ciertos casos de diabetes, Anderson (1989), Mohan y Pittman (2006).

El Cr (VI) es un fuerte agente oxidante y muestra efectos tóxicos crónicos, incluida la propiedad cancerígena. La exposición a Cr (VI) conduce a una variedad de problemas clínicos, por ejemplo, la inhalación y retención de Cr (VI) causa la perforación del tabique nasal, asma, bronquitis, neumonitis inflamación de la laringe y el hígado y el aumento de la incidencia del carcinoma broncogénico, Gad (1989); Lee *et al* (1989). Esta forma de cromo, Cr (VI), se ha encontrado presente en las aguas residuales de la industria metalúrgica, de acabados metálicos, materiales refractarios y de la producción o aplicación de pigmentos, debido a su uso como materia prima en cada uno de estos procesos industriales.

Tanto las formas de Cr (III) como de Cr (VI) son lo suficientemente estables en el medio ambiente, sin embargo, se conoce que el estado de oxidación (III) es más estable, por lo cual, se requiere energía para convertirlo a estados de oxidación mayores. Para pasar del estado de oxidación de Cr (III) a Cr (VI) se requiere invertir 4 voltios de energía, como se observa en la figura 2, Kotas y Stasicka (2000); De la Guardia y Morales (2003).

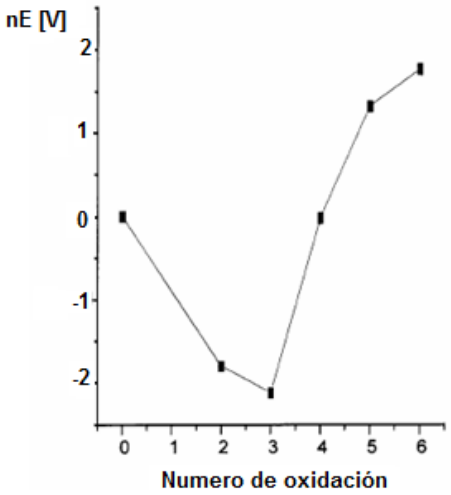

Figura 2. Diagrama de Frost, energía necesaria para cambiar de un estado de oxidación a otro para las especies de cromo en solución ácida (Fuente: Shriver *et al* 1994).

2.2.2 Especiación del cromo

2.2.2.1 Especiación del cromo Cr (III)

La presencia, concentración y forma del cromo trivalente como ion libre en el ambiente depende de diferentes procesos químicos y físicos, tales como, la hidrólisis, formación de complejos, reacciones redox y adsorción. Como par iónico libre el Cr (III) existe como Cr $(H_2O)_6^{3+}$ y como los productos de su hidrólisis. Estos productos son el Cr $(OH)^{2+}{}_{aq}$, $Cr(OH)_2^{+}{}_{aq}$ y $Cr(OH)_{3\ aq}$ los cuales predominan en solución en un rango de pH de 4 -10. En la figura 3 se observa el átomo de Cr (III) asociado a seis moléculas de agua formando el ion hexacuo-cromo (III) y en las reacciones 1, 2 y 3 los productos de su hidrólisis.

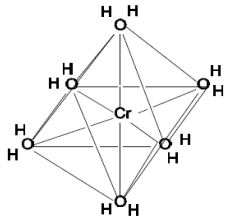

Figura 3. Ion libre de cromo (III) asociado a seis moléculas de agua

$Cr(OH)_{3aq}$ muestra un comportamiento anfótero y a pH altos se transforma en el complejo tetra hidróxido de cromo, $Cr(OH)_4^-$ [pK =15.4 ó 18.3] como se observa en la reacción 4.

Otras especies que puede formar el Cr (III) son los complejos octaédricos hexa-coordinados con ligandos como el agua, amoniaco, urea, etilendiamina y algunos ligandos orgánicos cuando esté actúa como ácido fuerte.

$$Cr(H_2O)_6^{3+} + H_2O \longleftrightarrow Cr(OH)(H_2O)_5^{2+} + H_3O^+ \quad \text{Reacción 1}$$

$$Cr(OH)(H_2O)_5^{2+} + H_2O \longleftrightarrow Cr(OH)_2(H_2O)_4^{+} + H_3O^+ \quad \text{Reacción 2}$$

$$Cr(OH)_2(H_2O)_4^{+} + H_2O \longleftrightarrow Cr(OH)_{3.aq} + H_3O^+ \quad \text{Reacción 3}$$

$$Cr(OH)_3 + H_2O \longleftrightarrow Cr(OH)_4^- + H_3O^+ \quad \text{Reacción 4}$$

2.2.2.2 Especiación de Cr (VI)

El Cr (VI) forma diferentes especies dependiendo del pH y la concentración total de Cr (VI). La dependencia de este ión con el pH se presenta en la Figura 4, en ella se observa que a valores de pH> 7 predominan los iones CrO_4^{2-}, mientras que, a valores de pH entre 1-6, predomina el $HCrO_4^-$, Cotton y Wilkinson (1980); Greenwoodand Earnshaw (1984), Nieboer y Jusys (1988). Es por esto que a los valores de pH normales de las aguas naturales se esperaria encontrar los iones CrO_4^{2-}, $HCrO_4$ o $Cr_2O_7^{2-}$. Stollenwerk y Grove en 1985 encontraron que compuestos donantes de electrones, tales como la materia orgánica o especies inorgánicas reductoras, las cuales son muy abundantes en el suelo, el agua y la atmósfera, son capaces de reducir dichas especies de Cr(VI) a especies de Cr(III).

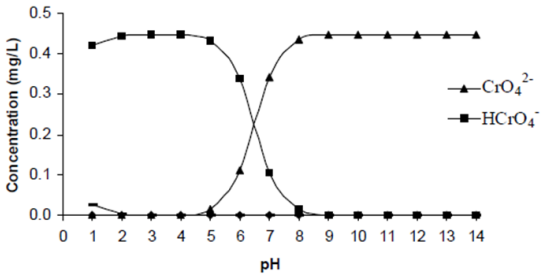

Figura 4. Especiación de Cr (VI) en función del pH (fuerza iónica ≈ 0.01M y [Cr (VI)]= 1.0mg L^{-1} (Fuente: programa Visual MINTEQ)

2.2.2.3 Análisis de especiación del Cromo mediante programas de modelización geoquímica

El análisis de especiación de cromo consiste en conocer las diferentes formas en las que éste puede existir en la muestra estudiada. Para ello se requiere seguir múltiples pasos que usualmente incluyen, muestreo, almacenamiento de la muestra, pre-tratamiento y análisis de cuantificación de las formas totales de Cr (III) y Cr (VI) y la de los iones presentes en la muestra estudiada. Debido a que las especies de cromo sufren múltiples equilibrios se hace necesario para completar el análisis de especiación conocer la actividad de todos los iones. Esto implica la utilización de programas de modelización geoquímica, existen diferentes modelos de especiación química que permiten realizar la especiación de cromo, los cuales fueron expuestos anteriormente, cuadro 1.

2.2.3 Distribución de Cromo en el ambiente

2.2.3.1 Cromo en el agua

En aguas naturales el cromo existe en sus dos estados de oxidación estables Cr (III) y Cr (VI). La relación entre estas dos formas de cromo depende de, la transformación química, fotoquímica, y de las reacciones de precipitación-disolución y de adsorción-desorción. Campanella en 1996 encontró que bajo condiciones anoxicas o suboxicas las formas de Cr (III) eran predominantes, mientras que, en soluciones acuosas oxigenadas el Cr (III) predomino a pH≤ 6 y los iones CrO_4^{2-} a pH ≥7.

En las aguas residuales las formas de Cr tienen distinta naturaleza y comportamiento que en las aguas naturales, dado que, las condiciones físico-químicas de los residuos varían de acuerdo a la fuente industrial. En estas aguas la presencia y concentración de las formas de Cr dependen principalmente del pH y de los residuos orgánicos e inorgánicos presentes en los materiales provenientes. Por ejemplo el $Cr(OH)_{3aq}$ poco soluble predomina en condiciones ácidas o neutras en aguas residuales, sin embargo, un alto contenido de materia orgánica forma complejos orgánicos solubles de Cr(III), (Stein y Schwedt (1994), Walsh (1996ª).

2.2.3.2 Cromo en el suelo

La principal fuente de Cr en el suelo se debe a la meteorización de su material parental. La cantidad promedio de este elemento en diferentes tipos de suelos varía en un rango entre 0,02 hasta 58 $\mu mol.g^{-1}$, Coleman (1988), Richard y Bourg (1991). Concentraciones muy altas de este elemento en el suelo se deben a la contaminación por fuentes antropogénicas, como lo es la aplicación de biosólidos.

En los suelos el cromo está presente principalmente en la forma $[Cr(OH)_{3aq}]$ o como Cr (III) adsorbido a los componentes del suelo. Esto controla su lixiviación hasta los cuerpos de agua y su toma por parte de las plantas.

La forma dominante de Cr (III) depende fuertemente del pH, en suelos ácidos (pH<4) predomina como $Cr(H_2O)_6^{3+}$,mientras que, a pH<5,5 predominan los productos de su hidrólisis, principalmente el $Cr(OH)^{2+}_{aq}$, Ritchie y Sposito (1995). Estas dos formas son fácilmente adsorbidas sobre las arcillas del suelo y su adsorción se intensifica por el incremento del pH, puesto que, se generan cargas negativas en la superficie de las arcillas.

Los iones CrO_4^{2-} y $HCrO_4^-$ son las formas más móviles de Cr (VI) en el suelo, siendo el $HCrO_4^-$ la forma dominante en suelos ácidos con pH<6. Estas especies pueden ser tomadas por las plantas o fácilmente lixiviadas, a través del perfil del suelo, hasta los cuerpos de agua a tal punto de contaminarlas, Calder (1988); Handa (1988). James en 1996 encontró que el Cr (VI) a valores de pH en un rango entre neutros y alcalinos está presente en formas muy solubles, por ejemplo $Na_2CrO_4^\circ$, o en forma de pares iónicos moderadamente solubles como el $CaCrO_4^\circ$, $BaCrO_4^\circ$ y $PbCrO_4^\circ$

En la figura 5 se observa que las formas móviles de cromo (VI) pueden ser reducidas por diferentes compuestos orgánicos y catalizada por especies como el Fe (II) o S^{2-}, mientras que, la oxidación Cr (III) puede ser realizada sólo con la mediación de ácidos fulvicos o citratos, este proceso de oxidación sucede principalmente por el manganeso (III, IV) el cual queda en su forma divalente para ser fácilmente oxidado por oxígeno, con el fin de producir nuevamente MnO_2.

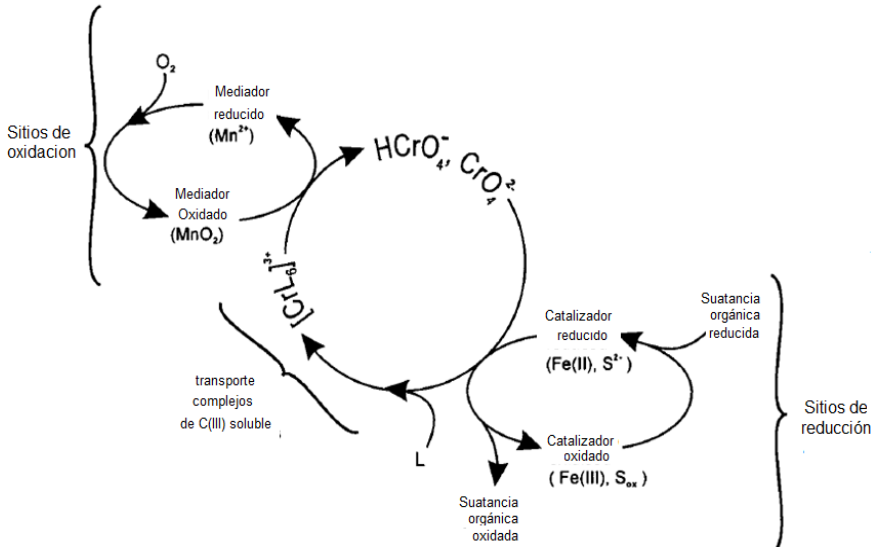

Figura 5 Ciclo oxido-reducción del cromo en suelos (Fuente: James and Bartlett 1988, James 1996).

2.2.4 Procesos que controlan la solubilidad y transformación de cromo en el suelo.

Los procesos que controlan la solubilidad y transformación de Cr en el suelo incluyen las reacciones de adsorción-desorción, controladas por la química de las superficies de los suelos, y por las reacciones de óxido-reducción. Para estas últimas, factores que favorecen un ambiente oxidante contribuyen a transformar Cr (III) a sustancias tóxicas de Cr (VI), mientras que, condiciones reductoras favorecen el proceso inverso. El grado en que cada una de estas reacciones controla la solubilidad y transformación del cromo en el suelo, depende de las diferentes interacciones entre las propiedades fisicoquímicas del suelo y la solución del suelo. A continuación se resumen los procesos de oxidación-reducción y adsorción-desorción que controlan la química de Cr en el suelo.

2.2.4.1 Procesos de óxido-reducción

Rai *et al* (1989) estudiaron los procesos que controlan la química ambiental del cromo y concluyeron que las reacciones de óxido-reducción, desempeñan un papel importante en el control de las concentraciones de cromo en la solución del suelo.

En el diagrama Eh-pH, figura 1, se observan las especies de Cr que predomina bajo condiciones de equilibrio, a un pH y un potencial de óxido-reducción determinado. La presencia de especies reductoras en el ambiente natural del suelo tales como Fe(ll), compuestos de S(ll) y materia orgánica transforman el Cr(VI) a Cr(III), mientras que, algunos iones como el Mn (IV) son capaces de puede oxidar los óxidos de Cr(III).

Eary y Rai (1989) demostró que incluso pequeñas cantidades de Fe (II) presente en la hematita y biotita puede reducir Cr (VI) a Cr (III), lo que resulta en la precipitación de (Fe, $Cr)(OH)_3$, Estos resultados sugieren que condiciones del suelo que favorezcan la liberación de Fe(II) de algunos minerales pueden favorecer la reducción a Cr(III), como se observa en la reacciones 5 y 6.

$$[FeO]_{min} + 2H^+ \longleftrightarrow Fe^{2+} + H_2O \qquad \text{Reacción 6}$$

$$Fe^{2+} + HCrO_4^- + 3H_2O \longleftrightarrow CrOH^{2+} + 3\,H_2O \qquad \text{Reacción 7}$$

Muchos reportes en la literatura muestran que el material orgánico humificado presente en el suelo tiene la capacidad de reducir fácilmente el Cr (VI) a Cr (III), así, en suelos ricos en materia orgánica la reducción de Cr (VI) es rápida, independientemente del pH del suelo, mientras que, la materia orgánica fresca en suelos, como el estiércol de vaca, tiene una influencia más limitada en la reducción del cromo, James y Bartlett, (1983ª) y (1976b).

2.2.4.2 Reacciones de adsorción

Dependiendo de la naturaleza de la forma en que se encuentre el Cr, es decir como Cr(III) o Cr(VI), y del pH del suelo se puede incrementar o reducir su adsorción sobre los coloidales del suelo, por lo general, la adsorción de Cr(III) aumenta al aumentar el pH, mientras que la adsorción del Cr(VI) incrementa con la disminución del pH, debido a, las

cargas que se generan en el suelo por el cambio de pH cuando se habla de suelos con carga variable. Griffin *et al* (1977) mostraron que la adsorción de Cr (VI) por caolinita y montmorillonita aumenta con la disminución del pH. Resultados similares fueron obtenidos por James y Bartlett (1983), en la adsorción de Cr (VI) por diferentes suelos que contienen $Fe(OH)_3$.

La adsorción de las especies de Cr en el suelo depende de la mineralogía del suelo y de la relación entre el pH del suelo y el pH del punto de carga cero, por ejemplo, la disminución del pH del suelo aumenta la carga superficial positiva y con ello puede aumentar la adsorción de las especies anicónicas tales como el ion $HCr0_4^-$. Así en un pH por debajo del punto de carga cero, la red de cargas positivas de la superficie coloidal favorece la adsorción de Cr (VI), mientras que, por encima del punto de carga cero su adsorción disminuye al aumentar el pH.

2.2.5 Implicaciones en la química del cromo en el suelo por la aplicación de biosólidos.

Actualmente las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) generan una gran cantidad de residuos orgánicos llamados biosólidos, para los cuales se ha propuesto como una alternativa de uso, aplicarlos a los suelos debido a que puede aportar nutrientes. Diferentes estudios han demostrado que los biosólidos incrementan la fertilidad del suelo, pero así mismo, incrementan la concentración de metales pesados, especialmente del cromo, generando posibles riesgos ambientales, Zapata *et al* (2009).

El Cr es uno de los principales componentes de las aguas residuales de las industrias del curtido de cueros. Aunque muchos investigadores sostienen que la eliminación de la curtiembre a las residuales no representan un problema ambiental, basados en que la termodinámica del proceso de reducción de Cr (VI) a Cr (III) es el proceso dominante en el suelo, en la actualidad, existen estudios que demuestran la probabilidad que existe de que el Cr (III) se oxide a especies de Cr (VI) en el suelo, aumentando su movilidad y generando verdaderamente un riesgo ambiental y sanitario, Bartlett y Visillind (1998).

Bartlett en 1985, estudió la posibilidad de la oxidación de Cr (III) mediante la incubación de suelos Eutrochrept Typic con lodos de curtimbres que contenían un 1% de Cr, las muestras se mantuvieron a capacidad de campo en bolsas de polietileno. Ellos encontraron que el Cr (VI) incremento de 1mg Kg^{-1} a 2-3 mg Kg^{-1} después de cuatro meses de incubación. La presencia de Cr (VI) se atribuyó a la oxidación de especies de Cr (III) por óxidos de manganeso en el suelo.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Encontrar la especiación de Cr (VI) y Cr (III) en solución del suelo en tres órdenes de importancia agrícola en Colombia, bajo diferentes niveles de potencial redox.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Determinar la especiación de Cr (VI) y Cr (III) en un Andisol, Inceptisol y Oxisol a los cuales se les ha aplicado biosólidos.

- ✓ Determinar la especiación de Cr (VI) y Cr (III) en tres niveles de óxido-reducción: óxico, suboxico y anóxico, en los tres órdenes de suelo establecidos.

4MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 DISEÑO EXPERIMENTAL Y TRATAMIENTOS

Se estableció un diseño completamente al azar, con un arreglo factorial de tratamientos 2x3 en medidas repetidas en el tiempo, así: 3 niveles de óxido-reducción del suelo (macro, meso y microporosidad), dos dosis de biosólido (0 y 7-5 ton ha^{-1}) y 3 mediciones en el tiempo 5, 15 y 45 días. Cada tratamiento tuvo 3 repeticiones.

Los datos fueron sometidos a análisis de varianza (prueba F) y en aquellos casos en que se obtuvo efectos significativos de los tratamientos se realizaron pruebas de separación de medias Tukey. En ambos casos se utilizó un nivel de significancia (*P*) de 0.05. Para todas las variables se evaluaron los supuestos de varianza (normalidad, independencia del error, homogeneidad de varianzas y aditividad). El software utilizado para el propósito de los análisis estadísticos fue R: Development Core Team (2011). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL http://www.R-project.org.

4.2 SUELO

En esta investigación se utilizó el horizonte A de tres suelos caracterizados como Andisol, Inceptisol y Oxisol, Loaiza e*t a*l, (2001). Las muestras de suelo se secaron al aire, se tamizaron a 4 mm de diámetro y se usaron para la incubación con biosólido y para análisis en el laboratorio.

El Andisol está ubicado en el Municipio de Santa Rosa de Osos, Departamento de Antioquia, el cual está bajo cobertura de pastos utilizados en pastoreo de ganado de leche, cuya zona de vida es bosque húmedo montano bajo.

El Oxisol se tomó en el municipio de Santa Rosa de Osos, departamento de Antioquia, cuyo material parental fue identificado como saprolito de cuarzodiorita con formaciones especiales de concresiones de óxidos de hierro y cuyos horizontes diagnósticos son Cambico y Óxico.

El Inceptisol se tomó en el Municipio de Santa rosa de Osos, departamento de Antioquia, vía a la escuela el Vergel a 200m cuyo material parental es cuarzodiorita del batolito Antioqueño, su epipedon es Umbrico-Ocrico y horizonte subsuperficial Cámbico.

En el anexo I se presenta la descripción de cada orden de suelo utilizada en esta investigación.

Las muestras de suelo se analizaron en el laboratorio de suelos de la Universidad Nacional, los métodos utilizados de los análisis químicos y físicos realizados se presentan en el cuadro 6.

4.3 BIOSÓLIDO

El biosólido utilizado es un lodo clase B, EPA (1999) cuyo contenido de patógenos está por debajo de niveles detectables y puede ser aplicado al suelo sin restricciones de patógenos. Este biosólido fue digerido anaeróbicamente en la planta de tratamientos San Fernando, de empresas públicas de Medellín. La muestra de biosólido fue suministrada por EPM y corresponde al lote recolectado en marzo de 2011. La caracterización fisicoquímica realizada por EPM se reportan en el cuadro 3, el análisis de cromo total y de las especies de cromo tri y hexavalente fueron realizadas en la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín. En general se observó altas concentración de metales pesados especialmente de cromo total, incluso, sobrepasando los límites establecidos por la EPA.

Cuadro 3. Resultado de algunos análisis químicos del biosólido.

Análisis	Concentración Determinada	Métodos de Análisis	NIVEL CRITICO ESTABLECIDO POR LA NORMA EPA 503
Carbono orgánico	17.4	Walkley y Black	
Fosforo	2.040	Bray 1- espectrofotometría	
Nitrógeno Tota %	2.06	Kjeldahl	
% sólidos volátiles	14.8	Gravimétrico	
Cadmio (mg kg^{-1})	2.4	Calcinación-EAA	39
Cromo total (mg kg^{-1})	1150.4	Calcinación-EAA	---------
Cromo hexavalente (mg kg-1)	792	Diferencia Cr_{total}- Cr III	----------
Cromo Trivalente (mg kg-1)	358	Colorimetría, difenilcarbazida	----------
Níquel (mg kg^{-1})	118.79	EAA	420
Plomo (mg kg^{-1})	81.3	EAA	300

* EAA: espectrofotometría de absorción atómica

4.4 INCUBACIÓN DE SUELO CON BIOSÓLIDO

Se tomó 0.7 kg de cada uno de los suelos y se incubó con el equivalente a 7.5 ton biosólido ha^{-1} hasta obtener una mezcla homogénea, como se observa en la figura 6.

Figura 6. Proceso de incubación de suelos con biosólido

4.5 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS SUELO

Las muestras de suelo tamizadas se colocaron en tubos de poli cloruro de vinilo (PVC) donde se llevaron a tres densidades con el fin de tener distinta distribución de poros de tal forma que se obtuvo tres condiciones de óxido-reducción así: macroporos condición

oxidativa, mesoporos condición suboxica y microporos condición de anoxia, como lo indican Hillel (1980); Pla (2010). Estos tratamientos se realizaron tanto al suelo testigo como al suelo incubado con una dosis de biosólido equivalente a 7.5 ton ha^{-1}. Las densidades manejadas para los suelos, Andisol, Oxisol e Inceptisol se observan en el cuadro 4 y en la figura 7 se observa el procedimiento utilizado para la obtención de las tres condiciones de óxido-reducción.

Figura 7. Preparación de muestras de suelo para obtener los tres estados de óxido-reducción.

Cuadro 4. Densidades aparentes obtenidas en cada suelo y nivel de porosidad total respectivas.

Suelo	Da (g cm^{-3})	Pt	Pa	Tamaño de poros	Θ
Andisol	0.485	81.680	40.79	Microporos	40.89
	0.930	64.918	45.69	Mesoporos	19.23
	0.985	62.813	50.87	Macroporos	11.94
Oxisol	0.721	72.789	41.27	Microporos	31.51
	0.760	71.306	42.84	Mesoporos	28.47
	0.993	62.547	51.10	Macroporos	11.45
Inceptisol	0.745	71.873	40.67	Microporos	31.20
	0.802	69.743	47.30	Mesoporos	22.45
	0.905	65.860	51.80	Macroporos	14.06

4.6 DESARROLLO DEL ENSAYO DE INCUBACIÓN

Los suelos colocados en tubos de PVC bajo las diferentes condiciones experimentales fueron ubicados en el interior del invernadero, ver figura 8. A cada tubo se colocó una base para darle estabilidad y se suministró agua cada 3 días. Esta cantidad de agua se calculó con la diferencia obtenida entre el peso de suelo inicial y peso medido el día de la adición de agua. Los tiempos de incubación fueron 5, 15 y 45 días.

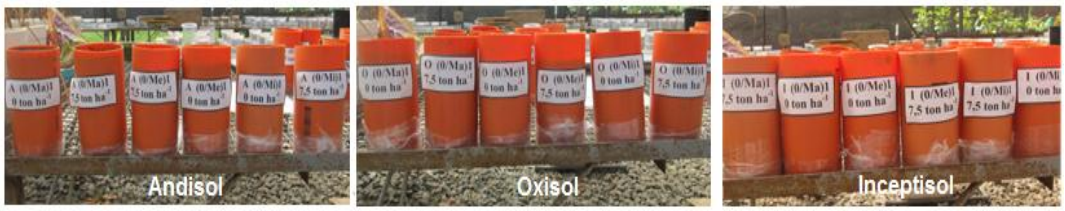

Figura 8. Montaje del diseño experimental bajo invernadero, de izquierda a derecha, Andisol, Oxisol e Inceptisol.

4.7 EXTRACCIÓN SOLUCIÓN DEL SUELO

Para la extracción de la solución del suelo se usó el método de centrifugación, Elkhatib *et al* (1987), utilizando en total 150 gramos de suelo divididos en tres fracciones iguales (50g c/u) los cuales se llevaron a tubos de centrifuga con perforaciones y recipientes recolectores, figura 9, estos se centrifugaron a 1200 rpm durante 30 minutos obteniendo en promedio 60 mL de solución del suelo. La solución de suelo extraída se filtró por papel filtro Whatman # 42 y se llevó a refrigeración a 4°C se, los análisis de caracterización iónica se realizaron al día siguiente de la recolección.

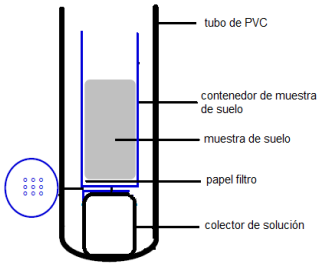

Figura 9. Tubo centrifuga para extracción de solución del suelo.

4.8 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LA SOLUCIÓN DEL SUELO

Al final de la incubación las muestras de solución extraídas mediante centrifugación se analizaron en el Laboratorio de suelos de la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín para ser analizados. El pH y contenido de bicarbonatos se midieron inmediatamente, los demás elementos se midieron al siguiente día de su extracción, las variables medidas y métodos utilizados se observan en el cuadro 5

Cuadro 5. Métodos utilizados para determinar iones en solución del suelo.

Elemento	Método	Bibliografía
Ca, Mg, K, Mn, Fe, Cu, Zn	Absorción atómica	Standar .Methods. 3500
Cl^-	Titulación argentométrica	Standar .Methods 4500
NO_3^-	Electrodo de ion selectivo	Standar .Methods 4500
SO_4^{2-}	Turbidometria	Standar .Methods 2130
HCO_3^-	Titulación	EPA 310.1
pH	Método potenciometrico	EPA 150.1
Cr_{total}	Espectroscopia de absorción atómica	EPA 7190
Cr(VI)	Colorimetría con difenilcarbazida	EPA 7196 A
Cr(III)	$[Cr_{total}$ - Cr(III)]	*

***El Cr (III) puede ser calculado como la diferencia entre Cr total y Cr (VI) debido a que las especies de Cr(V) y Cr(IV) son consideradas inestables y se reducen fácilmente a la forma trivalente, por lo tanto, no son consideradas dentro de la suma total de cromo, Cotton *et al* (1999). Diferentes autores usan la relación Cr total = Cr (III)+Cr (VI) para determinar estas dos formas de cromo en la solución del suelo. En esta investigación se utilizó este método el cual fue calibrado a las condiciones de estudio. Para ello se preparó una solución con Cr (III) y Cr (VI) utilizando como fuente sus respectivas sales. En esta

se determinó la concentración de Cr (VI) por colorimetría con difenilcarbazida. y por absorción atómica se cuantifico el Cr(total). El contenido de Cr (III) se calculó como la diferencia entre la cantidad de cromo total y la de Cr (VI). Los porcentajes de recuperación de Cr (VI) oscilaron alrededor de un 90% ± 5.

4.9 ESPECIACIÓN DE CROMO

La especiación de cromo se calculó mediante el uso de VISUAL MINTEQ, un programa computacional que se basa a parámetros fisicoquímicos, la entrada a la base de datos del programa la constituyo los resultados de la caracterización iónica de la solución del suelo extraída de los diferentes tratamientos. Una vez que el programa termino de analizar los datos, en la ventana de salida fueron pH, fuerza iónica, porcentaje de la diferencia de carga (miliequivalentes cationes – miliequivalentes de aniones), concentraciones y especies de cromo calculadas en equilibrio y algunos otros compuestos.

5RESULTADOS

La información obtenida en esta investigación se presentará considerándose primero el efecto de la aplicación de biosólidos sobre la concentración iónica de la solución del suelo, luego se discutirán las concentraciones de las especies de cromo hexavalente y trivalente en la solución del suelo y al final se analizara la especiación de cromo determinada mediante el programa de modelización VISUAL MINTEQ como efecto de las tres condiciones de óxido-reducción y tiempos de incubación.

5.1 CARACTERÍSTICAS DE LOS SUELOS UTILIZADOS PARA EL DESARROLLO DE LA INVESTIGACIÓN.

La clasificación taxonómica de los tres suelos utilizados en esta investigación son Acrudoxic Fulvudands, Typic Dystrudept y Andic Hapludox para el Andisol, Inceptisol y Oxisol respectivamente. Algunos análisis químicos de estos tres suelos se presentan en el cuadro 6. En este cuadro se observa que la sumatoria de las bases de cambio es muy baja en los tres suelos, si se considera que el Al^{+3} extraído con el KCl 1N es intercambiable, este sería el catión predominante en el complejo de intercambio del Andisol e Inceptisol. En el suelo Oxisol, las bases de cambio son ligeramente iguales en contenido a excepción del potasio, que es mucho más bajo.

El Andisol e Inceptisol presentan pH ácidos lo cual influye directamente en la disponibilidad de varios iones en la solución del suelo; en este rango de pH (4,8 5.6) se favorece el fenómeno de adsorción de nutrientes como el fósforo, el boro, el azufre y molibdeno en la fase coloidal del suelo, debido al predominio de cargas positivas que favorecen un intercambio aniónico, al contrario de estos dos suelos el Oxisol tiene un pH= 5.5 el cual aumenta la disponibilidad de los nutrientes antes mencionados, Zapata (2004).

El Inceptisol y Oxisol presentan bajas cantidades de materia orgánica siendo esta, en una gran proporción, la responsable de la capacidad de intercambio de cationes de estos suelos. El Andisol presenta un alto contenido de materia orgánica (20.4%) a la cual se le podría atribuir la acidez de este suelo, pH= 4.5, por falta de un proceso adecuado de transformación lo que genera alta carga de iones H^+ al medio, a este fenómeno se le suma la contribución de acidez por el aluminio presente a estos valores de pH, que como se observa en el cuadro 6 es un valor elevado, este comportamiento se reportó por Nelson y Oades (1998), ellos encontraron que la adición de materia orgánica produce una disminución del pH debido a: 1) la mineralización del nitrógeno, del azufre y del fósforo orgánicos, 2) disociación de ligandos orgánicos y 2) hidratación del CO_2 producido en la descomposición de la materia orgánica.

Los tres suelos presentan bajas cantidades de calcio, magnesio y fosforo; que es lo que se presenta en muchos suelos de regiones húmedas puesto que se trata de iones que se pueden perder en grandes cantidades debido a su lavado y continuo desplazamiento desde su complejo adsorbente por iones de hidrogeno

Con respecto a los iones hierro, manganeso y cobre se resalta los elevados contenidos de hierro encontrados en los tres suelos lo que indica que condiciones como pH, potencial redox y tipo de mineral al que está asociado hacen que la cantidad que permanece en solución sea alta, en el Andisol la concentración de este ion se puede asociarse al

contenido de materia orgánica del suelo, ya que el hierro pude asociarse con los agentes quelantes de la materia orgánica dando lugar a la formación de complejos que incrementan considerablemente su concentración y movilidad en la disolución del suelo, Lobartini y Orioli (1988); Cesco *et al* (2009).

El N inorgánico se encuentra presente en el suelo en las formas de NO_3^- y NO_2^- solubles y NH_4^+ disueltos en la solución de suelo, éste último ion puede ser adsorbido por los coloides como amonio intercambiable, de acuerdo a los resultados, cuadro 6, se observó un mayor contenido de amonio en el Andisol seguido del Inceptisol y Ultisol lo que se puede relacionar con el tipo de arcillas de los tres suelos; la fijación de NH_4^+ es un proceso que ocurre principalmente en los suelos en los que predominan filosilicatos secundarios del tipo 2:1, tales como vermiculita, ilita y montmorillonita. Tanto la ilita como la vermiculita fijan NH_4^+ bajo condiciones de hidratación, mientras la montmorillonita sólo fija después de secada Chen *et al.*, (1989). Las arcillas del tipo 1:1, como caolinita y haloisita, que se caracterizan por no presentar una expansión interlaminar por hidratación, no fijan cantidades significativas de NH_4^+.

Cuadro 6. Resultados de algunos análisis químicos de los suelos Andisol, Inceptisol y Oxisol.

Parámetro medido		**Andisol**	**Oxisol**	**Inceptisol**	**Metodología**
pH		4.5	5.5	4.7	Relación 1:1, método potenciometrico
M.O	(g kg^{-1})	20.4	3.2	4.8	Walkley y Black
C.O		11.83	1.86	2.78	
Al	cmol(+) kg^{-1}	7.6	---	1.6	KCl 1N, Titulación
Ca		0.2	0.2	0.1	Acetato amonio 1N pH 7, EAA
Mg		0.3	0.1	0.1	
K		0.37	0.04	0.01	
P	mg kg^{-1}	4	2	2	Bray 1, colorimétrico
S		7	21	14	Fosfato de calcio 0.008 M, turbidimetrico
Fe		810	341	329	Olsen modificado, EAA
Mn		8	0.2	0.3	
Cu		1	0.3	0.3	
Zn		3	0.3	0.2	
B		0.5	0.2	0.4	Agua caliente, azometina
NO_3		4	2	6	Sulfato de aluminio 0.025 M ,potenciometrico
NH_4		9	4	3	KCl 1N, potenciometrica

5.2 EFECTO DE LA APLICACIÓN DE LOS TRATAMIENTOS DE OXIDO-REDUCCIÓN Y TIEMPO DE INCUBACIÓN SOBRE LA COMPOSICIÓN IÓNICA DE LA SOLUCIÓN DEL SUELO CON Y SIN APLICACIÓN DE BIOSÓLIDOS EN LOS TRES SUELOS ESTUDIADOS.

En las tabla 7, 8 y 9 del anexo II se presentan la concentración de los iones en solución de cada uno de los tratamientos, esta incluye concentraciones (mg L^{-1}) de, HCO_3^- Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, Cr_{total}, Cr(III) y Cr(VI) en solución del suelo.

5.2.1 Confirmación de las condiciones redox de los suelos

En materiales y métodos se planteó como se obtuvo las tres condiciones de óxido-reducción en el suelo mediante la compactación. A continuación se explica cómo se verifico esta condición.

Se sabe que medir el potencial redox, como Eh o pe, no es un proceso fácil y está sometido a varios errores instrumentales (Bartlett, 1981). Es por esto que se procedió a tener las tres condiciones redox en los tres órdenes de suelos por medio de la compactación y no medirlo directamente. De esta forma, utilizando la mesa de tensión se buscaron tres tamaños de poros: macro (estado oxidado), meso (esta suboxico) y micro (estado reducido). Estas tres condiciones se verificaron mediante el uso del diagrama pe-pH del cromo. Los valores de valores de pH encontrados en las soluciones del suelo de los tres órdenes estudiados (pH 4.0-6.5) y las concentraciones de Cr (III) y Cr (VI) fueron llevadas al diagrama de predominancia pe-pH del cromo, figura 10. Con esto valores se pudo comprobar que los valores de pe y pH en esta investigación estuvieron entre -4 y 12 representados por el área sombreada de esta figura. Este resultados comprueba que en estos tres tamaños de poro corresponden a las condiciones oxicas, suboxicas y a anoxicas en los suelos.

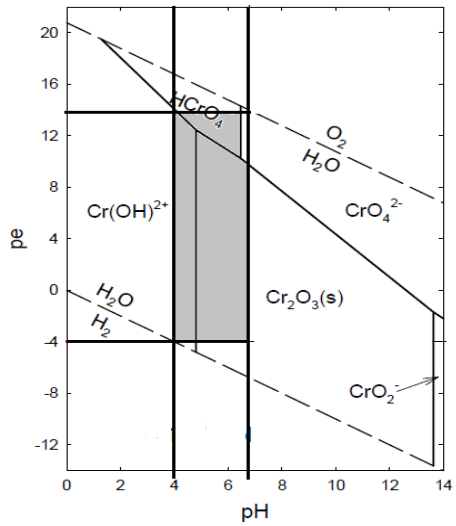

Figura 10. Diagrama de predominancia pe-pH del cromo donde se indican el pH y la presencia de Cr (III) y Cr (VI) encontrados.

5.2.2 Efecto de los tratamientos sobre los iones en solución del suelo Andisol

En los cuadro 7 y 8 se presentan las propiedades químicas de la solución del suelo en el suelo testigo y suelo con aplicación de biosólidos, igualmente, el efecto que tienen las tres condiciones de óxido-reducción y el efecto del tiempo sobre los iones en solución.

5.2.2.1 Efecto sobre los iones en solución del Suelo testigo Andisol.

A continuación se presenta primero un análisis general de las tendencias observadas por grupo de cationes y aniones y segundo el efecto de las condiciones oxido- reductoras y tiempo de incubación sobre los iones en solución.

Para los cationes del grupo I y II en la solución del suelo se observó que el Ca> K> Mg >Na, esta composición de la solución del suelo no se ajusta a lo que plantea la teoría de la serie liotrofica para estos cationes donde la tendencia es Ca> Mg > K>Na, Bohn *et al* (2001). En el cuadro 3 (contenido de estos cationes intercambiable) las concentraciones de Ca, Mg y K son bajas y presentan el orden K>Mg>Ca lo cual confirma lo encontrado por Siadekian en 2011, de que la relación de estos cationes del complejo de cambio no es el mismo que se observa en la solución del suelo.

Se encontró que el ion SO_4^{-2} fue el principal componente entre los aniones analizados en solución del suelo seguido por los cloruros, los nitratos y en menor concentración los bicarbonatos. Llama la atención que siendo un suelo que no ha recibido fertilización como se observa en el cuadro 3 presente concentraciones altas de este anión en solución del suelo.

La concentración de los cationes metálicos del grupo de transición de la tabla periódica, hierro, manganeso, cobre y cinc, coinciden con los valores reportados por la literatura, Sposito (1989), Es posible que estos contenidos sean gracias a los valores de pH ácidos encontrados en la solución del suelo como se observa en el cuadro 7, igualmente se podría asociar a la formación de complejos de estos iones con los ácidos orgánicos producidos durante la descomposición anaeróbica de la materia orgánica que permiten encontrarlos en solución.

En el análisis factorial se encontró interacción triple entre los factores estudiados por lo que se presenta el efecto principal de las condiciones de óxido-reducción e independientemente el efecto del tiempo de incubación sobre la concentración de los iones en solución del suelo testigo, en el anexo III, tablas 16 y 17, se observa el análisis estadístico realizado a esta variables.

Se encontró principalmente efecto significativo de los tratamientos solo sobre algunos iones en solución, por lo tanto, son estos los iones esencialmente explicados. En cuanto al pH no se encontró efecto significativo pero por su importancia y por estar en un rango ácido en el suelo se tratara de explicar su efecto sobre las otras propiedades del suelo.

El pH de la solución de este suelo bajo los tratamientos en general son ácidos en un rango entre 3.9 y 4.4 estos valores de pH pueden asociarse a la presencia de ácido orgánicos solubles en la solución del suelo Sposito (1987), lo cual explica porque no se encontró diferencia significativa por efecto de los tratamientos. Cuando se realizó la especiación el programa de modelización geoquímica indica la diferencia entre aniones y cationes y para estas soluciones del suelo fueron menores al 10%, por esto, se supone que la acidez proviene de los ácidos orgánicos y no de la hidrólisis del aluminio, Lindsay (1979); Sposito (1989).

Los tratamientos tiempo y condiciones de óxido-reducción afectaron la concentración de los iones sulfato y nitratos en solución del suelo, pero no la concentración de los iones

HCO_3^- y Cl^-, esto último puede asociarse a que estos iones están sufriendo numerosos equilibrios simultáneos con el complejo de intercambio, los cuales no permiten observar un efecto de los tratamiento sobre estos iones en solución del suelo.

No se observó un efecto de significativo de los tratamientos evaluados sobre las concentraciones de los iones de grupo de transición de la tabla periódica, Fe, Mn, Cu y Zn, lo que se puede relacionar a las bajas concentraciones de los iones, encontradas en solución del suelo como se puede observar en el cuadro 7.

Cuadro 7. Composición química promedio de la solución del suelo testigo con tres tiempos de incubación y para cada una de las tres condiciones de óxido-reducción. (Los datos son valores promedios de tres repeticiones)

ANDISOL									
SUELO TESTIGO									
Ion	**Macro**			**Meso**			**Micro**		
	Días								
	5	**15**	**45**	**5**	**15**	**45**	**5**	**15**	**45**
pH	4,4	4,2	4,0	4,4	4,2	4,3	4,1	4,1	3,9
	Concentración mg L^{-1}								
HCO_3^-	0,7	1,6	1,6	0,7	1,5	1,7	0,8	1,8	1,9
Ca^{+2}	4,9	6,9	3,9	4,8	6,2	11,0	4,2	3,9	3,5
Mg^{+2}	1,8	2,9	2,6	1,9	4,4	5,4	2,7	5,2	7,2
Na^+	0,7	0,3	1,6	2,4	3,3	6,3	2,5	2,4	2,9
K^+	3,8	4,9	4,8	6,0	6,0	6,5	6,5	6,8	1,7
SO_4^{-2}	13,2	11,4	8,0	21,9	23,6	42,8	34,7	38,0	39,9
NO_3^-	1,8	1,8	8,5	1,8	1,8	8,5	3,4	3,4	13,6
Cl^-	2,4	3,9	5,2	2,5	3,9	4,6	2,5	4,0	4,5
Mn^{2+}	1,3	1,3	1,2	1,3	1,2	1,2	1,4	1,4	1,7
$Fe^{2+} + Fe^{3+}$	0,4	0,3	0,2	0,4	0,3	0,2	0,4	0,3	0,3
Cu^{2+}	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	0,3	0,2
Zn^{2+}	0,6	0,3	0,8	0,5	0,4	0.8	0,9	0,8	1,1

5.2.2.2 Efecto sobre los iones en solución del Suelo Andisol con aplicación de biosólidos.

Se presenta a continuación una descripción corta de las tendencias observadas en los iones en solución y después el análisis del efecto de los tratamientos estudiados sobre las concentraciones de los iones en solución del suelo. La caracterización iónica de la solución del suelo del Andisol, como resultado de la incorporación de 7.5 ton de biosólido por hectárea se presentan en el cuadro 8.

A modo general se observó que, a excepción del magnesio, las concentraciones totales de los iones analizados incrementan su concentración en solución al adicionar biosólido al suelo. Los iones que presentaron incrementos más pronunciados con la aplicación de estos materiales fueron los aniones, destacándose los cloruros quienes incrementaron en más de un 100% la concentración en solución del suelo con respecto al suelo testigo, es también de resaltar el incremento en la concentración de hierro y manganeso, de esta

manera es claro que la aplicación de biosólidos incrementa la concentración de los iones disponibles en solución, los cuales están libres para ser lixiviados a través del perfil del suelo o estar fácilmente disponibles, estos resultados coinciden con los encontrados por Zapata *et al* (2009).

En los resultados del análisis de los cationes alcalino térreos en solución del suelo se encontró que el Ca predominó en la solución del suelo, seguido por el Na, el K y en último lugar el Mg, nuevamente como ocurrió en el suelo testigo, se observó que estos iones no siguieron las series de selectividad construidas a partir de los parámetros fundamentales (carga y radio), lo que indica que dicha serie no es esencialmente gobernada por el complejo de cambio, puesto que, en este caso específico la aplicación de biosólido aporto grandes concentraciones del ion monovalente Na a tal punto de sobrepasar las concentraciones en solución del ion divalente Mg.

Los aniones sulfato, nitratos y cloruros incrementaron respecto a las concentraciones encontradas en el suelo testigo debido al origen del material orgánico adicionado. Zapata *et al* (2009), reportaron valores extremadamente altos de estos aniones en suelos del norte de Antioquia acondicionados durante 5 años con este mismo biosólido proveniente del tratamiento de aguas residuales tanto industriales como domesticas de Medellín.

Las concentraciones de los metales de transición encontradas sobrepasan los contenidos reportados en la literatura en la solución del suelo Sposito (1989). Vale la pena resaltar que el hierro es entre los cationes metálicos el de mayor concentración en solución del suelo alcanzando valores hasta de 54 mg L^{-1}, la única posibilidad de que estos cationes estén en solución a los valores de pH ligeramente neutros encontrados y a tan altas concentraciones, es que, se encuentren complejados por las sustancias orgánicas aportadas por el biosólido. En un trabajo de campo lisimetrico realizado por Zapata *et al* (2009), en el que se analizó el riesgo ambiental y agronómico generado por la aplicación de biosólidos provenientes de la misma planta de tratamiento de la que provienen los biosólido utilizados en la presente investigación se observaron estas mismas tendencias encontrando hasta 300 ppm de hierro en el suelo.

En el análisis factorial se encontró interacción triple entre los factores por lo que se presenta el efecto principal de las condiciones de óxido-reducción e independientemente el efecto del tiempo de incubación sobre la concentración de los iones en solución del suelo testigo, en el anexo II se observa el análisis estadístico realizado a esta variables.

Se encontró principalmente efecto significativo de los tratamientos sobre a las concentraciones de los cationes metálicos Fe, Mn, Cu y Zn, por lo tanto, son estos los iones esencialmente explicados. En cuanto al pH pero por ser una variable importante dentro de la explicación de diferentes procesos en el suelo se tratara de explicar su efecto en las otras propiedades del suelo.

Los valores de pH de la solución del suelo bajo las tres condiciones redox y en el tiempo oscilaron en un rango entre de 5.4 y 6.2. Estos resultados incrementaron con respecto a los valores de pH de las soluciones del suelo testigo. Estos incrementos en el pH no coincide con lo reportado por diferentes autores, por ejemplo, Zamora *et al* (2008) plantearon que la adición de materia orgánica fresca como lo representa el biosólido acidifica el suelo. Este resultado se puede asociar a que el material orgánico adicionado,

biosólido, se comporta como un sumidero de protones, aumentando los valores de pH del suelo.

Cabe resaltar, que a diferencia de lo encontrado en el suelo testigo, si se observó un efecto significativo de este tratamiento sobre los iones Fe, Cu y Zn, lo cual se puede asociar a mayores concentraciones de estos iones en la solución del suelo con aplicación de biosólidos en comparación a la encontradas en solución del suelo testigo.

Cuadro 8. Composición química de la solución del suelo con aplicación de biosólido con tres tiempos de incubación y para cada una de las tres condiciones de óxido-reducción. (Los datos son los valores promedios de tres repeticiones)

ANDISOL									
SUELO + BIOSOLIDO									
	Macro			**Meso**			**Micro**		
	Días								
ION	**5**	**15**	**45**	**5**	**15**	**45**	**5**	**15**	**45**
pH	5,8	6,1	6,0	5,4	5,6	6,2	6,1	6,1	6,1
	Concentración mg L^{-1}								
HCO_3^-	3,3	1,9	1,3	3,0	3,6	3,2	5,4	4,2	4,0
Ca^{+2}	5,7	3,8	2,8	4,3	4,9	16,5	14,9	9,4	11,8
Mg^{+2}	3,0	3,5	3,3	1,2	1,1	1,2	1,7	1,5	1,3
Na^+	3,1	4,1	4,7	3,6	18,0	4,2	2,6	2,7	2,8
K^+	8,1	3,0	2,7	2,4	2,1	4,7	1,2	1,4	1,7
SO_4^{-2}	36,5	32,9	25,1	66,9	82,6	101,0	121,6	136,5	162,2
NO_3^-	9,1	11,6	12,0	7,9	10,7	12,1	8,6	11,4	12,3
Cl^-	39,4	33,6	31,5	34,1	34,6	32,4	34,6	36,8	28,1
Mn^{2+}	3,6	9,6	12,6	5,2	8,0	11,0	5,7	8,2	13,3
$Fe^{2+} + Fe^{3+}$	36,9	25,5	28,3	53,8	32,1	26,3	54,0	39,7	46,8
Cu^{2+}	0,1	1,4	1,7	0,7	1,2	2,0	3,1	3,6	5,1
Zn^{2+}	3,4	3,3	6,6	4,3	7,0	10,7	9,7	10,7	13,3

5.2.2.3 *Efecto de los tratamientos tiempo de incubación y condiciones redox sobre el cromo hexavalente y trivalente en solución del suelo Andisol con aplicación de biosólidos y suelo testigo.*

El resultado del efecto de los tratamientos sobre las formas de Cr (III) y Cr (VI) en el suelo, se presenta en las figuras 11 y 12. En el análisis estadístico realizado, se observó una interacción triple del tipo (tipo de Cr x condiciones oxido-reducción x tiempo de incubación), como se observa en el anexo III. Por lo anterior se analizó el efecto individual de cada factor, tiempo de incubación y condiciones oxido-reductoras, sobre las concentraciones de las dos formas de cromo, Cr (III) y Cr (VI), en solución del suelo.

Se puede observar en la figura 11 A (suelo testigo) que en el suelo están presentes las dos formas del ion cromo (Cr III y Cr VI). Estos cationes necesariamente provienen del material parental, puesto que, se aseguró cuando se tomó la muestra de suelo que dicha muestra no estuviera sometida a fuentes externas de contaminación, lo cual confirma que el cromo en solución proviene de la meteorización de los minerales primarios que lo contienen. Coleman (1988); Richard y Bourg (1991) encontraron que los valores medios

de este elemento en condiciones naturales, en distintos tipos de suelos, varían entre 0,02 y 3000 mg L^{-1}.

En el suelo testigo no se encontró un efecto significativo del tiempo sobre la concentración de cromo trivalente en solución. Contrario a lo observado con el catión trivalente, el efecto del tiempo sobre el Cr (VI) fue significativo y su concentración en solución incrementó con el incremento en el tiempo de incubación, figura 11 A, esto puede sugerir que en el tiempo el Cr (VI) en la solución del suelo sufre un proceso de concentración explicado anteriormente. En la figura 11 B, se observa el efecto del tiempo de incubación sobre las formas de Cr (III) y Cr (VI) en la solución de suelo incubado con biosólidos, se encontró un incremento significativo de la concentración de Cr (III) y Cr (VI) con el incremento en el tiempo de incubación.

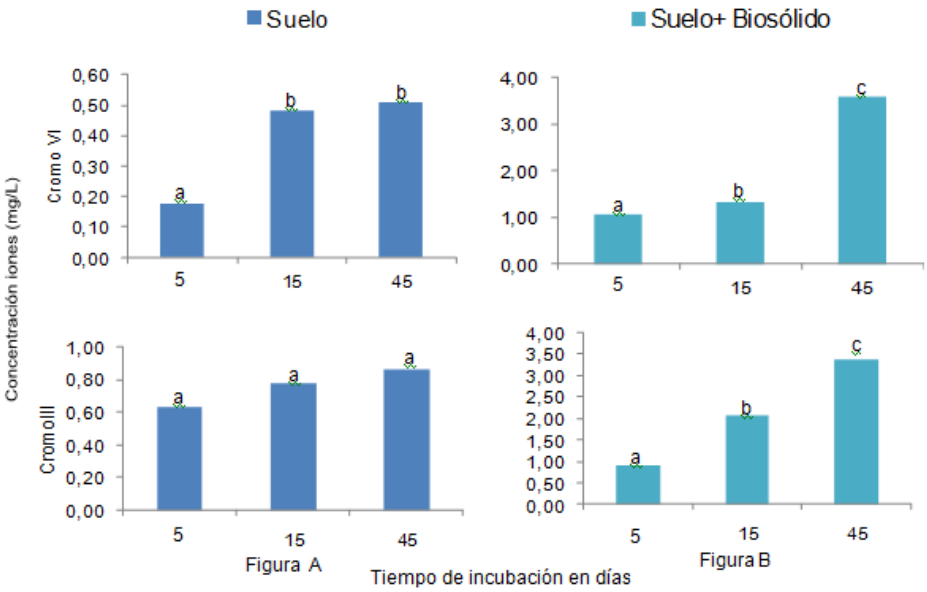

Figura 11. Concentración de cromo trivalente y hexavalente en solución del suelo a través del tiempo de incubación tanto en el suelo testigo (A) como en el suelo con aplicación de biosólidos (B), *Columnas con letras diferentes indican que hubo diferencia significativa (Prueba F,* P≤*0.05).*

El efecto de las condiciones redox sobre las especies de Cr (III) y Cr (VI) presentes en el suelo testigo y en el suelo con aplicación de biosólidos se presentan en la figura 12.

En el suelo testigo figura 12 A, se observa que no hubo ningún efecto del cambio en las condiciones redox sobre las concentraciones de Cr (III) y Cr (VI); estas concentraciones oscilaron entre 0.70 y 0.80 mg L^{-1} para Cr (III) y entre 0.25 y 0.50 mg L^{-1} En la figura 12 B se presentan las concentraciones de Cr (III) y Cr (VI) para las tres condiciones redox estudiadas. Las concentraciones de Cr (III) no cambiaron mientras que las de Cr (VI) se incrementaron al pasar de condiciones oxidativas a condiciones reductoras. Esta aparente contradicción se considera que no es tal, dado que, las forma oxidada y reducida coexisten bajo estás tres condiciones.

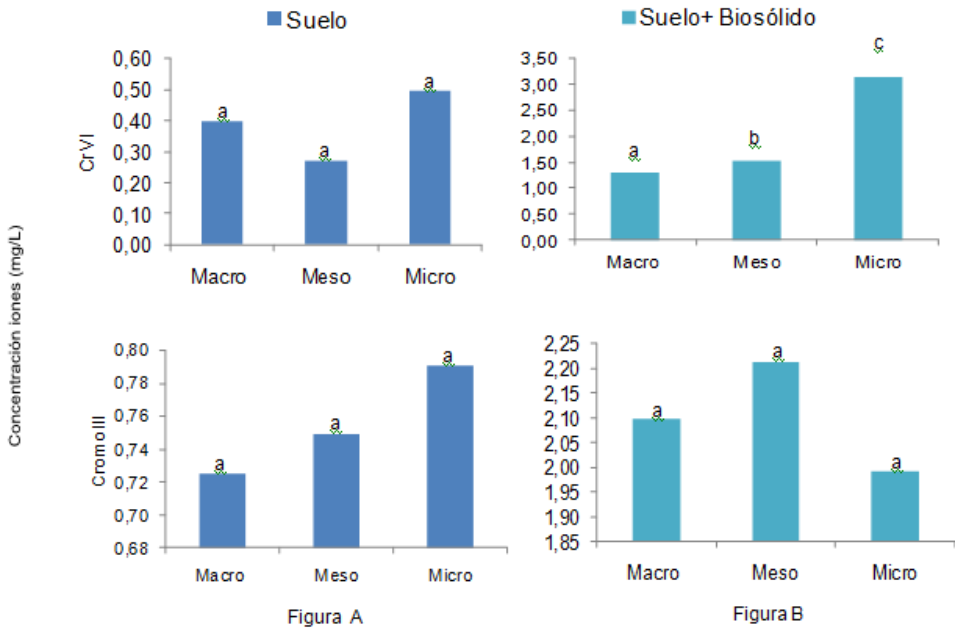

Figura 12. Concentración de cromo trivalente y hexavalente en solución del suelo con aplicación de biosólido (B) y suelo testigo (A), bajo diferentes condiciones de distribución de poros (diferentes condiciones de óxido-reducción), *Columnas con letras diferentes indican que hubo diferencia significativa (Prueba F,* P≤*0.05).*

En el cuadro 9 se presenta la especiación química del cromo en solución del suelo testigo para las condiciones de macro, meso y microporos y en los tiempos de incubación estudiados. Se encontró mediante el programa de especiación que el Cr (VI) forma tres especies químicas mientras que el Cr (III) forma una sola especie química, en el anexo IV, tablas 22 y 23, e presentan las salidas del programa Visual Minteq 3.0.

Se observó que no hubo un efecto significativo de las condiciones experimentales sobre las especies que forma el Cr (III) y Cr (VI). Es decir independientemente de ellas el Cr (VI) predomina como ión CrO_4^{-2} y el Cr (III) como $Cr(OH)_2^{+1}$.

Se encontró que el 97 % del Cr (VI) se encuentra como ion libre CrO_4^{-2} y en un mínimo porcentaje que no llega al 9 % se forma el par iónico $CaCrO_4^0$, los otros iones libres $KCrO_4^-$ y el $NaCrO_4^-$ se encontraron en porcentajes muy bajos en algunas de las dos condiciones experimentales. Es de resaltar el efecto del calcio el cual es el catión de mayor concentración en la solución del suelo, ver cuadro 7, e influye en la especiación al formar el par iónico $CaCrO_4^0$ en la especiación del Cr (VI).

En el cuadro 9 se indican también que los valores totales de Cr (VI) en solución del suelo se encuentran entre 0.2 y 0.7 mg L^{-1}, se puede decir, de acuerdo a los resultados de especiación, que casi el 100% se encuentran como ion cromato, especie que se considera toxico por su efecto mutagénico en los seres humanos Bartlett y James (1998).

En la figura 13 se presenta el diagrama Eh-pH para el cromo, en esta se observa que el ion cromato predomina en ambientes oxidativos (Eh>0.6) y a pH cercanos a la neutralidad, situación que no coincide con lo encontrado en esta investigación, en el cual es el ion $HCrO_4^-$ es el que predomina en todas las condiciones de óxido-reducción

estudiadas pero un pH alrededor de 4.2. A esta no coincidencia entre los datos experimentales y el diagrama de predominancia no se le tiene explicación dado que para el suelo Inceptisol si se encontró concordancia como se presentara más adelante.

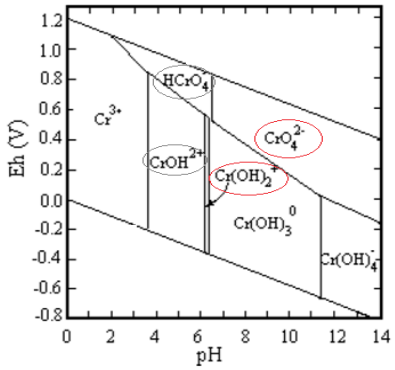

Figura 13. Diagrama Eh-pH para las especies de cromo en solución, círculos en rojo resaltan las especies de Cr (III) y Cr (VI) que predominan en la solución del suelo testigo, especies encerradas en círculos de color negro representas las que se esperó encontrar.

Con respecto al Cr (III) se encontró que la especie $Cr(OH)_2^{+1}$ predomina como única especie en solución, lo que implica que el Cr (III) no interacciona con otros iones presentes en la solución del suelo. Al igual que para las especies de Cr (VI) se observó que la especie predominante (CrO_4^{-2}) no coincide con la especie planteada por el diagrama Eh-pH (figura 13) y para los valores de pH encontrados en la solución del suelo (pH= 3.9 -4.4).

Cuadro 9. Especiación química del cromo expresada en porcentaje y concentraciones del cromo tri y hexavalente en solución de suelo testigo (Los datos son valores medios)

SUELO ANDISOL									
	Especie	Macro			Meso			Micro	
		Días							
		5	15	45	5	15	45	5	15	45
		%							
Cr (VI)	CrO_4^{-2}	96,9	93,4	96,0	95,0	94,6	91,0	95,9	96,4	96,7
	$KCrO_4^-$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0
	$CaCrO_4^0$	3,0	6,6	4,0	4,9	5,3	8,9	4,0	3,5	3,3
	$NaCrO_4^-$	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1
Cr (III)	$Cr(OH)_2^{+1}$	100	100	100	100	100	100	100	100	100
pH		4,4	4,2	4,0	4,4	4,2	4,3	4,1	4,1	3,9
Concentración total en solución mg L^{-1}										
Cr(III)		0,6	0,7	0,8	0,6	0,8	0,9	0,7	0,8	0,9
Cr(VI)		0,2	0,5	0,5	0,2	0,3	0,3	0,2	0,7	0,6

En el cuadro 10 se observa el porcentaje de las especies que forma el Cr (III) y Cr (VI) y las concentraciones totales de estos iones en solución del suelo con aplicación de biosólidos. Las especies que predominaron en esta investigación, tanto de Cr (III) como de Cr (VI), coinciden con las establecidas en los diagramas de predominancia a los valores de valores de pH alrededor de 6 encontradas en solución del suelo como se observa en la figura 15.

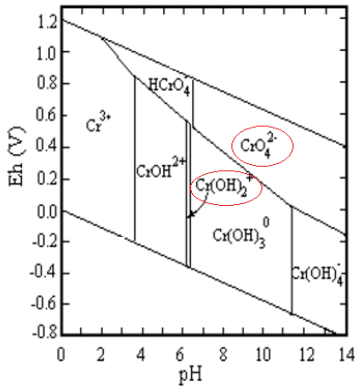

Figura 14. Diagrama Eh-pH para las especies de cromo en solución, círculos en rojo so especies de Cr (III) y Cr (VI) que predominan en la solución del suelo con aplicación de biosólidos a los valores de pH encontrados en el suelo.

El ion cromato fue la especie en mayor porcentaje en solución del suelo con aplicación de biosólidos, las otras especies formadas son el $CaCrO_4^0$ lo cual coincide con el suelo testigo dado que en ambas el catión calcio es predominante en la solución del suelo. Las otras formas encontradas no son relevantes por los valores tan bajos encontrados.

Las concentraciones de Cr (VI) en solución oscilaron entre 0.3 y 6.1 mg L^{-1}, estas concentraciones están en solución del suelo principalmente como ion CrO_4^{-2} el cual se caracteriza por su alta movilidad representando un riesgo ambiental y sanitario si se compara con los límites establecidos por algunas legislaciones ambientales. Las legislaciones ambientales, tanto europea como dominicana, prohíben utilizar biosólidos que al ser aplicados al suelo produzcan 0.084 y 0.05 mg L^1 Cr (VI), debido al carácter cancerígeno de este elemento clasificado por la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC), por lo que se debe plantar medidas inmediatas sobre las altas concentraciones encontradas en los biosólidos.

Con respecto al Cr (III) se encontró que la especie $Cr(OH)_2^{+1}$ predominó como única especie en solución del suelo con aplicación de biosólido, al igual que en el suelo testigo, el Cr (III) no interaccionó con otros iones presentes en la solución del suelo y esta especie coincide con la especie planteada por el diagrama Eh-pH (figura 14) para los valores de pH encontrados en la solución del suelo con aplicación de biosólidos alrededor de 6.

Como se observó en los datos de los cuadros 9 y 10 y en las figuras 14 y 15 parece ser que el diagrama de predominancia de Eh-pH se ajusta a concentraciones de cromo mayores a las encontradas en el suelo testigo como es el caso del suelo con aplicación de biosólidos.

Cuadro 10. Especiación química del cromo expresada en porcentaje y concentraciones del cromo tri y hexavalente en solución de suelo con aplicación de biosólido (Los datos son valores medios).

SUELO ANDISOL + BIOSOLIDO										
Especie		Macro			Meso			Micro		
		Días								
		5	15	45	5	15	45	5	15	45
		%								
Cr (VI)	CrO_4^{-2}	95,6	96,9	100,0	99,9	96,3	89,2	89,7	96,5	96,7
	$KCrO_4^{-}$	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0
	$CaCrO_4^{0}$	4,3	3,0	0,0	0,0	3,4	10,7	10,3	3,4	3,3
	$NaCrO_4^{-}$	0,1	0,1	0,0	0,1	0,3	0,1	0,0	0,0	0,1
Cr (III)	$Cr(OH)_2^{+1}$	100	100	100	100	100	100	100	100	100
pH		5,8	6,2	6,0	5,4	5,6	6,2	6,1	6,1	6,2
Concentración total en solución mg L^{-1}										
Cr(III)		0,4	2,3	3,6	0,5	2,4	3,7	1,7	1,5	2,8
Cr(VI)		1,5	0,3	2,1	1,4	0,6	2,6	0,3	3,1	6,1

5.2.3 Efecto de los tratamientos sobre los iones en solución del suelo Inceptisol

En los cuadros 11 y 12 se presentan las propiedades químicas de la solución del suelo en el suelo testigo y en el suelo con aplicación de biosólidos, igualmente el efecto que tienen tanto las tres condiciones de óxido-reducción estudiadas como el tiempo sobre los iones en solución.

5.2.3.1 Efecto sobre los iones en solución del suelo testigo Inceptisol

A continuación se presenta primero un análisis general de las tendencias observadas por grupo de cationes y aniones y segundo el efecto de las condiciones oxido- reductoras y tiempo de incubación sobre los iones en solución.

El orden en que se encuentran en solución del suelo los cationes metálicos del grupo I y II de la tabla periódica es K> Na> Ca>Mg. Este orden de predominancia entre los iones en la composición del suelo no coincide con el orden de selectividad establecido por las series de carga y radio por Bohn *et al* (2001). Estos resultados están de acuerdo a lo encontrado por Siadekian en 2011 quien reporto que este orden de selectividad no está gobernado por el complejo de cambio lo que altera en muchos casos su relación con la solución del suelo, cuadro 11.

Los iones hierro, manganeso, cobre y cinc disueltos en la solución del suelo están en el orden Fe>Mn>Zn>Cu. Este orden coincide con lo reportado por algunos autores quienes establecen que por lo general el contenido de hierro es relativamente alto, seguido por el manganeso y finalmente por el cobre y el cinc los cuales alcanzan unas pocas partes por millón en la solución del suelo, Fassbender (1975).

En el análisis factorial se encontró interacción triple entre los factores por lo que se presenta el efecto principal de las condiciones de óxido-reducción e independientemente el efecto del tiempo de incubación sobre la concentración de los iones en solución del suelo testigo, en el anexo, tablas 18 y 19 se observa el análisis estadístico realizado a estas variables.

Se encontró principalmente efecto significativo de los tratamientos sobre a las concentraciones de los cationes metálicos Fe, Mn, Cu y Zn, por lo tanto, son estos los iones esencialmente explicados. En cuanto al pH no se encontró efecto significativo pero por su importancia y estar en un rango ácido en el suelo se tratara de explicar su efecto en las otras propiedades del suelo.

El pH de la solución de este suelo permaneció constante en el tiempo y bajo las tres condiciones de óxido-reducción, los valores oscilaron entre 4.6 y 4.8. El hecho de que esta propiedad no fuera alterada por los tratamientos se puede asociar a la capacidad amortiguadora del suelo y de los iones en la solución.

Se encontró un efecto significativo ($p<0.05$) de la variable tiempo sobre las concentraciones de los cationes metálicos del grupo de transición. Se observó que a incrementos en el tiempo de incubación se incrementaba la concentración de los cationes Fe Mn y Zn en la solución del suelo. Este efecto no se observó para el cobre, probablemente por su baja concentración en solución relacionada a la facilidad con la que se combina con la materia orgánica del suelo. La fijación del cobre por la materia orgánica se ha considerado por muchos investigadores como la causa principal de su baja disponibilidad, Loué (1988).

El cambio en las condiciones de óxido-reducción no afectó significativamente la concentración de Fe, Mn y Cu en solución, lo que no coincide con lo planteado por algunos autores, pues la disponibilidad en solución del suelo de estos iones es principalmente gobernada por los fenómenos de óxido-reducción que ocurren en el suelo. Contrario a lo encontrado con estos iones, se observó un efecto significativo ($p<0.05$) sobre los iones Mn. Con el cambio de macroporos hasta microporos el Mn incrementó la concentración de éste ion en solución, muchos autores reportan el complejo comportamiento del manganeso en el suelo debido a los diferentes grados de oxidación (II, III y IV) que posee y a la propiedad de pasar con facilidad de una forma a otra, Adams (1995).

Cuadro 11. Composición química de la solución del suelo testigo en los tres tiempos de incubación y para cada una de las tres condiciones de Oxido-reducción. (Los datos son valores medios)

INCEPTISOL									
SUELO TESTIGO									
Ion	Macro			Meso			Micro		
	Días								
	5	15	45	5	15	45	5	15	45
pH	4,77	4,70	4,63	4,73	4,80	4,80	4,80	4,70	4,73
	Concentración mg L^{-1}								
HCO_3^-	1,37	1,40	1,52	2,27	2,14	2,20	2,52	2,37	3,29
Ca^{+2}	1,49	1,87	6,61	2,68	1,43	4,63	2,03	1,24	7,17
Mg^{+2}	0,53	0,73	2,60	0,40	0,67	2,40	0,82	0,67	2,67
Na^+	2,39	0,31	4,12	3,64	1,31	3,43	4,41	1,38	5,57
K^+	4,82	3,60	2,25	4,98	4,67	3,00	7,76	4,73	4,02
SO_4^{-2}	5,24	13,49	13,85	3,41	8,14	9,47	1,78	6,04	7,73
NO_3^-	1,14	1,11	6,26	1,19	1,23	9,44	1,65	2,33	15,57
Cl^-	10,79	10,44	12,02	4,71	5,14	6,27	3,78	4,04	4,13
Mn^{2+}	0,72	0,99	1,07	11,61	11,54	16,19	14,65	11,38	28,48
$Fe^{2+} + Fe^{3+}$	34,22	36,75	39,98	34,21	36,61	43,07	35,81	36,56	43,00
Cu^{2+}	0,04	0,05	0,05	0,09	0,13	0,67	0,09	0,12	0,12
Zn^{2+}	0,95	1,20	1,97	1,06	1,66	1,86	1,34	2,46	2,80

5.2.3.2 Efecto sobre los iones en solución del suelo Inceptisol con aplicación de biosólidos

Se presenta a continuación una descripción corta de las tendencias observadas en los iones en solución y después el análisis del efecto de los tratamientos estudiados sobre las concentraciones de los iones en solución del suelo con aplicación de biosólidos. La caracterización iónica del suelo, Inceptisol, como resultado de la incorporación de 7.5 ton de biosólido por hectárea se presentan en el cuadro 12.

La aplicación de biosólidos representó una fuente tanto de aniones como de cationes para el suelo. Se encontró que las concentraciones de los iones en la solución del suelo fueron mayores respecto a las de la solución del suelo testigo, observándose incrementos hasta de un 100% como es el caso de los aniones sulfato y cloruros. Un aumento significativo de la concentración de los iones en la solución del suelo por la aplicación de biosólidos, sugiere la ocurrencia de procesos de solubilización del material orgánico por los diferentes procesos y equilibrios químicos que ocurren en el suelo. Varios autores han encontrado estos mismo resultados, Afif *et al* (1995), evaluaron el efecto de la aplicación de estiércol (material orgánico) en el suelo, encontrando que el suelo tuvo mayor disponibilidad de iones por las diferentes reacciones que ocurren entre el suelo y el material orgánico lo cual permitió su liberación a la solución del suelo.

Se observó que las concentraciones en solución del suelo de los cationes divalentes del grupo de los alcalino-térreos de la tabla periódica siguen el orden Ca>Na>K>Mg, nuevamente como ocurrió en el suelo testigo, estos iones no siguieron el orden de selectividad construido a partir de los parámetros de carga y radio lo que se relaciona con el hecho de que este orden no está gobernado esencialmente por el complejo de cambio, como se planteó anteriormente.

Las concentraciones de los iones Fe, Mn, Cu y Zn sobrepasan las encontradas normalmente en la solución del suelo Sposito (1989). La única posibilidad de encontrar estas concentraciones tan altas en la solución del suelo y a los valores de pH encontrados, cercanos a la neutralidad, es que estos iones se encuentren quelatados a las sustancias orgánicas tanto del suelo como a las aportadas por el biosólido puesto que a altos valores de pH resultan bajos niveles de estos iones en solución del suelo.

En el análisis factorial se encontró interacción triple entre los factores por lo que se presenta el efecto principal de las condiciones de óxido-reducción e independientemente el efecto del tiempo de incubación sobre la concentración de los iones en solución del suelo testigo, en el anexo II se observa el análisis estadístico realizado a esta variables.

Se encontró principalmente efecto significativo de los tratamientos sobre a las concentraciones de los cationes metálicos Fe, Mn, Cu y Zn, por lo tanto, son estos los iones esencialmente explicados. En cuanto al pH no se encontró efecto significativo pero por su importancia y estar en un rango ácido en el suelo se tratara de explicar su efecto en las otra propiedades del suelo.

Los valores de pH a lo largo de los tratamientos están en un rango entre moderadamente ácido 5.4 y cercano a la neutralidad 5.9. Éstos valores son mayores a los encontrados en el suelo testigo, lo que puede asociarse a la captura de protones por parte de la materia orgánica presente en el biosólido lo cual reduce la acidez del suelo. Simpson *et al* (2007) encontró que la materia orgánica adicionada por los biosólidos además de proporcionar los recursos energéticos a los microorganismos heterótrofos en forma de carbono lábil, presenta una alta capacidad de atrapar los protones y el aluminio del suelo disminuyendo la acidez del mismo.

El tiempo de incubación incremento significativamente ($p<0.05$) las concentraciones de los cationes divalentes Ca y Mg, los aniones carbonatos, sulfatos y nitratos, y los cationes del grupo de transición Fe, Mn Cu y Zn en la solución del suelo. Estos resultados coinciden con lo reportado por Heathwaite *et al* (2006), quienes encontraron que los biosólidos liberan los iones a la solución del suelo progresivamente en el tiempo, como resultado de los procesos físicos y químicos del material orgánico adicionado con la matriz del suelo.

Las concentraciones de los cationes Fe, Mn, Cu y Zn en las solución del suelo incrementaron con la disminución del cambio de condiciones oxicas a anoxicas, representado por el cambio de macroporos a microporos, contrario a lo observado en el mismo suelo testigo, de aquí, se puede decir que los iones liberados al suelo por el biosólido aplicado fueron más fácilmente afectados por las condiciones de óxido-reducción, de esta manera bajo condiciones de anoxia se observó mayor solubilidad de los metales, este mismo efecto fue observado por Brannon y Patrick (1987);. Masscheleyn *et al* (1991 b), quienes encontraron que la reducción del nivel de oxígeno en suelos enmendados con biosólido causaba incrementos en las concentraciones de hierro, manganeso y otros iones en solución del suelo.

Cuadro 12. Composición química de la solución del suelo con aplicación de biosólido en los tres tiempos de incubación y para cada una de las tres condiciones de óxido-reducción (Los datos son valores medios).

INCEPTISOL									
SUELO + BIOSOLIDO									
ION	Macro			Meso			Micro		
	Días								
	5	15	45	5	15	45	5	15	45
* pH	5,40	5,67	5,90	5,57	5,63	5,80	5,57	5,70	5,77
	Concentración mg L^{-1}								
HCO_3^-	3,58	3,85	6,04	3,03	4,29	4,83	1,92	3,85	4,64
Ca^{+2}	3,73	5,15	6,15	4,67	5,73	6,71	6,43	7,10	9,13
Mg^{+2}	1,13	2,67	4,27	1,73	3,73	4,53	2,53	4,33	7,07
Na^+	1,85	5,83	4,15	3,27	6,53	4,22	4,35	3,83	5,16
K^+	4,38	4,49	4,21	3,46	4,54	3,07	0,88	2,87	1,82
SO_4^{-2}	32,53	27,93	98,29	26,29	66,99	117,14	16,12	117,55	179,06
NO_3^-	2,68	3,41	16,30	4,47	4,63	20,40	6,12	6,21	25,00
Cl^-	59,08	42,68	41,80	48,68	41,45	44,24	44,43	42,45	40,53
Mn^{2+}	5,10	4,97	5,60	7,67	7,83	8,07	11,22	10,90	13,17
$Fe^{2+} + Fe^{3+}$	76,70	80,51	86,75	77,28	84,88	92,47	82,58	89,01	99,21
Cu^{2+}	0,15	0,70	3,10	1,34	1,24	3,64	1,87	2,03	5,08
Zn^{2+}	3,98	5,55	10,96	5,56	8,26	11,96	7,81	11,91	14,56

*Clasificación pH según el IGAC: valores extremadamente ácidos (4.6-5.0), moderadamente ácidos 5.0 -6.5

5.2.3.3 Efecto de los tratamientos tiempo de incubación y condiciones redox sobre el cromo hexavalente y trivalente en solución del suelo Inceptisol con y sin aplicación de biosólidos

Teniendo en cuenta que uno de los objetivos de ésta tesis fue estudiar el efecto de la actividad oxídativa y reductora sobre la especiación de cromo en suelos que han sido sometidos a diferentes tiempos de incubación con biosólidos, en las figura 15 y 16 se presentan los resultados de dichos tratamientos. Se evaluaron independientemente los efectos principales del tiempo de incubación y de las tres condiciones de óxido-reducción sobre las dos formas de cromo en solución del suelo debido a que se encontró interacción triple entre los factores estudiados. Los resultados del análisis estadístico se presentan en el anexo III, tablas 18 y 19.

Las concentraciones de Cr (III) y Cr (VI) encontradas en el suelo con aplicación de biosólidos fueron 4 a 5 veces mayores que las del suelo testigo. Sotelo (2009), encontró que la aplicación de biosólidos, provenientes de la misma planta de tratamiento a la cual pertenecen los materiales orgánicos investigados en este estudio, incrementó entre un 100 y un 200% el contenido de Cr en aguas subterráneas recolectadas por lisímetros a diferentes profundidades en suelos de vocación lechera del norte de Antioquia.

En el suelo testigo (figura 15 A) se encontró la presencia de las dos formas de cromo, Cr III y Cr VI. Estas dos formas de cromo necesariamente proceden del material parental del suelo, puesto que, se aseguró que la muestra de suelo recolectada no estuviera sometida a fuentes antropogénicas de contaminación. Richard y Bourg (1991) han reportado

concentraciones hasta de 100µg g^{-1} en suelos de origen grabo y hasta concentraciones 10 veces mayores en suelos de origen escocés.

Incrementos en el tiempo de incubación incrementaron significativamente la concentración de Cr (III) y Cr (VI), en la solución del suelo, tanto en el suelo testigo como en el suelo con aplicación de biosólidos, como se observa en las figuras 15 A y 15 B. Grove y Ellis (1980), evaluaron el efecto del pH y el tiempo de incubación del suelo con biosólidos sobre la química del Cr (III) y Cr (VI) en un Entic Haplorthod, ellos encontraron que tanto el Cr (III) como el Cr (VI) aumentaron su concentración con el tiempo de incubación.

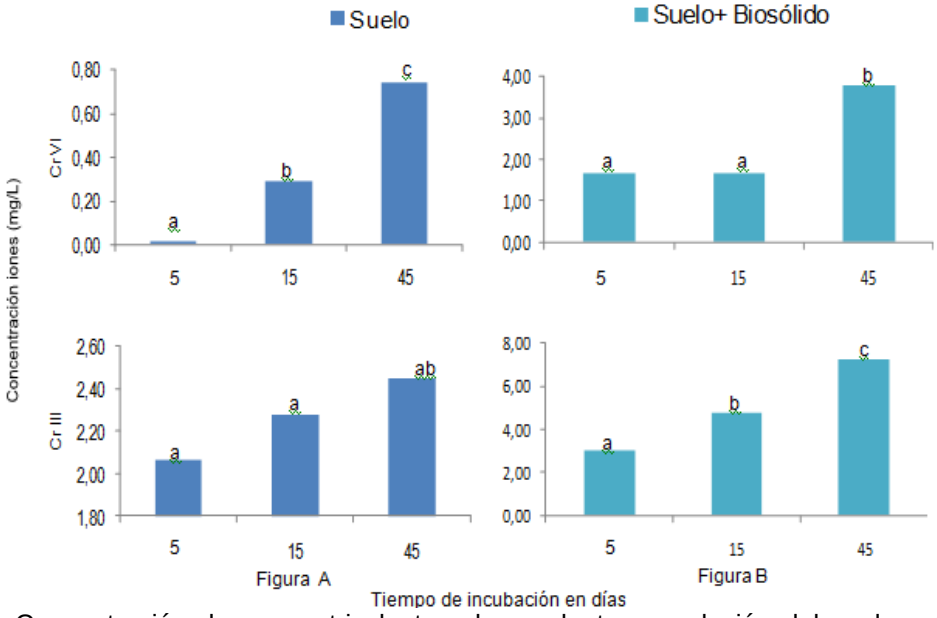

Figura 15**.** Concentración de cromo trivalente y hexavalente en solución del suelo a través del tiempo de incubación tanto en el suelo testigo (A) como en el suelo con aplicación de biosólidos (B), *Columnas con letras diferentes indican que hubo diferencia significativa (Prueba F,* P≤*0.05).*

El efecto del cambio en las condiciones de óxido- reducción sobre las especies de Cr (III) y Cr (VI) en solución del suelo se presentan en la figura 16.

El cambio de la condición oxica (macroporos) a condición anoxica (microporos), en el suelo testigo, disminuyó significativamente (P>0.05) la concentración de Cr (VI), e incremento la de Cr (III) en solución del suelo, figura 16A. Este mismo efecto sobre las formas de Cr (III) y Cr (VI) en solución del suelo fue observado en los suelos con aplicación de biosólidos (figura 16B). El efecto de las condiciones oxido-reductoras sobre la concentración de Cr (III) y Cr (VI) en solución del suelo, con aplicación de biosólido, fue mucho más evidente que las observadas en el suelo testigo, por ejemplo, la concentración de Cr (VI) en solución disminuyó cuatro unidades en el suelo con aplicación de biosólidos, al pasar de condiciones oxicas a anoxicas, mientras que en el suelo testigo disminuyó solo una unidad.

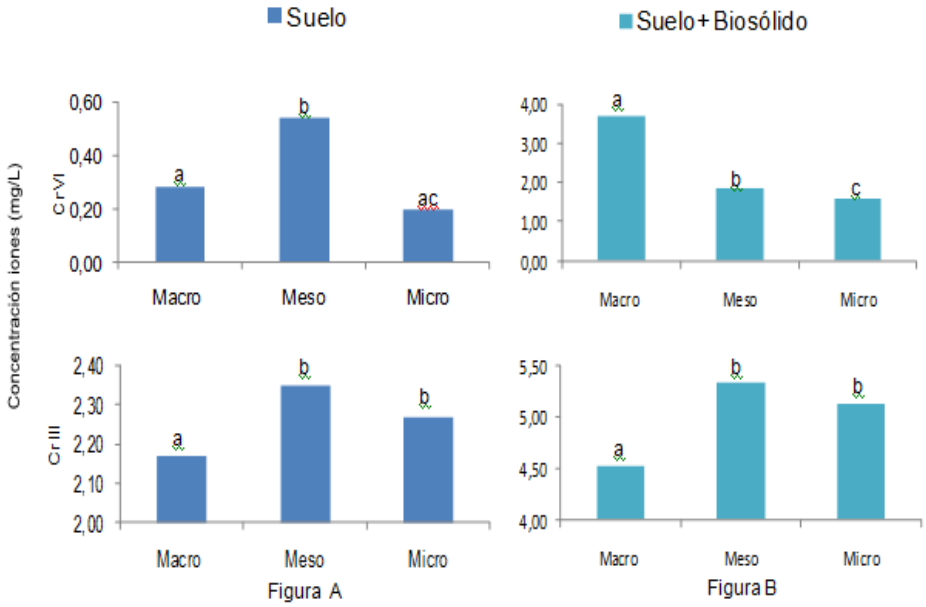

Figura 16. Concentración de Cr (III) y Cr (VI) en solución del suelo testigo (A) y suelo con aplicación de biosólido (B), bajo diferentes condiciones de distribución de poros (diferentes condiciones de óxido-reducción), *Columnas con letras diferentes indican que hubo diferencia significativa (Prueba F,* P≤*0.05).*

Con el fin de ilustrar el efecto de los tratamientos sobre las formas de Cr (III) y Cr (VI) en solución del suelo, y teniendo en cuenta lo importante que resulta conocer si el cromo es afectado por la actividad oxídativa y reductiva del suelo, como parte del cumplimiento al objetivo de esta investigación, se presentan en el cuadro 13 los porcentajes de Cr (III) con relación al Cr total con el fin de conocer qué porcentaje de Cr (VI) se redujo a formas de Cr (III) o viceversa.

La relación planteada Cr (III)/Cr $_{(total)}$ para el suelo testigo y suelo con aplicación de biosólidos se presenta en el cuadro 13.

En el suelo con aplicación de biosólidos se observa para los tiempos de incubación 15 y 45 días, que, el porcentaje de Cr (III) incrementa con el cambio de condiciones oxicas a anoxicas en el suelo, representado por el cambio de macro a microporosidad. Este incremento resulta porque de un 10 a un 20% del Cr total presente como Cr (VI) ha pasado a la forma de Cr (III) por procesos de reducción. La reducción de Cr (VI) a Cr (III) se observó también en el suelo testigo como se observa en el cuadro 12.

Lo anteriormente explicado, indica que existe la posibilidad de que cambios en las condiciones de porosidad del suelo generen reacciones de oxidación o reducción del cromo presente en el suelo. Estos resultados coinciden con los resultados de diferentes investigadores como Bartlett y Kimble 1976a, b; Bartlett y James 1979; Wittbrodt y Palmer 1995; Makino *et al* 1998, quienes encontraron que las reacciones de óxido-reducción en el suelo pueden convertir Cr (III) a Cr (VI) y viceversa.

Cuadro 13. Relación de Cr (III)/Cr_{total} en solución del suelo para las dos condiciones experimentales evaluadas.

Relación Cr (III) / Cr (total)						
	Suelo + biosólido			Suelo testigo		
Condiciones oxido-reducción / Tiempo (días)	Macro	Meso	Micro	Macro	Meso	Micro
5	1,00	1,00	1,00	0,55	0,81	0,56
15	0,89	0,80	1,00	0,58	0,83	0,84
45	0,80	0,85	0,91	0,53	0,67	0,82

5.2.3.4 Especiación de cromo en el suelo Inceptisol

El Análisis especiación de cromo mediante el programa de especiación Visual Minteq 3.0 produjo información sobre las concentraciones de las formas químicas de este elemento en el suelo testigo y suelo con aplicación de biosólidos.

En el cuadro 14 se presenta la especiación química del cromo en solución del suelo testigo para las condiciones de macro, meso y microporos y en los tres tiempos de incubación estudiados. Se encontró mediante el programa de especiación que tanto el Cr (VI) como el Cr (III) forman dos especies químicas, en el anexo IV, tablas 24 y 25 se presenta las salidas del programa Visual Minteq 3.0.

Se observó que no hubo un efecto significativo de las condiciones experimentales sobre las especies que forma el Cr (III) y Cr (VI). Es decir independientemente de ellas el Cr (VI) predomina como CrO_4^{-2} y $HCrO_4^-$ y el Cr (III) como $Cr(OH)_2^{+1}$ y $Cr(OH)^{+2}$.

Se encontró que entre un 70 y un 80% del Cr (VI) se encuentra como ion libre CrO_4^{-2} y en un porcentaje menor como $HCrO_4^-$. Esto implica que el Cr (VI) no interacciona con otros iones diferentes al ion hidrogenión en solución del suelo.

Adicionalmente, en el cuadro 14 se indica también que los valores totales de Cr (VI) en solución del suelo se encuentran entre 0.27 y 1.05 mg L^{-1}. De acuerdo a los resultados de especiación casi el 80% de este Cr (VI) se encuentra como especies de ion cromato, especie que se considera toxico por su efecto cancerígeno y mutagénico en los seres vivos causando daños a órganos como el hígado, riñón y pulmones IARC (1993)

En la figura 17 se presenta el diagrama Eh-pH para el cromo, en esta se observa que el ion cromato predomina en ambientes oxidativos (Eh>0.6) y a pH cercanos a la neutralidad, situación que no coincide con lo encontrado en esta investigación, en el cual es el ion CrO_4^{-2} el que predomina en todas las condiciones de óxido-reducción estudiadas pero un pH alrededor de 4.8, sin embargo, aunque en menores porcentajes si se observó la presencia del ion $HCrO_4^{-2}$ el cual debería predominar teóricamente. A esta no coincidencia entre los datos experimentales y el diagrama de predominancia pe-pH para él cromo no se le tiene explicación.

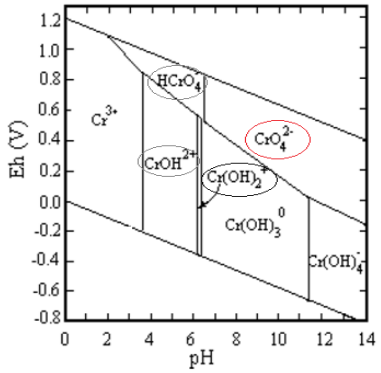

Figura 17. Diagrama Eh-pH para las especies de cromo en solución, los círculos resaltan las especies de Cr (VI) y Cr (III) encontradas en la solución del suelo testigo, la especie encerrada en el círculo de color rojo representa la especie de Cr (VI) encontrada en solución que teóricamente no se esperó encontrar, a los valores de pH del suelo.

Para el Cr (III) se encontró que la especie $Cr(OH)^{+2}$ predominó en solución con porcentajes entre 80 y 98% y en un menor porcentaje como $Cr(OH)_2^{+1}$. Estos resultados coinciden con la especie planteada teóricamente por el diagrama Eh-pH (figura 18) para los valores de pH encontrados en la solución del suelo alrededor de 4.8. Ritchie y Sposito (1995) encontraron que a valores de pH como los encontrados en este suelo la forma dominante de Cr (III) son los productos de la hidrólisis del $Cr(OH)_3$ principalmente el $Cr(OH)^{2+}$ tal y como se encontró en esta investigación.

Cuadro 14. Especiación química del cromo expresada en porcentaje y concentraciones del cromo tri y hexavalente en solución de suelo sin aplicación de biosólido. (Los datos son valores medios).

SUELO TESTIGO										
		Macro			**Meso**			**Micro**		
		Días								
		5	**15**	**45**	**5**	**15**	**45**	**5**	**15**	**45**
	Especie	**%**								
Cr (VI)	CrO_4^{-2}	78,0	86,0	95,0	80,0	75,0	88,0	77,0	63,0	76,0
	$HCrO_4^{-}$	21,0	12,0	4,0	19,0	24,0	10,0	22,0	25,0	23,0
Cr (III)	$Cr(OH)_2^{+1}$	19,0	22,0	19,0	17,0	12,0	16,0	14,0	10,0	2,0
	$Cr(OH)^{+2}$	81,0	78,0	80,0	82,0	88,0	94,0	86,0	90,0	98,0
pH		4,77	4,70	4,63	4,73	4,80	4,80	4,80	4,70	4,73
Concentración mg L^{-1}										
Cr (III)		2,06	2,10	2,35	2,10	2,44	2,50	2,03	2,29	2,49
Cr (VI)		0,00	0,27	0,59	0,00	0,60	1,05	0,00	0,01	0,59

En el cuadro 15 se observa el porcentaje de las especies que forma el Cr (III) y Cr (VI) y las concentraciones totales de estos iones en solución del suelo con aplicación de biosólidos. Las especies tanto de Cr (VI) como de Cr (III) que predominaron en solución coincidieron con las establecidas en los diagramas de predominancia, a valores de pH alrededor de 5.6 encontrados en solución del suelo, como se observa en la figura 18.

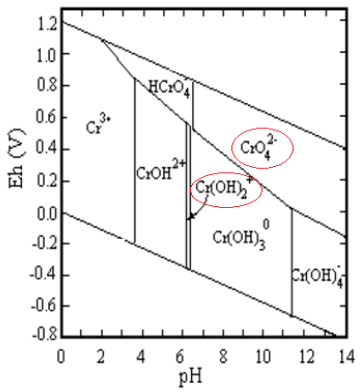

Figura 18. Diagrama Eh-pH para las especies de cromo en solución, círculos en rojo son las especies de Cr (III) y Cr (VI) que predominan en la solución del suelo con aplicación de biosólidos y que coinciden con el diagrama a los valores de pH encontrados en el suelo.

Con respecto a las especies de Cr (VI) en solución del suelo se encontró que el ion CrO_4^{-2} fue la especie de mayor porcentaje en solución seguida por el $FeCrO_4$. Cabe resaltar el efecto del Fe que por ser el catión de mayor concentración en la solución del suelo (cuadro 12) influye en la especiación al formar el par iónico con el Cr.

Las concentraciones de Cr (VI) en solución oscilaron entre 0.9 y 2.03 mg L^{-1}, estas concentraciones se encuentran en solución del suelo, principalmente, como ion CrO_4^{-2} el cual es muy móvil y altamente toxico como ya se ha explicado. Este hecho comunica del riesgo ambiental y sanitario que representa el encontrar en solución del suelo éstos niveles, si se tiene en cuenta los límites establecidos por algunas legislaciones ambientales, tanto europeas, Directiva (86/278 CEE), como dominicanas, las cuales prohíben utilizar biosólidos que al ser aplicados al suelo produzcan 0.084 y 0.05 mg L^1 de Cr (VI) respectivamente, debido al carácter toxico de las especies de Cr (VI).

Con respecto al Cr (III) se encontró que la especie $Cr(OH)_2^{+1}$ predominó como única especie en solución del suelo con aplicación de biosólido, al igual que en el suelo testigo, el Cr (III) no interaccionó con otros iones presentes en la solución del suelo y esta especie coincide con la especie planteada por el diagrama Eh-pH (figura 15) para los valores de pH encontrados en la solución del suelo con aplicación de biosólidos alrededor de 6.

El 100% de Cr (III) se encontró como $Cr(OH)_2^{+1}$ en la solución del suelo con aplicación de biosólidos, esto concuerda con la especie que predomina teóricamente en el diagrama Eh-pH a los valores de valores de pH alrededor de 6 encontrados en este suelo, como se observa en la figura 18.

Cuadro 15. Especiación química del cromo expresada en porcentaje y concentraciones del cromo tri y hexavalente en solución de suelo con aplicación de biosólido. (Los datos son valores medios).

SUELO INCEPTISOL + BIOSÓLIDO										
		Macro			Meso			Micro		
		Días								
	Especie	5	15	45	5	15	45	5	15	45
		%								
Cr (VI)	CrO_4^{-2}	67,0	63,0	58,0	65,0	56,0	50,0	67,0	48,0	41,0
	$CaCrO_4°$	10,0	8,0	4,0	8,0	8,0	7,0	3,0	8,0	7,0
	$FeCrO_4$	23,0	29,0	38,0	27,0	36,0	43,0	30,0	44,0	52,0
Cr (III)	$Cr(OH)_2^{+1}$	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
pH		5,40	5,67	5,90	5,57	5,63	5,80	5,57	5,70	5,77
Concentración mg L^{-1}										
Cr (III)		2,43	4,29	6,86	3,95	4,59	7,48	2,61	5,39	7,42
Cr (VI)		2,03	3,07	6,12	0,91	0,93	3,69	2,08	1,05	1,61

5.2.4 Efecto sobre los iones en solución del suelo Oxisol

En los cuadros 16 y 17 se presentan las propiedades químicas de la solución del suelo en el suelo testigo y en el suelo con aplicación de biosólidos, igualmente el efecto que tienen tanto las tres condiciones de óxido-reducción estudiadas como el tiempo sobres los iones en solución.

5.2.4.1 Efecto sobre los iones en solución del suelo testigo Oxisol

A continuación se presenta primero un análisis general de las tendencias observadas por grupo de cationes y aniones y segundo el efecto de las condiciones oxido- reductoras y tiempo de incubación sobre los iones en solución.

Las concentraciones de los cationes metálicos alcalinotérreos se presentan en el cuadro 16. El orden en que se presentaron en la solución del suelo fue Ca>Mg>Na>K, éste orden coincidió con el orden establecido por las series de selectividad construidas a partir de los parámetros fundamentales de carga y radio, Bohn *et al* (2001), que establece que los iones que predominan en la solución son los de mayor carga y le siguen en orden decreciente los de menor carga y radio iónico.

Se encontró que los aniones cloruros y nitratos prevalecieron sobre los iones sulfatos y bicarbonatos en la solución del suelo. Kinjo en 1972 encontró que los iones fosfatos y los sulfatos eran más fuertemente adsorbidos por la superficie coloidal del suelo que los nitratos a valores de valores de pH ácidos lo que coincide con los resultados de nuestra investigación, puesto que, el nitrato predomino sobre la concentración del ion sulfato en la solución del suelo a valores de valores de pH alrededor de 4.7.

Los iones hierro, manganeso, cobre y cinc disueltos en la solución del suelo están en el orden Fe>Mn>Zn>Cu, como se observa en el cuadro 15. Este orden en solución coincide con lo reportado por algunos autores quienes establecen que, por lo general, el contenido de Fe es relativamente alto en comparación con el del Mn, Cu y Zn en la solución del suelo, Fassbender (1975). Las bajas concentraciones de Mn se pueden asociar a las altas

concentraciones de Fe en solución, puesto que, estos dos elementos son antagónicos, tal y como lo describen Kabata-Pendias y Pendias (1986), y Sposito (1984).

En el análisis factorial se encontró interacción triple entre los factores por lo que se presenta el efecto principal de las condiciones de óxido-reducción e independientemente el efecto del tiempo de incubación sobre la concentración de los iones en solución del suelo testigo, en el anexo III, tablas 20 y 21, se observa el análisis estadístico realizado a estas variables.

Se encontró principalmente efecto significativo de los tratamientos solo sobre algunos iones en solución, por lo tanto, son estos los iones esencialmente explicados. En cuanto al pH no se encontró efecto significativo pero por su importancia y estar en un rango ácido en el suelo se tratara de explicar su efecto en las otra propiedades del suelo.

Las soluciones del suelo Oxisol presentaron valores de pH extremadamente ácidos bajo todos los tratamientos, y no se encontró diferencia significativa del efecto del tiempo de incubación y de las tres condiciones de óxido-reducción sobre esta variable. El hecho de la no significancia encontrada se puede asociar a la capacidad amortiguadora de la fase sólida y de la solución del suelo. Al igual que para el pH, los tratamientos no causaron un efecto significativo sobre la concentración de los iones Fe, Mn, Cu y Zn en solución.

Se observó un efecto significativo ($P<0.05$) tanto del tiempo de incubación como de las condiciones de óxido-reducción sobre la concentración de los aniones en solución, excepto para el ion bicarbonato. En el tratamiento bajo condiciones anoxicas, representado por microporos, se observó una menor concentración de sulfatos y nitratos. Jury *et al* (1991) encontraron por medio de las cinéticas de equilibrio de las reacciones de nitrificación y sulfatación que la disponibilidad de estos iones en solución disminuye cuando el suelo ha sido sometido a condiciones de anoxia, como se observó en este suelo, ver cuadro 16.

Cuadro 16. Composición química de la solución del suelo sin aplicación de biosólido con tres tiempos de incubación y para cada una de las porosidades. (Los datos son valores medios).

OXISOL									
SUELO TESTIGO									
Ion	**Macro**			**Meso**			**Micro**		
	Días								
	5	**15**	**45**	**5**	**15**	**45**	**5**	**15**	**45**
pH	4,8	4,7	4,6	4,8	4,6	4,7	4,8	4,8	4,7
	Concentración mg L^{-1}								
HCO_3^-	2,0	2,1	2,1	2,9	2,8	2,9	3,0	3,0	3,3
Ca^{+2}	10,1	9,2	4,1	10,3	9,8	6,5	10,7	8,2	6,9
Mg^{+2}	2,3	3,3	3,9	2,7	4,3	5,6	3,6	4,7	21,3
Na^+	3,5	4,6	4,5	3,4	4,8	4,7	4,6	5,3	4,8
K^+	5,7	5,9	1,8	4,3	5,0	2,7	4,9	4,2	3,0
SO_4^{-2}	3,6	11,8	12,2	2,3	6,5	7,8	0,8	4,4	6,1
NO_3^-	10,3	16,1	18,4	7,5	12,3	14,6	5,7	9,6	10,4
Cl^-	176,0	72,4	72,8	177,8	76,1	76,5	182,9	173,7	156,1
Mn^{2+}	3,3	3,3	3,4	3,3	3,3	3,4	3,2	3,2	3,3
$Fe^{2+} + Fe^{3+}$	33,4	33,4	35,5	33,2	33,3	39,7	33,2	33,2	39,6

Cu^{2+}	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,8	0,2	0,2	0,2
Zn^{2+}	0,9	0,8	1,0	0,6	0,8	1,0	1,1	1,6	1,9

5.2.4.2 Efecto sobre los iones en solución del suelo Oxisol con aplicación de biosólidos

Se presenta a continuación una descripción corta de las tendencias observadas en los iones en solución y después el análisis del efecto de los tratamientos estudiados sobre las concentraciones de los iones en solución del suelo con aplicación de biosólidos La caracterización iónica del suelo, Oxisol, como resultado de la incorporación de 7.5 ton de biosólido por hectárea se presentan en el cuadro 17.

Los valores de pH a lo largo de los tratamientos están en un rango entre moderadamente ácido 5.5 y cercanos a la neutralidad 5.9. Éstos valores son mayores a los encontrados en el suelo testigo, lo que pude asociarse a la captura de iones H^+ por la materia orgánica presente en los biosólidos, Alcañiz *et al* (1996), estudiaron los biosólidos como enmienda orgánica para mejorar los substratos edáficos que resultaban de las explotaciones mineras a cielo abierto para favorecer el desarrollo vegetal y encontraron que la materia orgánica del biosólido se comportaba como un sumidero de protones mejorando el pH del suelo, como se ha explicado anteriormente.

La aplicación de biosólidos representó una fuente iónica para la solución del suelo, puesto que, se encontró concentraciones de aniones y cationes en solución mucho mayores que las encontradas en el suelo testigo (cuadro 16). Es de resaltar el incremento de los iones calcio, cloruros y nitratos en más de un 100% con respecto al suelo testigo, la liberación de iones a la solución del suelo por el biosólido ha sido reportada ya por muchos autores, Bettiol y Camargo en el 2006 encontraron incrementos en las concentraciones de la solución del suelo hasta 4 veces mayores que los valores encontrados en la solución del suelo sin aplicación de biosólidos. Las concentraciones tan elevadas de iones cloruros en la solución del suelo se puede asociar al origen industrial y doméstico del material orgánico adicionado, Zapata *et al (*2009), reportaron valores extremadamente altos de estos aniones en lixiviado de suelos del norte de Antioquia acondicionados durante 5 años con este mismo material orgánico producido en Medellín.

Los contenidos de los cationes del grupo I y II de la tabla periódica, son bastante elevados en comparación a los contenidos que normalmente se encuentra en solución del suelo, Sposito (1989). El catión más abundante fue el Ca, el Mg alcanzo concentraciones hasta de 18ppm y las concentraciones de Na supero las de K. Éste orden en la disponibilidad de los iones en solución (Ca>Mg>Na>K), se puede asociar q que los cationes bivalentes tienden a ser retenidos en el complejo de cambio con mayor fuerza que los iones monovalentes y por lo tanto están menos expuestos a la lixiviación, y así, en mayor proporción en la solución del suelo, al igual que lo plantea la serie liotrófica de carga y radio iónico, Bohn *et al* (2001).

Es validó resaltar las concentraciones tan elevadas de Fe, en algunos tratamientos hasta de 90 mg L^{-1}, encontradas en la solución del suelo, puesto que, a valores de pH cercanos a la neutralidad como los encontrados en estos suelos, la disponibilidad de este catión disminuye. La única posibilidad de encontrar estas concentraciones es que estos iones se

encuentren quelatados a las sustancias orgánicas tanto del suelo como a las aportadas por el biosólido, como se ha planteado anteriormente.

En el análisis factorial se encontró interacción triple entre los factores por lo que se presenta el efecto principal de las condiciones de óxido-reducción e independientemente el efecto del tiempo de incubación sobre la concentración de los iones en solución del suelo testigo, en el anexo II se observa el análisis estadístico realizado a esta variables.

El tiempo de incubación y condiciones de óxido-reducción no tienen un efecto significativo sobre los valores de valores de pH de la solución del suelo, lo cual se puede asociar, como se ha mencionado anteriormente, a la capacidad amortiguadora del suelo.

El cambio de condiciones oxicas a anoxicas tuvo un efecto altamente significativo ($P<0.01$) sobre los cationes del grupo I y II de la tabla periódica, los iones Ca, Mg y Na incrementaron, mientras que, el K disminuyó. La cantidad de calcio alcanzo proporciones de hasta 137 mg L^{-1}, lo que indica que las condiciones redox tienen una alta influencia sobre los cationes Ca, Mg y Na que han sido adicionados por fuentes antropogénicas, es este caso por el biosólido, puesto que, no se encontró esta alta significancia en el suelo testigo.

El paso de condiciones oxicas a condiciones anoxicas incrementó la disponibilidad de los aniones en solución, especialmente la concentración de nitratos, cuya valor incrementó casi 200 veces, inclusive, superando valores reportados en soluciones de suelos con aplicación de biosólidos, Álvarez *et al* (1992a, b). Para la mayoría de los aniones el incremento supero el 100% de la concentración encontrada bajo condiciones anoxicas (microporos).

Las condiciones de óxido-reducción incrementaron significativamente ($p<0.05$) la concentración de los iones Cu, Zn y Mn en solución, mientras que, disminuyeron la concentración de Fe. Bajo condiciones anoxicas se esperaría una mayor concentración de Fe que bajo condiciones oxicas, contrario a lo observado en este suelo, lo que puede asociarse a que probablemente el Fe libre en la solución del suelo está asociándose rápidamente a los aniones orgánicos e inorgánicos de la solución del suelo y a los aniones aportados al suelo por el biosólido. Schewertmann y Taylor 1989 reportaron eficiencias de hasta un 70% en la retención de aniones y metales pesados, como Pb, Co, Cr y Ni, por parte del hierro.

Cuadro 17. Composición química de la solución del suelo con aplicación de biosólido con tres tiempos de incubación y para cada una de las porosidades. (Los datos son valores medios).

OXISOL									
SUELO + BIOSOLIDO									
Ion	Macro			Meso			Micro		
	Días								
	5	15	45	5	15	45	5	15	45
pH	5,0	5,7	5,7	5,5	5,7	5,7	5,5	5,5	5,9
	Concentración mg L^{-1}								
HCO_3^-	1,8	1,8	1,9	2,7	2,6	2,6	2,7	2,8	3,0
Ca^{2+}	12,2	21,6	25,0	13,4	28,1	127,6	14,1	29,6	137,0
Mg^{2+}	7,1	9,9	11,3	7,1	11,4	13,1	8,3	12,3	15,7
Na^+	1,5	4,6	10,9	1,7	3,3	14,7	2,5	2,2	18,9
K^+	8,9	5,5	9,2	3,9	4,4	1,3	3,4	3,9	0,9
SO_4^{-2}	21,9	20,6	102,7	15,6	58,7	121,1	7,1	85,5	167,6
NO_3^-	21,0	25,1	188,9	26,9	33,6	209,1	30,6	86,5	222,3
Cl-	195,6	201,8	199,4	195,0	199,1	209,9	191,6	195,6	240,6
Mn^{2+}	7,8	7,1	9,7	11,6	10,0	13,2	14,6	13,0	16,3
$Fe^{2+} + Fe^{3+}$	90,8	92,2	93,4	64,9	71,5	69,5	55,5	59,8	53,4
Cu^{2+}	0,4	1,0	3,7	1,8	1,5	4,2	2,0	2,3	5,7
Zn^{2+}	3,8	4,6	10,1	4,1	7,4	11,1	6,9	11,0	14,7

5.2.4.3 Efecto de los tratamientos tiempo de incubación y condiciones redox sobre el cromo hexavalente y trivalente en solución del suelo Oxisol con y sin aplicación de biosólidos

Teniendo en cuenta que uno de los objetivos de ésta tesis fue estudiar el efecto de la actividad oxídativa y reductora sobre la especiación de cromo en suelos que han sido sometidos a diferentes tiempos de incubación con biosólidos, en las figuras 19 y 20 se presentan los resultados de dichos tratamientos. Se evaluaron independientemente los efectos principales del tiempo de incubación y de las tres condiciones de óxido-reducción sobre las dos formas de cromo en solución del suelo debido a que se encontró interacción triple entre los factores estudiados. Los resultados del análisis estadístico se presentan en el anexo III, tablas 22 y 23.

La concentración de Cr (III) y Cr (VI) encontradas en el suelo con aplicación de biosólidos fueron significativamente superiores a las del suelo testigo, siendo responsable de este incremento la incorporación de biosólidos al suelo, figuras 19 y 20. Ahumada (2004) y Zapata *et al* (2009) encontraron que la aplicación de estos mismos materiales al suelo contribuyen al incremento de compuestos tóxicos de origen orgánico e inorgánico tales como Cr, Cd, Pb y Ni.

En el suelo testigo (figura 19 A) se encontró tanto Cr (III) como Cr (VI), el cual se considera de origen geogénico. Aunque la principal roca que aporta este elemento al suelo, la cromita, es extremadamente insoluble se han encontrado contenidos en el suelo, en general, en un rango entre 0 y 200 mg kg^{-1}, Bourrelier y Berthelin (1998). El cromo encontrado en el suelo testigo se puede asociar al aporte hecho por el material parental, debido a que, se tomó la precaución de que la muestra de suelos estuviera libre de contaminación por fuentes externas.

Se observó que el incremento en el tiempo de incubación no causó un efecto significativo sobre la concentración de Cr (VI) pero si incrementó significativamente (P<0.05) la concentración de Cr (III) tanto en el suelo testigo como en el suelo con aplicación de biosólidos, como se presenta en las figuras 19A y 19 B. El incremento en la concentración de Cr (III) en el suelo con aplicación de biosólidos se puede asociar a que, el cromo aportado por el biosólido en el tiempo llega al suelo principalmente como cromo trivalente y una gran proporción del cromo total permanece en esta forma, diferentes investigadores plantean que es la termodinámica del proceso de reducción que predominan en el suelo cuando se adicionan este tipo de materiales, Harter y Naidu (1995).

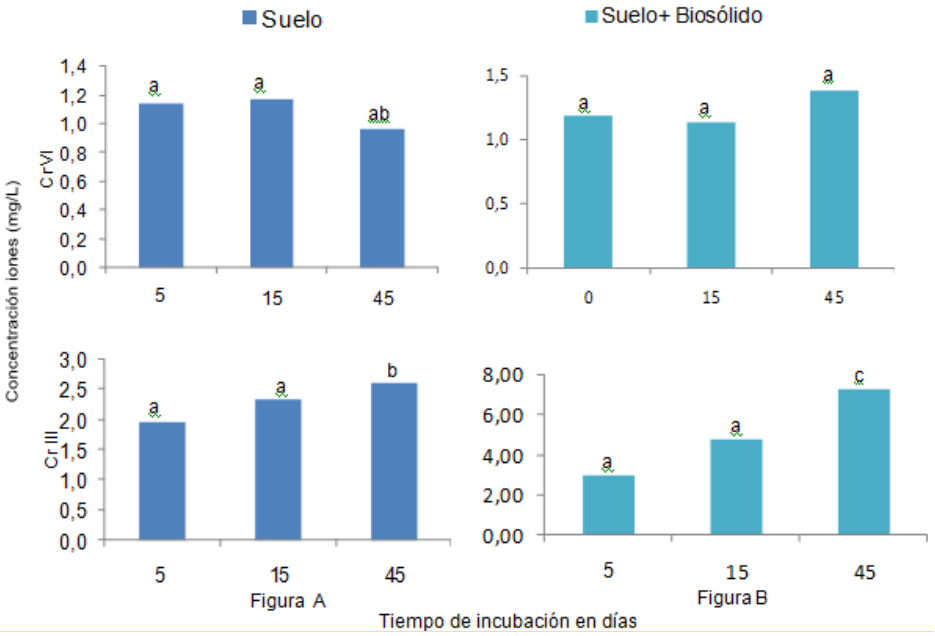

Figura 19**.** Concentración de cromo trivalente y hexavalente en solución del suelo a través del tiempo de incubación en el suelo testigo (A) y suelo con aplicación de biosólido (B). *Columnas con letras diferentes indican que hubo diferencia significativa (Prueba F,* P≤*0.05).*

El efecto del cambio en las condiciones redox sobre las especies de Cr (III) y Cr (VI) en solución del suelo se observa en la figura 20. Tanto el cromo del suelo producto de la meteorización de su material parental (figura 20A) como el adicionado por la aplicación de biosólidos al suelo (Figura 20B) fueros afectados por los cambios en la porosidad del suelo.

Las formas de Cr (VI) disminuyeron significativamente, P<0.05, por el cambio de condiciones oxicas a anoxicas, mientras que, las concentraciones de Cr (III) en solución del suelo disminuyeron, esto ocurrió tanto en el suelo testigo como en el suelo con aplicación de biosólidos. El incremento de una u otra especie en solución implica la oxidación o reducción de las dos formas de cromo, puesto que, la concentración total de cromo se mantuvo constante. Aunque existen muchos investigadores que afirman que la oxidación del cromo trivalente a especies de cromo hexavalente no se da en las condiciones del suelo, existen muchos otros como Bartlett y James (1979) que demostraron que el Cr (III) se oxida a Cr (VI) en muestras de suelos frescos cuando son

sometidos a cambios en las condiciones redox, tal y como se observó en esta investigación.

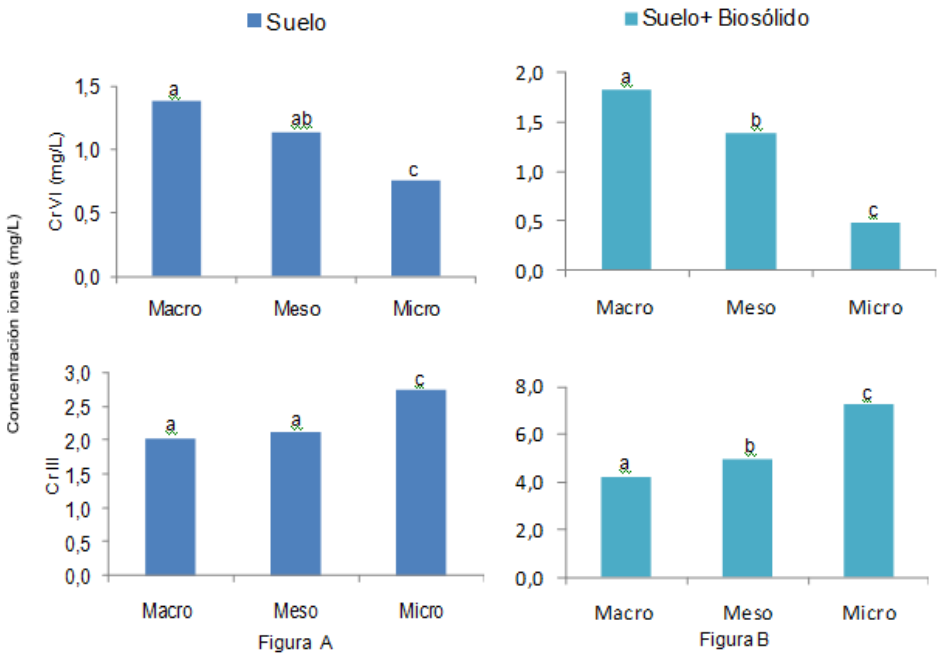

Figura 20. Concentración de cromo trivalente y hexavalente en solución del suelo a través del tiempo de incubación con y sin aplicación de biosólido, *Columnas con letras diferentes indican que hubo diferencia significativa (Prueba F,* P≤*0.05)*

Con el objetivo de ilustrar la forma en que están afectando los cambios en la porosidad del suelo el Cr (III) y Cr (VI) en la solución del suelo, y teniendo en cuenta lo importante que resulta conocer si el cromo es afectado por la actividad oxídativa y reductiva del suelo, como parte del cumplimiento a dar respuesta a la hipótesis planteada en esta investigación, se presentan en el cuadro 18 los porcentajes de Cr (III) con relación al Cr total con el fin de conocer qué porcentaje de Cr (VI) se reduce a formas de Cr (III) o viceversa. La relación planteada Cr (III)/Cr $_{(total)}$ para el suelo testigo y suelo con aplicación de biosólidos se presenta en el cuadro 18.

En el suelo con aplicación de biosólidos y en los tiempos de incubación 15 y 45 días se observó, que, el porcentaje de Cr (III) incremento entre un 20 y un 30% en promedio, cuando de paso de condiciones oxicas (macroporos) a condiciones anoxicas (microporos). Este incremento en Cr (III) corresponde a la cantidad de Cr (VI) que se redujo a Cr (III) por procesos de reducción. La reducción de Cr (VI) a Cr (III) se observó también en el suelo testigo como se observa en el cuadro 18.

Lo anteriormente expuesto indica la posibilidad que existe de que el Cr (III) se oxide a especies de Cr (VI) en el suelo Oxisol. Lo anterior, alerta del riesgo que puede generar el Cr (VI) debido a su alta movilidad lo cual le permite desplazarse fácilmente a través del suelo, contaminando los cuerpos de agua y como consecuencia generando un riego ambiental y sanitario por su toxicidad. Deutsch (1972) encontró contaminación por Cr (VI) en aguas subterráneas cercanas a suelos con aplicación de biosólidos.

Cuadro 18. Relación de Cr (III)/Cr_{total} en solución del suelo para las dos condiciones experimentales evaluadas.

Relación Cr (III) / Cr (total)						
	Suelo + biosólido			Suelo testigo		
Condiciones oxido-reducción / Tiempo (días)	Macro	Meso	Micro	Macro	Meso	Micro
5	0,59	0,63	0,67	0,56	0,69	0,88
15	0,59	0,62	0,78	0,67	0,76	0,96
45	0,58	0,68	0,89	0,78	0,84	0,95

5.2.4.4 Especiacion de cromo en el suelo Oxisol

El Análisis de especiación de cromo mediante el programa de especiación Visual Minteq 3.0 produjo información sobre las concentraciones y formas químicas de este elemento en el testigo y con aplicación de biosólidos.

En el cuadro 19 se presenta la especiación química del cromo en solución del suelo testigo para las condiciones de macro, meso y microporos y en los tres tiempos de incubación estudiados. Se encontró mediante el programa de especiación que tanto el Cr (VI) como el Cr (III) forman tres especies químicas, en el anexo IV, tablas 26 y 27, se presenta las salidas del programa Visual Minteq 3.0.

Se observó que no hubo un efecto significativo de las condiciones experimentales sobre las especies que forma el Cr (III) y Cr (VI) en solución del suelo testigo. Es decir independientemente de las condiciones experimentales el Cr (VI) predomina como CrO_4^{-2} y $FeCrO_4$ y $KCrO_4^-$ y el Cr (III) como $Cr(OH)_2^{+1}$, $Cr(OH)^{+2}$ y Cr (III) quelatado a ácidos orgánicos.

Se encontró que entre un 80 a un 90% del Cr (VI) se encuentra como ion libre CrO_4^{-2}, en un porcentaje menor como $HCrO_4^-$ y en porcentajes muy pequeños alrededor del 4 al 5% formando el par iónico $KCrO_4$.

En el cuadro 19 se indica también valores totales de Cr (VI) en solución del suelo de 0.4 a 1.3 mg L^{-1}. De estas cantidades totales, como se dijo anteriormente, alrededor del 90% se encuentra como ion CrO_4^{-2} el cual es un ion clasificado por la Agencia internacional para la investigación en cáncer, como una especie cancerígena y mutagénica, IARC (1993).

En la figura 21 se presenta el diagrama Eh-pH para el cromo, en esté se observa que el ion cromato predomina en ambientes oxidativos (Eh>0.6) y a pH cercanos a la neutralidad, situación que no coincide con lo encontrado en esta investigación, en el cual es el ion CrO_4^{-2} el que predomina en todas las condiciones de óxido-reducción estudiadas pero a valores de pH alrededor de 4.7, sin embargo, aunque en menores porcentajes si se la formación del par iónico con el potasio y del ion $HCrO_4^{-2}$ el cual debería predominar teóricamente de acuerdo con el diagrama de predominancia Eh-pH. A esta no coincidencia entre los datos experimentales y el diagrama de predominancia no se le tiene explicación como se explicó anteriormente.

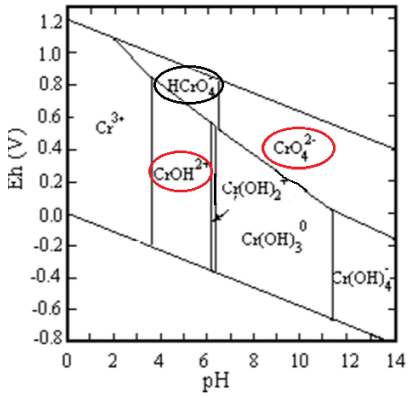

Figura 21. Diagrama Eh-pH para las especies de cromo en solución, los círculos resaltan las especies de Cr (VI) y Cr (III) encontradas en la solución del suelo testigo, la especie encerrada en el círculo de color rojo representa la especie de Cr (VI) encontrada en solución que teóricamente no se esperó encontrar, a los valores de pH del suelo.

Para el Cr (III) se encontró que la especie $Cr(OH)^{+2}$ predominó en solución con porcentajes alrededor de un 80%, en menores porcentajes como especies $Cr(OH)_2^{+1}$ y en porcentajes muy pequeños alrededor de un 2 a 3% complejado con ácidos orgánicos. Estos resultados coinciden con la especie planteada teóricamente por el diagrama Eh-pH, como se observa en la figura 21, para los valores de pH encontrados en la solución del suelo.

Cuadro 19. Especiación química del cromo expresada en porcentaje y concentraciones del cromo tri y hexavalente en solución de suelo sin aplicación de biosólido. (Los datos son valores medios)

SUELO OXISOL									
	Especie	**Macro**			**Meso**			**Micro**		
		Días								
		5	**15**	**45**	**5**	**15**	**45**	**5**	**15**	**45**
		%								
Cr (VI)	CrO_4^{-2}	78,0	83,0	92,0	75,0	80,0	85,0	68,0	75,0	80,0
	$KCrO_4^{-}$	4,0	3,0	3,0	4,0	4,0	6,0	6,0	7,0	6,0
	$FeCrO_4$	18,0	14,0	5,0	21,0	16,0	9,0	26,0	18,0	14,0
Cr (III)	$Cr(OH)_2^{+1}$	28,1	30,0	26,9	32,0	36,2	31,0	33,0	30,0	27,0
	Cr-ácidos Orgánicos	1,9	2,0	2,1	2,0	1,8	2,0	2,0	3,0	3,0
	$Cr(OH)^{+2}$	70,0	68,0	71,0	66,0	62,0	67,0	65,0	67,0	70,0
pH		4,8	4,7	4,6	4,8	4,6	4,7	4,8	4,8	4,7
Concentración mg L^{-1}										
Cr(III)		1,9	2,0	2,1	1,9	2,1	2,3	2,0	2,9	3,3
Cr(VI)		1,3	1,4	1,4	1,1	1,2	1,1	1,1	0,8	0,4

En el cuadro 20 se observa el porcentaje de las especies que forma el Cr (III) y Cr (VI) y las concentraciones totales de estos iones en solución del suelo con aplicación de biosólidos. Las especies tanto de Cr (VI) como de Cr (III) que predominaron en solución del suelo coincidieron con las establecidas en los diagramas de predominancia, a los valores de pH encontrados alrededor de 5.6, como se observa en la figura 22.

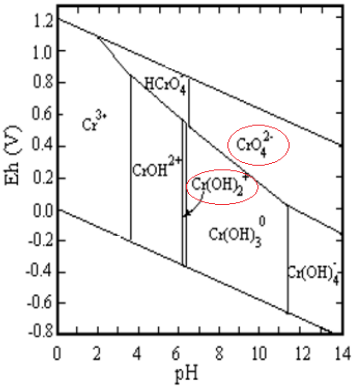

Figura 22. Diagrama Eh-pH para las especies de cromo en solución, círculos en rojo son las especies de Cr (III) y Cr (VI) que predominan en la solución del suelo con aplicación de biosólidos y que coinciden con el diagrama a los valores de pH encontrados en el suelo

En contraste con el suelo testigo, en el suelo con aplicación de biosólido se observó un efecto significativo de los tratamientos de óxido-reducción sobre las especies de Cr (III) y Cr (VI) encontradas en solución mediante el programa de especiación química, por ejemplo, se observó un incremento significativo en un 20% del $Cr(OH)^{+2}$ al pasar de condiciones oxicas a anoxicas y con el incremento del pH, así, a pH cercanos a 6 se observó un mayor porcentaje de la especie del $Cr(OH)^{+2}$ tal como lo plantea el diagrama Eh-pH.

Con respecto a las especies de Cr (VI) en solución del suelo se encontró que el ion CrO_4^{-2} fue la especie de mayor porcentaje en solución, seguida por el par iónico $FeCrO_4$ y finalmente, en porcentajes muy pequeños alrededor de 4.5, por el par iónico $NaCrO_4^-$. Cabe resaltar el efecto del Fe que por ser el catión de mayor concentración en la solución del suelo (cuadro 17) influye en la especiación al formar el par iónico Fe - Cr (VI).

Las concentraciones de Cr (VI) en solución oscilaron entre 0.6 y 1.8 mg L^{-1}, estas concentraciones se encuentran en solución del suelo, principalmente, como ion CrO_4^{-2} el cual es muy móvil y altamente toxico, como se explicó anteriormente, si se compara con los límites establecidos por las pocas legislaciones ambientales que reglamentan sobre el Cr (VI), que son la legislación europea y dominicana, las cuales prohíben utilizar biosólidos que al ser aplicados al suelo produzcan concentraciones superiores a 0.084 y 0.05 mg L^1 de Cr (VI), debido al carácter toxico de las especies de Cr (VI), Directiva (86/278 CEE)

Con respecto al Cr (III) se encontró que la especie $Cr(OH)_2^{+1}$ predominó en la solución del suelo con aplicación de biosólido el Cr (III) interaccionó con ácidos orgánicos formando complejos en solución. La especie $Cr(OH)_2^{+1}$ la cual predomino en solución coincide con la especie planteada por el diagrama Eh-pH (figura 22) para los valores de pH encontrados en la solución del suelo con aplicación de biosólidos cercanos a 6.

Cuadro 20. Especiación química del cromo expresada en porcentaje y concentraciones del cromo tri y hexavalente en solución de suelo con aplicación de biosólido.

SUELO OXISOL + BIOSOLIDO									
	Especie	Macro			Meso			Micro		
		Días								
		5	15	45	5	15	45	5	15	45
		%								
Cr (VI)	CrO_4^{-2}	65,7	68,0	64,6	61,4	58,0	56,0	55,0	51,8	43,6
	$NaCrO_4^{-}$	4,3	4,0	4,4	4,6	4,0	4,0	5,0	4,2	4,4
	$FeCrO_4$	30,0	28,0	31,0	34,0	38,0	40,0	40,0	44,0	52,0
Cr (III)	$Cr(OH)_2^{+1}$	50,0	48,0	51,0	51,0	57,0	60,0	61,0	63,0	70,0
	Cr-ácidos Orgánicos	15,0	15,0	14,6	13,8	14,0	16,0	21,0	26,0	30,0
	$Cr(OH)^{+2}$	35,0	37,0	34,4	35,2	29,0	24,0	18,0	11,0	0,0
pH		5,0	5,7	5,7	5,5	5,7	5,7	5,5	5,5	5,9
Concentración mg L^{-1}										
Cr(III)		2,3	3,4	6,9	2,9	4,1	8,0	3,8	6,7	11,4
Cr(VI)		1,8	1,7	2,0	1,3	1,3	1,5	0,4	0,4	0,6

6 DISCUSIÓN GLOBAL

Con la aplicación de biosólidos a los tres órdenes de suelo estudiados se incrementaron significativamente todos los iones en la solución del suelo. Este incremento fue significativo con respecto al cromo total representado por sus dos estados de oxidación. Con respecto a otros iones se observó un incremento en los iones cloruro, hierro, manganeso, nitratos y en el caso del Oxisol fue el catión Ca. La naturaleza y características de cada uno de los suelos estudiados, determinó la proporción en que incrementó cada ion.

En el Andisol e Inceptisol la concentración en la solución del suelo tuvo el orden Ca > K > Mg > Na, y no coincide con el orden planteado en la teoría de serie liotrofica establecida para estos cationes, donde, la tendencia a encontrar estas concentraciones en la solución del suelo es Ca> Mg > K > Na. Igualmente no coincide con la relación de estos cationes en el complejo de cambio de estos suelos Bohn *et al* (2001).

La forma en que los tratamientos estudiados afectaron las concentración de los iones analizados en solución del suelo, especialmente de Cr (III) y Cr (VI), fue diferente para cada uno de los tres órdenes de suelos, como consecuencia, de las propiedades físicas, químicas, tipo de mineralogía, y características de los complejos de intercambio catiónico, propios de cada uno de ellos.

En los suelos Inceptisol y Oxisol con mineralogías y propiedades químicas totalmente contrastantes con el Andisol, se encontró un mayor efecto, tanto de las condiciones de redox como del tiempo de incubación, sobre la concentración de los iones en solución del suelo. En estos suelos estos cambios afectaron principalmente los iones Fe, Mn y Cu y Zn, puesto que, la oxidación y la reducción se consideran como los principales fenómenos que controlan la solubilidad de estas especies. Bartlett (1981), sugirió usar el estado de oxidación de Fe^{+2}, como criterio para separar condiciones oxidantes de reductoras en los suelos. Las mayores concentraciones de este catión es una evidencia que se lograron las condiciones reducidas por la compactación. A los valores de pH encontrados en las soluciones, estos contenidos de Fe no son posibles si no está en la forma de Fe^{+2}.

La oxidación de Cr (III) es para muchos investigadores difícil de que ocurra bajo las condiciones normales del suelo, Kimbrough *et al* (1999). Sin embargo, se encontró bajos los tratamientos planteados en ésta investigación, que tanto la oxidación de Cr (III) como la reducción de Cr (VI) pueden ocurrir en el suelo. Esto se observó para el suelo Inceptisol y Oxisol pero no para el suelo Andisol y el efecto fue más evidente cuando se aplicó biosólidos al suelo. Estos resultados ya han sido reportados por diferentes investigadores, Bartlett y James (1979); Makino *et al* (1996); Bartlett (1986).

El efecto observado en los suelos con aplicación de biosólidos, se asocia, a que el exceso de la concentración de aniones en la solución del suelo posiblemente está impidiendo la adsorción, especialmente, de las especies de Cr (VI) dejándolas libres en solución y fácilmente expuestas a sufrir reacciones de óxido-reducción, esto ha sido reportado ya por otros autores como Bartlett y Kimble (1976).

En el Andisol se encontró mayor concentración de Cr (III) en condiciones de anoxia que las encontradas en condiciones oxicas. Esto puede asociarse, posiblemente, a que la velocidad de liberación de Cr por el biosólido fue mucho más rápida que el efecto reductor, cuando se cambió de condiciones oxicas a anoxicas, posiblemente a que este suelo tiene una actividad oxido-reductora mucho menor que la del Suelo Oxisol e Inceptisol. Makino *et al* (1996) evaluaron mediante la actividad oxídativa del suelo la oxidación de los ácidos ferúlico y vanílico y de cromo añadido al suelo Andisol y otros suelos y reporto actividad oxídativa del cromo en todos los suelos estudiados. Estos mismos autores en el año 1998 determinaron las condiciones óptimas del suelo para la oxidación del cromo en diferentes órdenes de suelo y encontró que la actividad oxidativa del cromo era mucho más baja en el suelo Andisol.

En cuanto a la especiaciones del Cr (III) y Cr (IV) se encontró en los tres órdenes de suelo sin aplicación de biosólidos que las especies que predominaron en solución no coincidieron con las planteadas por los diagramas pe –pH, pero si, en los suelos con aplicación de biosólidos. Esta no coincidencia en el suelo se supuso que se deba por la baja concentración de esto y posibles errores del modelo de especiación utilizado.

Las especies de Cr (III) que predominan en la solución del suelo con y sin aplicación de biosólidos son $Cr(OH)_2^{+1}$ y $C(OH)^{+2}$, mientras que, de Cr (VI) son el ion CrO_2^- principalmente y los pares iónicos $HCrO_4^-$, $CaCrO_4^-$ y $FeCrO_4^-$. Con respecto a las especies principales de cromo hexavalente encontradas en esta investigación y en los tres suelos, se conoce que tanto el CrO_2^- como el $HCrO_4^-$ son las formas más móviles del cromo hexavalente como lo han reportado autores como, James and Bartlett (1984); Calder (1988); Handa (1988). La movilidad de estas especies encontradas en estos tres suelos estudiados representa un factor importante a tener en cuenta ambiental y sanitariamente, puesto que, pueden llegar hasta los cuerpos de agua generando un riesgo sobre la salud de la población.

7 CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en esta investigación se puede concluir lo siguiente:

Las tres condiciones de óxido-reducción, óxico, suboxico, anoxico, planteados bajos los nivel de porosidad, macroporos, mesoporos y microporos respectivamente afectan las concentraciones de cromo tri y hexavalente en los tres suelos con aplicación biosólido.

No se observó un efecto de los tratamientos de óxido-reducción sobre la concentración de Cr en el suelo Andisol. En este suelo la concentración de Cr (VI) incrementó con el cambio de condiciones oxicas a anoxicas.

En los suelos Oxisol e Inceptisol se obervó un efecto de las condiciones de oxido-reducción sobre las dos formas de Cr. El Cr (III) se óxido.a especies de Cr (VI) y el Cr (VI) se redujo a especies de Cr(III). La oxidación y reducción de Cr fue mas evidente en los tratamientos en los que se aplico biosolido al suelo.

De acuerdo a los resultados de especiación mediante el programa Visual Minteq 3.0, un porcentaje entre 80 y 90% en promedio del contenido total de cromo trivalente se encuentra como especies mono y di-hidróxido de Cr (III) en los tres suelos estudiados.

De acuerdo a los resultados de especiación mediante el programa Visual Minteq 3.0, un porcentaje entre 70 y 85% en promedio del contenido total de cromo hexavalente se encuentra como especies ion cromato y ácido crómico en los tres suelos estudiados.

Con las conclusiones arriba mencionadas, se demuestra que, es posible que cambios en las condiciones de óxido-reducción, representados por cambios en la porosidad del suelo, oxiden o reduzcan el Cr del suelo. Que exista la posibilidad de que sucedan estas reacciones del Cr en el suelo, advierte del riesgo ambiental y sanitario que genera la aplicación de Biosólidos con altos contenidos de Cr al suelo y del daño que puede ocasionar, por el efecto toxico de las especies de Cr (VI), a la población si no se establecen normas adecuadas para regular su uso en la agricultura.

Por los resultados obtenidos bajo las condiciones de esta investigación acerca de la especiación de Cr en suelo permitirá a las autoridades ambientales generar normas que tengan en cuenta:

- ✓ Valores límites de la concentración de Cr (total) en los biosólidos de uso agrícola.
- ✓ Valores límites de Cr (VI)
- ✓ Cantidades máximas anuales de Cr que puede ser introducidos en los suelos.
- ✓ Igualmente en cuanto al suelo tener en cuenta el grado de deterioro físico medido a través de la densidad aparente.

8 BIBLIOGRAFÍA

Adams, M. Fundamentos de Química de Suelos., 1995; Ed CDCH, UCV, Caracas: 153

Afif, E., Barón, V., Torrent, J. 1995. Organic matter delays but does not prevent phosphate sorption by Cerrado soils from Brazil. Soil Science. 3, 207-211.

Agencia De Protección Ambiental., 2002. Estados Unidos. Registro federal. Título 40-proteccion del medio ambiente: parte 503. Normas para la utilización o eliminación de los lodos de depuradora

Ahumada R, Rudolph A, Contreras S., 2004. Evaluation of coastal waters receiving fish processing waste: Lota Bay as a case study. Env. Monit. Assess. 90, 89-99

Ahumada, I., Mendoza, J. and Ascar, L., 1999. 'Sequential extraction of heavy metals in soils irrigated with wastewater', Commun. Soil Sci. Plant Anal. **30**, 1507–1519

Ainsworth, CC, Girvin, D.C , Zachara, 1.M. and Smith, S.C., 1989. Chromate adsorption on goethite: effects of aluminium substitution. Soil Science Society of America Journal, 53, 411 -418.

Alcañiz, J.M.; comellas, L.; Payola, M., 1996. Manual de restauración d' activitats extractives amb fangs de depuradora. Recuperación de terrenys marginals.Junta de Sanejament, Generalitat de Catalunya. 68 -69.

Alloway, B. J., 1990. "Cadmium." In Heavy Metals in Soils, B. J. Alloway (ed.), pp. 100-121, Blackie & Son, Glasgow, Scotland.

Álvarez E.A., Mochon M.C., Sanchez J.C.J. y Rodríguez M.T., 2002. Heavy metals extractable form in sludge from wastewater treatment plants. Chemosphere 47, 765-775.

Amacher, M.C., Baker, D. E., 1982. Redox Reactions Involving Chromium, Plutonium, and Manganese in Soils. DOE/DP/04515- 1. Institute for Research on Land an(d Water Resources, Pennsvlvania State University and U.S. Department of Energy, Las Vegas, NV.

Anderson, R. A., 1989. "Essentiality of chromium in humans", Sci. Tot. Environ. Vol. 86, pp. 75-81.

Anderson, S., Rasmussen, G., Snilsberg, P., Amundsen, C., and Westby, T., (1996). Assessing toxicity and mobilization of impregnation salts at a contaminated site. Fresenius Journal of Analytical Chemistry 354, 676–680.

Appelo, C., 2002. Surface complexation of ferrus iron and carbonate on ferrhydrite and the mobilization of arsenic. Environmental Science & Technology. 36. 3096 - 3103.

Bajwa, M.I. 1982. Soil clay mineralogies in relation to fertility management: Effect of clay mineral types on ammonium fixation under conditions of wetland rice culture. Agron. J. 74, 143-144.

Balasoiu, C.F., Zagury, F.J. and Deschenes, L., 2001. "Partitioning and speciation of chromium, copper, and arsenic in CCA-contaminated soils: influence of soil composition". The Science of the Total Environment, 280, 239-255

Ball, J. W. and Nordstrom, D. K., 1998. "Critical evaluation and selection of standard state thermodynamic properties for chromium metal and its aqueous ions, hydrolysis species, oxides, and hydroxides", J.Chem. Engng. Dat. 43, 895-918.

Barnhart, J., 1997. Occurrence, uses, and properties of chromium. Regulatory Toxicology and Pharmacology 26, S3–S7.

Barrow, N.J. 1987. Reactions with variable –charge soils. Special issue. Fertlizer Research 14, 49-53.

Bartlett, R.J. 1985 . Criteria fo r land spreading of the sludges in the North east: chromium. In: Cri teri a and Recommendations for Land Appli cation of Sludges in the Northeast. NE Regional Publi cati ons, Bull etin 85 1, The Pennsylva ni a State Uni versity, 49- 52.

Bartlett, R., 1986. Soil Physical Chemistry. CRC Press, Baton Rouge, FL, pp. 179–207

Bartlett, R. and Vesilind, P., 1998. Chemistry and controversy: the regulation of environmental chromium. Environmental Engineering and Policy 1, 81–86.

Bartlett, R. J. and James, B. R., 1979.Oxidation of chromium in soils. J. Environ. Qual. 8, 1-8.

Bartlett, R.J. and Kimbl e, J.M. 1976b. Behaviour of chromium in soil s. Ill. Ox idation. Journal of Environmental Quality, 8, 383- 386.

Bartlett, R.J., and .B.R. James. 1979. Behavior of Chromium in Soils (III) Oxidation.

Bartlett, R.J., and J.M. Kimble. 1976a. Behavior of Chromium in Soils (II) Hexavalent

Batchelor et al., 1998. Method for Remediating Contaminated Soils, US Patent no. 5, 649- 789.

Bettiol, W.; camargo, O., 2006. Lodo de esgoto**: i**mpacto ambiental do uso agrícola. Jaguarúna: Embrapa Meio Ambiente. 349.

Bethke, Craig M., 2000. Geochemical and biogeochemical reaction modelling.

Bhattacharya, P., Mukherjee, A., Jacks, G., and Nordqvist, S., 2002. Metal contamination at a wood preservation site: characterization and experimental studies on remediation. Science of the Total Environment 290, 165–180.

Bohn, H.L., B.L. McNeal, and G.A. O'Connor. 2001. Acid Soils., In Soil Chemistry. Third Edition. John Wiley and Sons, New York, NY. 303, 48–66

Bourrelier P.H. & Berthelin J., 1998. Contamination des sols par les éléments en traces: Les risques et leur gestion. Académie des Sciences - Techniques et documentation, Paris. 440

Bowman, M.A., O'Connor, G.A., R.S.. Elrashidi, and R. Keren. 1982. Solute retention and mobility in soils of New Mexico: I. Characterization of solute retention reactions. Agric. Exp. Sta. Bull. No. 701

Brannon, J.M., Patrick, W.H., 1987. Fixation, transformation, and mobilization of arsenic in sediments. Environ. Sci. Technol., 21, 450-459

Buchanan, J.R., Mote, C.R., Robinson, R.B., 1994. Thermodynamic of struvite formation. Am. Soc. Agric. Eng. 37 (2), 617–621

Calder, L. M., 1988. “Chromium contamination of groundwater”, In: Nriagu, J.O., Nieboer, E. (Eds.), Chromium in Natural and Human Environments, (Wiley Interscience, New York)., 215-231

Campanella, L., D. D orazio, B. Petronio & E. Pietrantonio., 1996. Proposal for a metal speciation study in sediments. Anal. Chim. Acta. 309, 87-393

Cesco S, Nikolic M, Römheld V, Varanini Z, Pinton R., 2009. Uptake of Fe from soluble Fe-humate complexes by cucumber and barley plants. Plant Soil 241, 121–12

Chen, J. M., Yang, B. J. y Zhang, R. H., 1989 “Soil thermal emissivity as affected by its water content and surface treatment”, Soil Science, 148, 6, 433-435.

Coleman R.N. 1988. Chromium Toxicity: Effects on Microorganisms with special reference to the soil matrix. En: Chromium in the Natural and Human Environments. Jerome O. Nriagu and Ever Niebor, eds. WILEY, Interscience. Ontario, Canada, 344–346.

Cotton, F. A. and Wilkinson, G., 1980. “Chromium”, In: Advanced Inorganic Chemistry, a Comprehensive Text, (4th Edition. John Wiley, New York). 719-736.

De la Guardia, M. and Morales-Rubio, A., 2003. “Sample Preparation of Trace Element Analysis”, Elsevier. Chapter 35, 1115

Deltcombe, E., deZoubov, N. and Pourba ix, M., 1966.Chromium. In: Pourbaix, M., ed., Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueo us Solutions. Pergamon Press, Ox ford, 256- 27 1.

Deutsch, M., 1972. Incidents of chromium contamination of ground waters in Michigan. In: Pettyjohn, W.A. (Ed.), Water Quality in a Stressed Environment. Burgess, Minneapolis, MN, 149–159.

Directiva 86/278/CEE del Consejo, de 12 de junio de 1986, relativa a la protección del medio ambiente y, en particular, de los suelos, en la utilización de los lodos de depuradora en agricultura. Diario Oficial de la Unión Europea

Eary, L.E. and Rai, D., 1987. Kinetics of Cr(III) oxidation to Cr(VI) by reaction with manganese dioxide. Environmental Science and Technology. 11, 87- 93.

Eary, L.E. and Rai, D., 1989. Kinetics of chromium I'educti on by ferrous ions derived from hematite and biotite at 25°C American Joulrnals of Science, 289,180- 213.

Estados Unidos. Environmental Protection Agency., 1998. Office of Water Regulation and Standards. Landfilling of sewage sludge. Chicago, Illinois. Biosolids generation, use and disposal in the United States. Washington., 1999 1-74.

Elkhatib, E. A. J. L. Hern y T. E. Staley., 1987 A rapid centrifugation method for obtaining soil solution. Soil Sci Soc. Am. J. 51, 578-583.

Falatah, AM & AS Sheta. 1999. Influence of dissolved organic carbon and initial moisture on zinc sorption by two arid soils. Arid Soil Research and Rehabilitation. 13, 133-144.

Fassbend, H. W., 1975. Química de Suelos. Inst. Interam. de Ciencias Agrícolas de la O.E.A; Turrialba, Costa Rica. Forms. Journal of Environmental Quality 8, 383-386.

Gad, C. S., 1989. "Acute and chronic systemic chromium toxicity", Sci. Tot. Environ. Vol. 86, 149.
Garrels, R. M. &Thompson, M. E. A., 1962. Chemical model for sea water at 25 °C at one atmospheric pressure. 260., 57-66.

Greenwood, N. N. and Earnshaw, A., 1984. Chemistry of the Elements, Pergamon Press, Oxford, 1187-1200.

Griffin R, Au AK, Frost R., 1977. Effect of pH on adsorption of chromium from landfill leachate by clay

Grove J.H. & Ellis B.G., 1980. Extractable chromium as related to soil pH and applied chromium. Soil Sci. Soc. Am. J. 44, 238-242.

Gustafsson, J.P., 2005. Visual MINTEQ, ver 2.32. Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, Department of Land and Water Resources Engineering /http://hem.bredband.net/ b108693S.

Handa, B. K., 1988. "Occurence and distribution of chromium in natural waters of India". In:Nriagu, J.O., Nieboer, E. (Eds.), Chromium in Natural and Human Environments, (Wiley Interscience, New York), 189-215.

Harter, R. D. and R. Naidu., 1995. Rol of metal-organic complexation in metal sorption by soils, in Advances in Agronomy. (Ed.) D. L. Sparks, vol. 55: 219-263.

Heathwaite, A., Burke, B., Bolton, L., 2006. Field drains as a route of rapid nutrient export from agricultural land receiving biosolids. Science of the Total Environment 365, 33–46.

Hillel, D., 1980. Fundamentals of soil physics. Academic Press, Toronto. 217-224

IGAC., 2003. Mapa de suelos de Colombia (escala 1:500 000). Disco Compacto (CD). Bogotá.Instituto Colombiano De Normas Técnicas Y Certificación. Icontec. Norma Técnica Colombiana NTC 5167: productos para la industria agrícola. Materiales orgánicos usados como fertilizantes y acondicionadores del suelo. Bogotá: ICONTEC, 28 de mayo del 2003.

IARC., 1993. Ochratoxin A. En: Some naturally occurringsubstance: food ítems and constituents, heterocyclic aromatic amines and mycotoxins. IARC Monograohs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Lyon. 56, 489-521.

James, B. R., 1996. "The challenge of remediating chromium-con- taminated soil", Environ. Sci. Techno. Vol. 30, 248-251.

James, B.R. and Bartlett, R.J . 1984. Plant- soil interactions of chromium. Journal of Environmental Quality, vol 13, 67- 70.

Jang, Y., Townsend, T., Ward, M., and Bitton, G., 2002. Leaching of arsenic, chromium and copper in a contaminated soil at a wood preserving site. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 69, 808–816.

Jury, W. A.; Gardner, W. R.; Gardner, W. H., 1991. Soil Physics. New York: John Wiley 159 – 195.

Kabata Pendias A., Pendias H., 1992. Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press. Inc. Boca Ratón. FL 365.

Kabata-Pendias A, Pendias H., 2000. Trace Elements in Soils and Plants. (3rd edition) CRC Press. Boca Ratón, Florida, EEUU. 432.

Katz, S. A. & H. Salem., 1994. The biological and environmental chemistry of chromium. VCH, New York.

Kinjo, T.; P.T. Pratt y A.L. Page., Julio, 1972. Adsorción de nitratos: III.Desorción, movimiento y distribución en andepts. Suelos Ecuatoriales. El uso del nitrógeno en el trópico. Segundo coloquio de suelos. Sociedad Colombiana de la Ciencia del Suelo. Volumen IV No.1

Kotas, J. and Stasicka Z., 2000. "Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation," Environmental Pollution.107, 263-283.

Kimbrough, D. E., Cohen, Y., Winer, A. M., Creelman, L., &Mabuni, C.,1999. A critical assessment of chromium in the environment. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 29, 1–46. .

Langmuir, Donald, Mahoney, John and Rowson., 2006.. Solubility products of amorphus ferric arsenate and crystalline scorodite and their application to arsenic behaivor in buried mine tailings. Geochemical. 7, 2942 - 2956.

Lee, S., Chang, L., and Ehrlich, R., 1999. The relationship between adsorption of Cr(VI) and soil properties. Journal of Environmental Science Health, Part A 34(4), 809–833.

Lindsay, W.L. 1979. Chemical equilibria in soils. John Wiley & Sons, New York.

Loaiza J.C, González H, Arias A, Arias G. (2001).

Loué A., 1988. Cobre y Zinc. Los microelementos en agricultura. Ediciones mundi prensa. Madrid,107-152

Lobartini J., y Orioli, G., 1988. Absortion of iron humate in nutrient solutions by plants. Plant Soil. 106, 153-157
Magro, J.A., 1974. Uso de vinhaça na cana de açúcar na Usina da Pedra. Brasil Açuc., Rio de janeiro, 92, 232-240

Makino, T., Takahashi, Y., Sakurai, Y., Nanzyo, M., 1996. Influence of soil chemical properties on adsorption and oxidation of phenolic acids in soil suspension. Soil Sci. Plant Nutr. 42, 867–879.

Makino a,_, Kunihiko Kamewada b, Tamao Hatta c, Yoshiaki Takahashi a,Yasuhiro Sakurai., 1998. Determination of optimal chromium oxidation conditions and evaluation of soil oxidative activity in soils, Journal of Geochemical Exploration. 64., 435–441

Masscheleyn P.H., Delaune R.D. & Patrick W.H., 1991. Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. Environ Sci Technol, 25, 1414-1419

Mohan, D. and Pittman Jr. Charles U., 2006. “Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water”, Journal of Hazardous Materials. B137, 762–811.

Naidu, R. , Tillman, R.W., Syers, J.K . and Kirkman, J.I-I., 1990. Effect ofliming and added phosphate on charge characteristics of acid soils. Journal of Soil Science,41 , 165- 175.
Nelson, P. N.; Baldock, J. A.; Oades, J. M., 1998. Changes in dispersible clay content,

Nieboer E, Jusys AA., 1988. Biologic chemistry of chromium. In: Nriagu JO, Nieboer E, editors. Chromium in the natural and human environments. New York: John Wiley & Sons.31–33.

Nunes, M. R.; Velloso, A. C. S. & Leal, J. R., 1981. Efeito da vinhaça nos cátions trocáveis e outros elementos químicos do solo. Pesq. Agropec. Bras. 16,2, 171-176
organic carbon content, and electrolyte composition following incubation of sodic soil. Aust. J. Soil Res., 36, 883-97.

Nriagu, J. O., 1988. “Production and uses of chromium”, In: Nriagu, J. O., Nieboer, E. (Eds.), Chromium in Natural and Human Environments, Wiley Interscience, New York. 81-104

Orlando Filho, J. ; Zambello, Jr., E.; Agujaro, R. & Rossetto, A. J., 1983. Efeito da aplicação prolongada da vinhaça nas propriedades químicas dos solos com cana-deaçúcar, Estudo exploratório. STAB, Açúcar, Álcool e Subprodutos, 1,6, 28-33.

Park J Y, Batchelor B., 1999. Prediction of chemical speciation in stabilized solidified wastes using a general chemical equilibrium model II: Doped waste contaminants in cement pore waters. Cement Concrete Res, 29: 99–105.

Park J Y, Batchelor B., 2002. A multi-component numerical leach model coupled with a general chemical speciation code. Water Res, 36,1, 156–166.

Patrick W.H., Jr. and A.Jugsujinda., 1992. Sequential reduction and oxidation of inorganic nitrogen, manganese, and iron in flooded soil. Soil Science Society of America Journal. 56, 1071-1073
Pla I.,2010. Curso física de suelos, Maestría en Geomorfología y suelos de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín.

Ponnamperuma, F. N., 1977. Behavior of minor elements in paddy soils. The International Rice Research Institute. IRRI Research Paper Series No. 8. Manila.15.

R: Development Core Team., 2011. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL http://www.R-project.org

Rai, D., Eary. L., and Zachara, J., 1989. Environmental chemistry of chromium. The Science of the Total Environment 86, 15–23.
Richard, F. and Bourg, A., 1991. Aqueous geochemistry of chromium: a review.Water Research 25(7), 807–816.

Rechcigl, J.E. 1995. Soil amenments and environmental quality. Jack E. Lewis Publishers, CRC Press, Inc. pp. 199-232

Richmond J. Bartlett., 1991. Chromium Cycling in Soils and Water: Links, Gaps, and Methods. Environmental Health Perspectives Vol. 92, 17-24.

Ritchie G.S.P., Sposito , G., 1995 Speciation in soils In:Ure, AM., Davidson, C.M (eds). Chemical speciation in the enviroment. Blackie Academic y profesional, London, 201-203

Saleh, F., Parkerton, T., Lewis, R., Huang, J., and Dickson, K., 1989. Kinetics of chromium transformation in the environment. The Science of the Total Environment 86, 25–41.

Salmon, Ursula., 2003. Geochemical modelling of acid mine drainage in mill tailings. Stockholm : s.n..

Scancar J., Milacic R., Strazar M. y Burica O., 2000. Total metal concentrations and partitioning of Cd, Cr, Cu, Fe, Ni and Zn in sewage sludge. Sci. Total Environ. 250, 9-19.

Schlautman, M. and Han, I., 2001. Effect of pH and dissolved oxygen on the reduction of hexavalent chromium by dissolved ferrous iron in poorly buffered aqueous systems. Water Research 35(6), 1534–1546.

Schlichtling, E., 1965. Die Raseneisenbildung in der nordwestdeutschen Podsol–Gley– Landschaft. Chemie der Erde. 24, 11-26.

Schwertmann, U. y Taylor, R.M., 1989. Iron oxides, In: J.B. Dixon y S.B. Weed, eds., “Minerals in Soil Environments”. SSSA, Madison, WI., 379-438.

Silvestre, M. and R. O. Pereyra., 1995. Mineral nitrogen in plant physiology and plant nutrition. Critical Reviews in Plant Sciences. 14(2),111-148.

Simpson, A.J., Song, G., Smith, E., Lam, B., Novotny, E.H., Hayes, M.H.B., 2007. Unraveling the Structural components of soil humin by use of solution-state nuclear magnetic resonance spectroscopy. Environ. Sci. Technol., 41, 876-883

Singh, S. S., 1996. Sorption and Release of Cadmium in Some Canadian Soils. Canadian Journal of Soil Science, 59, 119-130.

Sotelo, A. P., 2009, Proyecto de tesis, Evaluación del riesgo ambiental generado por metales pesados provenientes de biosólidos aplicados a suelos de vocación lechera del norte de Antioquia.

Sposito G., 1984. The Surface Chemistry of Soils. Oxford UniversityPress, New York, 234

Sposito G., 1989. The Chemistry of Soils. Oxford University Press, New York, 277.

Sposito, G. And D. A. Barry., 1987. On the model of solute transport in groundwater: Foundational aspects, Water Resour. Res, 23 (10), 1867-1875.

Sposito, G., 1981. The Thermodynamics of Soil Solutions. Oxford, Clarendon Press, New York, USA.

Sposito, G. y Mattigod, S. V., 1980. Geochem: a computer program of the calculation of chemical equilibria in soil solution and other natural water system. University of California, 1-109.

Stein, K. and Schwedt, G., 1994. “Chromium speciation in the wastewater from a tannery”, Fresenius J. Analyt. Chem. 350, 38-41

Stollenwerk, K. G., and D. B. Grove., 1985. “Adsorption and Desorption of Hexavalent Chromium in an Alluvial Aquifer Near Telluride, Colorado.” Journal of Environmental Quality, 14, 150-155.

USDH, 1991. Toxicology Profile for Chromium. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry: Washington DC.

Van Herck P, van der Bruggen B, Vogels G, Vandecasteele C., 2000. Application of computer modeling to predict the leaching behaviour of heavy metals from MSWI fly ash and comparison with a sequential extraction method. Waste Manage, 20, 203–210

Van Reemijk, L.P.; De Villiers J.M., 1968. Potasium fixation by amorfous aluminosilicat gels. Soil Sci. Soc Ame.Proc. 32: 238-240.

Walsh, A. R. and O'Halloran, J., 1996a. “Chromium speciation in tannery efluent-I. An assessment of techniques and role of organic Cr(III) complexes”, Water Res. 30, 2393-2400.

Wang, S. and Vipulanandan, C., 2001. Solidification/Stabilization of Fe(II)-treated Cr(VI) contaminated soil. Environmental Engineering Science 18(5), 301–308.

Weng, C., Huang, C., Allen, H., Cheng, H., and Sanders, P., 1994. Chromium leaching behavior in soil derived from chromite ore processing waste. The Science of the Total Environment 154(1), 71–86.

West, T.S ., 1979. Trace element determination. Education in Chemistry, 16, 62- 65.

Wittbrodt, P. and Palmer, C., 1995. Reduction of Cr(VI) in the presence of excess soil fulvic acid. Environmental Science and Technology 29(1), 255–263.

Xian, X., 1989. Effect chemical forms of cadmium, zinc and lead in polluted soils on their uptake by cabbage plants. Plant and Soil, 113, 257-264.

Zachara, J.M ., Ainsworth, e.e., Cowan, C.E. and Resch, C.T., 1989. Adsorption of chromate by subsurface soil horizons. Soil Science Society of America Journal, 53 , 418-428.

Zachara, J.M., Girvin, D.e., Schmidt, R.L. and Resch, C.T., 1987. Chromate adsorption on amorphous iron oxyhydroxide in the presence of major ground wáter ions. Environmental Science and Technology, 21, 589- 594.

Zapata R. "Química de la acidez del suelo" En: Colombia 2004. ed: Cargraphis ISBN: 95867125 v. 500, 208

Zapata R., Osorio W., Berrio C., Sotelo P., 2009. Proyecto de investigación. Evaluación de los riesgos agronómico y ambiental derivados de la aplicación directa de biosólidos para el cultivo de pastos en un agroecosistema de vocación lechera del norte de Antioquia

Zamora, F., Rodríguez, N., Torres, D. y Yendis, H., 2008. Efecto del riego con aguas residuales sobre propiedades químicas de suelos de la planicie de Coro, Estado Falcón.

ANEXOS

- Anexo I

  ✓ Descripción del Andisol

*Tabla **1.** Descripción general

Localización geográfica	Finca Quitasol (Alcides Roldan). Municipio de Santa Rosa de Osos, Departamento de Antioquia.
Altitud	2550 msnm
Posición Geomorfológica	Parte baja de un flanco convexo
Relieve y pendiente	Escarpado, 60 %
Evidencias de erosión	Laminar ligera
Material parental	Deposito de escorrentía / Ceniza volcánica retrabajada / Perfil de meteorización.
Material subyacente	Perfil de meteorización de Cuarzodiorita
Vegetación natural y/o uso actual	Pastos y grama utilizados en pastoreo de ganado de leche.
Humedad actual	Húmedo
Zona de vida	Bosque húmedo montano bajo
Régimen de humedad del suelo	Udico
Régimen de temperatura	Isotérmico
Profundidad efectiva	Muy profundo
Drenaje natural	Bien drenado
Formaciones especiales	pedotubulos oscuros asociados a rizomas de helechos, peliculas delgadas de carácter argilico
Epipedon	Material con propiedades indicas
Endopedon	Horizonte argilico
Clasificación taxonómica	Acrudoxic Fulvudands ó Ultic Fulvudands

Tabla **2. Descripción Especifica del Andisol.

A11 (0 - 23cm) Deposito de Escorrentía	Limite difuso.
2A3 (2AB) (23 - 46cm) Deposito de Escorrentía	Limite ondulado, neto.
3A1 (46 - 2cm) Ceniza Volcánica Retrabajada	Negro (10YR2/1); franco limoso (al tacto); estructura granular fina y muy fina, moderada; friable; porosidad cilíndrica, porosidad muy alta; frecuentes láminas de mica de color blanco, tamaño arena fina; limite difuso.
3A3 (62 - 3cm) Ceniza Volcánica Retrabajada	Pardo oscuro (10YR3/3); franco limoso (al tacto); estructura de bloques subangulares finos, moderados; friables, ceroso al tacto, abundantes poros cilíndricos finos, porosidad alta; abundantes raíces finas y muy finas; escasas láminas de mica, tamaño arena fina; mezclado con puntos del horizonte inferior; limite ondulado, neto.
3B2 (73 - 6cm) Ceniza Volcánica Amarilla	Pardo amarillento (10YR5/6); franco arenoso; estructura de bloques subangulares finos y muy finos, moderada, micro estructura de bloques finos abundante; abundantes poros cilíndricos finos y muy finos, porosidad muy alta; pedotúbulos con material oscuro asociados a rizomas de helechos, escasos granos de cuarzo; limite ondulado, difuso.
4B21 (96 - 111cm) IB Amarillo Arcilloso	Pardo amarillento (10YR5/8); arcilloso; estructura de bloques subangulares medios, moderada, micro estructura de bloques muy finos; friable; abundantes poros cilíndricos finos y muy finos, porosidad muy alta; escasas raíces finas; escasos granos de cuarzo tamaño arena fina y arena media; limite ondulado, difuso.
4B22 (111-127cm) IB Amarillo Arcilloso	Amarillo pardusco (10YR6/8); arcilloso; estructura de bloques subangulares, medios, moderada, micro estructura de bloques muy finos; friable, pegajoso, plástico; porosidad muy alta; escasas láminas de mica de color blanco, tamaño arena muy fina; se insinúan películas delgadas y discretas, posible argílico, características similares al horizonte suprayacente.
4B23 (127-187cm) IB Rojizo	Rojo amarillento (5YR5/6), frecuentes (10%) manchas de color amarillo pardusco (10YR6/8) pequeñas, destacadas; franco; estructura de bloques subangulares gruesos, moderada a débil; abundante porosidad cilíndrica, abundante porosidad intersticial, porosidad alta y muy fina; abundantes láminas de mica de color blanco, tamaño arena fina; escasas películas delgadas, discontinuas, a partir de los 167cm de profundidad es más notable la presencia de óxidos de manganeso, lo cual es una variante del IB Rojizo.
4C (187 - X) IB Variegado Pseudo Arenoso	Amarillo pardusco (10YR6/6) un 70%, gris verdoso (2.5Y5/2) un 15%, rojo amarillento (5YR5/8) un 10%, rojo amarillento (5YR5/6) un 5%, variegado; franco arenoso; abundantes poros intersticiales finos; en los parches grises se observa frecuentes granos de cuarzo tamaño arena fina, abundantes

	láminas de mica, tamaño arena muy fina a arena fina; los parches grises tienen apariencia de arenas aluviales.

Observaciones:
No hay fenómeno de arenización. Las películas son muy delgadas. Muy notoria la porosidad en el perfil, da la apariencia en ciertas ocasiones de ser un depósito aluvial de arenas

- ✓ Descripción del Inceptisol

*Tabla **3.** Descripción general

Localización geográfica	**Vía a la escuela el Vergel, 200 m más adelante, Finca El Guamal.**
Altitud	
Posición Geomorfológica	Parte inferior (base) de flanco convexo, en contacto con superficie plana de inclinación suave
Relieve y pendiente	Escarpado, 72 % de pendiente.
Evidencias de erosión	Moderada, pistas y patas de vaca.
Material parental	Cuarzodiorita del batolito Antioqueño.
Material subyacente	Cuarzodiorita del batolito Antioqueño.
Vegetación natural y/o uso actual	Pasto, ganadería de leche.
Humedad actual	Húmedo.
Régimen de humedad del suelo	Údico.
Drenaje natural	Bien drenado.
Epipedon	Úmbrico - Ocrico
Horizonte subsuperficial:	Cámbico.
Clasificación taxonómica:	Typic Dystrudept

Tabla **4. Descripción Especifica del Inceptisol

Ap 0-10 cm 0-20 cm	Pardo grisáceo muy oscuro (10 YR 3/2); textura franco, franco limoso; estructura en bloques subangulares, finos, moderada; friable, poros abundantes, finos; abundantes raíces, finas y medias, verticales; abundantes agrupaciones de pellets, arriñonados, en grupos de aproximadamente 1 cm, que bajan hasta la parte superior del B1; limite neto, ondulado; corresponde al horizonte IA del perfil de meteorización.
B1 10-24 cm 24- 51 cm	Pardo fuerte (7.5 YR 5/8); textura franco, franco limosa; estructura en bloques subangulares, gruesos, medios; friable; abundantes poros, finos; frecuentes raíces, finas, verticales; con pocas raíces medianas, con una leve transición de aproximadamente 5 cm al horizonte subyacente; limite gradual, ondulado; corresponde al horizonte IB rojizo amarillento del perfil de meteorización.
C1 24-60 cm 51-132 cm	Rojo amarillento (5 YR 4/6); textura franco; con tendencia a bloques sub-angulares, gruesos, estructura litológica; friable; pocos poros, finos; pocas raíces, finas, verticales; pocos espacios intersticiales; con tintes rojizos debido a la presencia de micas, decoloradas; algunos núcleos moteados conservan la textura de la roca; limite neto, ondulado; corresponde al horizonte IB rojizo franco del perfil de meteorización.
C2 60-213 cm 132-213 cm	Amarillo parduzco (10 YR 6/8) en un 60 %, con manchas rojo oscuro (10 R 3/6) en un 30 %, medianas, definidas, neto, asociadas con micas oxidadas y rojo opaco (7.5 R 3/4) medianas, indistintas, difusas en 10 %; textura franco; friable; sin estructura pedológica, de tipo litológica con tendencia a bloques subangulares, finos; frecuentes poros intersticiales porosidad coralina; corresponde al horizonte IB rojizo transicional a IC del perfil de meteorización.

Observaciones.

1. Suelo con un horizonte A1 de formación incipiente, desarrollado sobre saprolito residual.
2. No se tomaron muestras para análisis de laboratorio.

- ✓ Descripción del Oxisol

*Tabla **5.** Descripción general

Localización geográfica:	A 200 m del perfil E2 (Enero 28/2000).
Posición geomorfológica:	Eje longitudinal de flanco convexo de colina.
Relieve y pendiente:	Quebrado, 28 % de pendiente.
Material parental:	Ceniza volcánica re-trabajada/ saprolito de cuarzodiorita.
Formaciones especiales:	Concreciones de óxidos de hierro.
Horizontes diagnósticos:	Cambico, óxico.
Clasificación taxonómica:	Andic Hapludox.
Muestra 04 Marzo 2001	Horizonte $2B_2$

**Tabla 6. Descripción Especifica del Oxisol

A11 0 - 13 cm	Pardo grisáceo muy oscuro (10 YR 3/2) en seco, negro en húmedo (10 YR 2/1); franco; estructura en bloques subangulares, finos moderados; friable; abundante raíces finas y medias; muy escasos granos de cuarzo; limite neto, ondulado.
A12 13 - 31 cm	Pardo amarillento oscuro (10 YR 4/4); franco; bloques subangulares, finos moderados; friable; abundantes raíces; escasas concreciones blancas, laminares de hasta 1.5 cm de eje, delgadas; escasas (10%) concreciones de óxidos de hierro, menores de 1cm, a la base de los horizontes hay una acumulación de abundantes concreciones de 2 - 3 cm de diámetro, arriñonadas y laminares, se trata de fragmentos de roca, algunos de estos muy oxidados recubiertos de películas blancas de 1mm (¿caolinita); limite neto, ondulado.
2B2 31 – 66 cm	Amarillo rojizo (7.5 YR 6/8); arcillo arenoso; al interior de este mientras las arenas disminuyen en profundidad y las arcillas aumentan; estructura con tendencia a bloques subangulares, gruesos, débiles; firme; pocas raíces finas, frecuentes poros finos y muy finos, asociados a canales de raíces; en general tiene una microporosidad de tipo cavernosa (visible con aumento de 50X), aparecen sectores con porosidad cilíndrica, moderadamente abundante, de tamaños finos a muy finos con incipiente porosidad coralina; escasos pedotúbulos de + / - 3 mm rellenos de material del mismo horizonte; se observan películas blancas que recubren la roca, escasas a frecuentes micas blancas y rojizas en el tamaño arena fina y muy fina, escasos a frecuentes granos de cuarzo, de tamaño inferior a arena media; limite gradual, ondulado; a partir de este horizonte hacia la base el material parental es cuarzo diorita in situ; corresponde al horizonte de meteorización IB amarillo arcillo arenoso.
2C1 66 – 97 cm	Pardo rojizo (2.5 YR 5/4), pocas (10%) manchas pardo amarillentas (10YR 5/8), medias, definidas y netas; sin estructura, con tendencia a bloques subangulares, gruesos, débiles; firme; poros cilíndricos; con un 10% de bloques de roca, con + / - 10 cm de eje; abundantes laminas finas de micas color rosa, abundantes puntos finos blancos (caolinita), abundante cuarzo muy fino, limite neto, ondulado; corresponde al horizonte de meteorización IB rojizo arcilloso.
2C2 97 – 150 cm	Pardo rojizo (5 YR 5/4), amarillo parduzco (10 YR 6/8), mezclados por sectores; franco arenoso; sin estructura, con tendencia a bloques subangulares, gruesos, débiles; friable; abundantes poros finos y medios; abundantes bloques de roca de + / - 10 cm; con caolín no manchado por óxidos de hierro, abundantes micas decoloradas, en láminas gruesas especialmente, si bien hay laminas medias y finas, frecuentes cuarzos de tamaño medio, limpios; corresponde al horizonte de meteorización IB rojizo, blanco con fragmentos de roca.

OBSERVACIONES:

1. El horizonte A (31 cm) parece derivado o con mucha influencia de cenizas volcánicas.
2. Horizontes B – C (31 – 150 cm) son derivados de cuarzo diorita.
3. No se observó procesos de diferenciación textural (horizonte kandico).
4. Código de laboratorio 14723i – 14728i. El código 14725i corresponde a las concreciones.

Anexo II

Tabla 7. Composición iónica de la solución del suelo Andisol

Suelo Andisol																				
N° Muestra	Dosis	Tiempo Muestreo	Porosidad	Replica	Cr(VI)	Cr(III)	Cromo total	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	K^{+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cl^{-}	NO_3^{-}	SO_4^{-2}	HCO_3^{-}	pH
					meq L^{-1}															
1	0	0	Macro	1	0,10	0,70	0,80	0,13	0,04	0,07	0,05	0,02	0,04	0,00	0,02	0,06	0,05	0,30	0,01	4,5
2	0	0	Macro	2	0,10	0,70	0,80	0,20	0,18	0,01	0,12	0,01	0,05	0,00	0,02	0,10	0,02	0,25	0,01	4,3
3	0	0	Macro	3	0,30	0,50	0,80	0,40	0,23	0,01	0,13	0,02	0,06	0,00	0,02	0,04	0,02	0,27	0,02	4,5
4	0	15	Macro	1	0,39	0,82	1,20	0,29	0,08	0,02	0,17	0,01	0,04	0,00	0,01	0,11	0,03	0,25	0,02	4,3
5	0	15	Macro	2	0,39	0,82	1,20	0,40	0,29	0,01	0,10	0,01	0,04	0,00	0,01	0,12	0,03	0,25	0,03	4,3
6	0	15	Macro	3	0,68	0,53	1,20	0,35	0,35	0,01	0,11	0,01	0,05	0,00	0,01	0,10	0,04	0,22	0,03	4,1
7	0	45	Macro	1	0,76	0,85	1,60	0,09	0,04	0,18	0,05	0,00	0,03	0,00	0,02	0,13	0,16	0,19	0,02	4
8	0	45	Macro	2	0,36	0,85	1,20	0,30	0,35	0,01	0,13	0,01	0,04	0,00	0,02	0,15	0,11	0,18	0,03	4,2
9	0	45	Macro	3	0,52	0,78	1,30	0,20	0,26	0,01	0,19	0,01	0,06	0,00	0,02	0,16	0,14	0,14	0,03	3,9
10	0	0	Meso	1	0,20	0,60	0,80	0,22	0,06	0,10	0,15	0,02	0,04	0,00	0,02	0,06	0,05	0,47	0,01	4,5
11	0	0	Meso	2	0,10	0,70	0,80	0,32	0,23	0,12	0,15	0,01	0,05	0,00	0,01	0,10	0,02	0,47	0,01	4,3
12	0	0	Meso	3	0,30	0,50	0,80	0,19	0,18	0,09	0,16	0,02	0,06	0,00	0,02	0,05	0,02	0,43	0,02	4,5
13	0	15	Meso	1	0,21	0,79	1,00	0,18	0,34	0,09	0,15	0,01	0,04	0,00	0,02	0,10	0,03	0,47	0,02	4,3
14	0	15	Meso	2	-0,16	0,96	0,80	0,38	0,36	0,20	0,16	0,01	0,04	0,00	0,01	0,12	0,03	0,46	0,02	4,3
15	0	15	Meso	3	0,78	0,63	1,40	0,37	0,39	0,15	0,16	0,01	0,05	0,00	0,01	0,11	0,03	0,55	0,03	4,1
16	0	45	Meso	1	0,15	0,85	1,00	0,66	0,35	0,08	0,16	0,01	0,03	0,00	0,06	0,12	0,16	0,79	0,02	3,9
17	0	45	Meso	2	0,19	1,02	1,20	0,43	0,42	0,30	0,17	0,01	0,04	0,00	0,03	0,12	0,11	0,89	0,03	4,2
18	0	45	Meso	3	0,70	0,71	1,40	0,56	0,57	0,45	0,17	0,01	0,06	0,00	0,02	0,15	0,14	0,99	0,03	4,7
19	0	0	Micro	1	0,20	0,80	1,00	0,21	0,25	0,14	0,11	0,02	0,04	0,00	0,03	0,06	0,09	0,67	0,01	4
20	0	0	Micro	2	0,20	0,70	0,90	0,21	0,19	0,09	0,20	0,01	0,05	0,00	0,03	0,09	0,03	0,73	0,01	4,3
21	0	0	Micro	3	0,10	0,50	0,60	0,22	0,23	0,10	0,20	0,02	0,06	0,00	0,03	0,06	0,04	0,77	0,02	4
22	0	15	Micro	1	0,34	0,86	1,20	0,19	0,43	0,11	0,19	0,01	0,05	0,02	0,02	0,12	0,05	0,72	0,03	4,2
23	0	15	Micro	2	0,93	0,67	1,60	0,19	0,38	0,10	0,15	0,01	0,05	0,02	0,03	0,12	0,05	0,75	0,03	4,1
24	0	15	Micro	3	0,79	0,91	1,70	0,20	0,49	0,10	0,19	0,01	0,06	0,00	0,02	0,11	0,07	0,84	0,03	4
25	0	45	Micro	1	0,56	0,94	1,50	0,17	0,56	0,10	0,05	0,01	0,06	0,01	0,10	0,12	0,22	0,80	0,02	3,8
26	0	45	Micro	2	0,75	0,75	1,50	0,17	0,61	0,15	0,05	0,01	0,06	0,01	0,10	0,13	0,24	0,83	0,03	3,9
27	0	45	Micro	3	0,61	0,99	1,60	0,18	0,63	0,12	0,04	0,01	0,06	0,00	0,09	0,13	0,19	0,87	0,04	4
28	7,5	0	Macro	1	1,44	0,42	1,86	0,29	0,08	0,13	0,27	1,31	0,13	0,00	0,11	1,05	0,15	0,69	0,05	6,2
29	7,5	0	Macro	2	1,55	0,41	1,96	0,31	0,34	0,12	0,18	1,30	0,13	0,00	0,07	1,12	0,15	0,78	0,06	5,8
30	7,5	0	Macro	3	1,43	0,36	1,79	0,26	0,33	0,14	0,17	1,35	0,12	0,00	0,14	1,17	0,15	0,81	0,05	5,4
31	7,5	15	Macro	1	0,40	2,20	2,60	0,17	0,04	0,18	0,07	0,87	0,45	0,04	0,10	0,85	0,17	0,75	0,03	6,1
32	7,5	15	Macro	2	0,50	2,30	2,80	0,20	0,44	0,18	0,06	0,98	0,32	0,05	0,09	0,94	0,19	0,70	0,03	6
33	7,5	15	Macro	3	0,10	2,40	2,50	0,19	0,40	0,17	0,10	0,89	0,27	0,05	0,12	1,05	0,20	0,62	0,03	6,3
34	7,5	45	Macro	1	2,20	3,50	5,70	0,12	0,04	0,22	0,05	0,92	0,45	0,05	0,14	0,81	0,19	0,56	0,02	6
35	7,5	45	Macro	2	2,50	3,60	6,10	0,17	0,51	0,17	0,08	0,91	0,50	0,05	0,18	1,00	0,20	0,55	0,02	5,9
36	7,5	45	Macro	3	1,60	3,70	5,30	0,14	0,27	0,22	0,07	1,20	0,43	0,06	0,29	0,85	0,19	0,46	0,02	6,1
37	7,5	0	Meso	1	1,34	0,52	1,86	0,21	0,05	0,18	0,06	1,84	0,19	0,02	0,08	1,01	0,12	1,33	0,03	5,8
38	7,5	0	Meso	2	1,48	0,58	2,06	0,22	0,06	0,19	0,07	1,91	0,20	0,02	0,17	0,93	0,15	1,37	0,06	5,7
39	7,5	0	Meso	3	1,45	0,51	1,96	0,22	0,07	0,10	0,05	2,03	0,17	0,02	0,15	0,95	0,11	1,48	0,06	4,8
40	7,5	15	Meso	1	0,50	2,60	3,10	0,23	0,04	0,08	0,05	1,22	0,35	0,03	0,19	0,89	0,14	1,56	0,06	5,9
41	7,5	15	Meso	2	0,56	2,80	3,36	0,24	0,08	1,23	0,05	0,98	0,25	0,04	0,18	0,96	0,17	1,78	0,06	6,1
42	7,5	15	Meso	3	0,66	1,80	2,46	0,27	0,05	1,03	0,06	1,25	0,27	0,05	0,27	1,08	0,20	1,82	0,05	4,9
43	7,5	45	Meso	1	2,50	3,90	6,40	0,85	0,05	0,15	0,13	0,84	0,41	0,06	0,27	0,84	0,19	2,01	0,05	5,9
44	7,5	45	Meso	2	2,86	4,10	6,96	0,87	0,04	0,15	0,11	0,80	0,35	0,06	0,30	1,03	0,20	2,10	0,06	6,3
45	7,5	45	Meso	3	2,46	3,10	5,56	0,76	0,09	0,25	0,13	1,18	0,45	0,07	0,40	0,87	0,20	2,20	0,05	6,5
46	7,5	0	Micro	1	0,39	1,62	2,01	0,77	0,07	0,11	0,03	1,87	0,23	0,07	0,46	1,06	0,12	2,50	0,08	6,4
47	7,5	0	Micro	2	0,33	1,82	2,15	0,57	0,09	0,12	0,03	2,02	0,14	0,08	0,19	0,95	0,15	2,70	0,09	5,9
48	7,5	0	Micro	3	0,09	1,78	1,87	0,90	0,09	0,11	0,03	1,90	0,26	0,14	0,24	0,93	0,14	2,40	0,09	6,1
49	7,5	15	Micro	1	3,51	1,70	5,21	0,48	0,08	0,12	0,04	1,24	0,31	0,13	0,25	1,03	0,17	2,78	0,07	6,3
50	7,5	15	Micro	2	2,87	1,40	4,27	0,50	0,09	0,12	0,03	1,51	0,25	0,11	0,35	1,00	0,18	2,82	0,07	5,7
51	7,5	15	Micro	3	2,93	1,30	4,23	0,45	0,06	0,11	0,03	1,52	0,34	0,11	0,39	1,08	0,20	2,93	0,07	6,4
52	7,5	45	Micro	1	6,41	3,00	9,41	0,55	0,07	0,13	0,04	1,20	0,43	0,14	0,36	1,04	0,19	3,15	0,07	5,9
53	7,5	45	Micro	2	5,77	2,70	8,47	0,68	0,05	0,11	0,05	1,47	0,52	0,18	0,44	1,07	0,20	3,54	0,07	6,1
54	7,5	45	Micro	3	6,03	2,60	8,63	0,55	0,07	0,14	0,04	1,28	0,50	0,15	0,42	0,27	0,20	3,45	0,06	6,3

Tabla 8. Composición iónica de la solución del suelo Inceptisol

Suelo Inceptisol																					
N° Muestra	Dosis	Tiempo Muestreo	Porosidad	Replica	Cr(VI)	Cr(III)	Cromo total	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	K^{+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cl^{-}	NO_3^{-}	SO_4^{-2}	HCO_3^{-}	pH
					meq L^{-1}																
1	0	0	Macro	1	-0,068	0,123	1,54	0,083	0,01	0,105	0,143	1,210	0,024	0,001	0,030	0,31	0,017	0,132	0,018	4,8
2	0	0	Macro	2	-0,078	0,123	1,45	0,073	0,03	0,105	0,105	1,250	0,029	0,002	0,027	0,29	0,021	0,088	0,022	4,7
3	0	0	Macro	3	-0,062	0,111	1,39	0,067	0,04	0,102	0,123	1,215	0,025	0,001	0,030	0,32	0,018	0,107	0,027	4,8
4	0	15	Meso	1	-0,006	0,129	2,18	0,195	0,01	0,158	0,125	1,219	0,032	0,003	0,032	0,33	0,019	0,080	0,031	4,8
5	0	15	Meso	2	0,000	0,123	2,13	0,101	0,02	0,154	0,126	1,221	0,032	0,003	0,033	0,31	0,019	0,082	0,039	4,8
6	0	15	Meso	3	-0,001	0,111	1,92	0,106	0,03	0,163	0,132	1,234	0,029	0,002	0,032	0,34	0,020	0,051	0,042	4,6
7	0	45	Micro	1	-0,042	0,117	1,67	0,372	0,04	0,249	0,197	1,304	0,033	0,002	0,040	0,41	0,025	0,035	0,039	5
8	0	45	Micro	2	-0,053	0,123	1,67	0,367	0,04	0,243	0,203	1,276	0,032	0,003	0,040	0,44	0,027	0,037	0,042	4,9
9	0	45	Micro	3	-0,021	0,111	1,75	0,316	0,043	0,233	0,204	1,265	0,033	0,004	0,043	0,39	0,028	0,039	0,043	4,5
10	0	0	Macro	1	0,006	0,127	2,25	0,097	0,04	0,016	0,097	1,318	0,031	0,002	0,053	0,31	0,017	0,300	0,018	4,7
11	0	0	Macro	2	0,027	0,127	2,43	0,098	0,03	0,012	0,087	1,313	0,035	0,002	0,050	0,26	0,019	0,280	0,024	4,6
12	0	0	Macro	3	0,061	0,110	2,43	0,086	0,04	0,013	0,093	1,315	0,041	0,002	0,053	0,31	0,017	0,263	0,027	4,8
13	0	15	Meso	1	0,029	0,143	2,74	0,071	0,03	0,054	0,116	1,308	0,039	0,004	0,056	0,33	0,019	0,181	0,032	4,7
14	0	15	Meso	2	0,096	0,133	3,14	0,069	0,04	0,063	0,121	1,313	0,039	0,004	0,047	0,31	0,020	0,144	0,031	4,8
15	0	15	Meso	3	0,081	0,147	3,24	0,075	0,03	0,054	0,122	1,311	0,041	0,004	0,050	0,33	0,020	0,184	0,042	4,9
16	0	45	Micro	1	-0,006	0,132	2,23	0,067	0,01	0,067	0,117	1,306	0,026	0,003	0,099	0,33	0,036	0,130	0,031	4,6
17	0	45	Micro	2	-0,048	0,141	2,03	0,056	0,05	0,056	0,121	1,308	0,033	0,004	0,065	0,36	0,038	0,123	0,040	4,7
18	0	45	Micro	3	0,057	0,123	2,63	0,063	0,04	0,057	0,126	1,311	0,056	0,005	0,062	0,27	0,039	0,125	0,045	4,8
19	0	0	Macro	1	0,047	0,143	2,88	0,349	0,15	0,204	0,052	1,318	0,035	0,002	0,059	0,30	0,091	0,253	0,022	4,6
20	0	0	Macro	2	0,059	0,140	2,94	0,354	0,13	0,145	0,075	1,313	0,041	0,001	0,050	0,35	0,105	0,275	0,024	4,6
21	0	0	Macro	3	0,098	0,124	3,00	0,288	0,11	0,189	0,046	1,546	0,040	0,002	0,062	0,37	0,106	0,337	0,029	4,7
22	0	15	Meso	1	0,057	0,146	3,03	0,21	0,14	0,155	0,068	1,538	0,043	0,026	0,059	0,41	0,165	0,205	0,032	4,8
23	0	15	Meso	2	0,101	0,135	3,21	0,24	0,11	0,137	0,076	1,544	0,043	0,020	0,056	0,45	0,156	0,185	0,034	4,7
24	0	15	Meso	3	0,204	0,152	4,41	0,244	0,11	0,156	0,087	1,543	0,040	0,018	0,056	0,51	0,136	0,201	0,042	4,9
25	0	45	Micro	1	0,063	0,145	3,06	0,253	0,13	0,247	0,096	1,537	0,046	0,003	0,111	0,76	0,234	0,134	0,054	4,6
26	0	45	Micro	2	0,051	0,154	3,11	0,128	0,15	0,234	0,102	1,539	0,048	0,004	0,071	0,77	0,263	0,164	0,054	4,8
27	0	45	Micro	3	0,091	0,132	3,08	0,244	0,12	0,246	0,111	1,542	0,060	0,005	0,074	0,88	0,256	0,185	0,054	4,8
28	7,5	0	Macro	1	0,238	0,141	4,51	0,17	0,05	0,087	0,119	3,011	0,188	0,004	0,148	1,63	0,042	0,650	0,062	5,3
29	7,5	0	Macro	2	0,219	0,141	4,34	0,21	0,07	0,078	0,111	2,987	0,163	0,005	0,105	1,71	0,041	0,692	0,054	5,5
30	7,5	0	Macro	3	0,245	0,138	4,51	0,18	0,05	0,076	0,107	2,991	0,207	0,005	0,112	1,66	0,046	0,692	0,060	5,4
31	7,5	15	Meso	1	0,112	0,221	4,8	0,23	0,09	0,138	0,087	2,396	0,251	0,039	0,154	1,34	0,071	0,547	0,049	5,6
32	7,5	15	Meso	2	0,080	0,233	4,72	0,21	0,09	0,145	0,086	2,411	0,319	0,046	0,172	1,37	0,072	0,549	0,049	5,5
33	7,5	15	Meso	3	0,125	0,230	5,07	0,26	0,08	0,143	0,093	2,418	0,268	0,042	0,184	1,41	0,073	0,548	0,051	5,6
34	7,5	45	Micro	1	0,230	0,151	4,61	0,314	0,14	0,187	0,021	2,231	0,400	0,049	0,178	1,24	0,099	0,351	0,034	5,4
35	7,5	45	Micro	2	0,239	0,152	4,71	0,32	0,11	0,189	0,023	2,256	0,426	0,050	0,187	1,25	0,099	0,343	0,032	5,7
36	7,5	45	Micro	3	0,252	0,149	4,76	0,33	0,13	0,191	0,024	2,234	0,400	0,049	0,178	1,27	0,099	0,314	0,029	5,6
37	7,5	0	Macro	1	0,346	0,233	7,03	0,228	0,14	0,228	0,143	3,255	0,174	0,020	0,116	1,14	0,059	0,481	0,044	5,7
38	7,5	0	Macro	2	0,376	0,215	6,99	0,288	0,15	0,228	0,134	3,442	0,199	0,025	0,209	1,37	0,054	0,851	0,067	5,7
39	7,5	0	Macro	3	0,342	0,295	8,08	0,256	0,11	0,304	0,145	3,560	0,170	0,021	0,184	1,10	0,051	0,413	0,078	5,6
40	7,5	15	Meso	1	0,136	0,258	5,65	0,446	0,17	0,203	0,121	2,754	0,348	0,028	0,230	1,17	0,072	1,048	0,073	5,8
41	7,5	15	Meso	2	0,051	0,266	5,05	0,447	0,18	0,305	0,112	2,511	0,246	0,039	0,218	1,29	0,075	1,341	0,073	5,6
42	7,5	15	Meso	3	0,136	0,270	5,86	0,567	0,21	0,344	0,116	2,776	0,261	0,050	0,310	1,05	0,078	1,797	0,065	5,5
43	7,5	45	Micro	1	0,140	0,283	6,12	0,312	0,24	0,157	0,088	2,368	0,403	0,060	0,309	1,24	0,100	2,770	0,058	5,7
44	7,5	45	Micro	2	0,010	0,296	5,22	0,314	0,23	0,156	0,077	2,329	0,341	0,064	0,342	1,08	0,091	1,795	0,071	5,8
45	7,5	45	Micro	3	0,212	0,354	7,97	0,289	0,18	0,187	0,056	2,715	0,447	0,068	0,441	1,27	0,110	2,783	0,060	5,6
46	7,5	0	Macro	1	0,670	0,404	12,82	0,314	0,25	0,191	0,102	3,404	0,221	0,068	0,503	1,16	0,265	2,021	0,090	5,7
47	7,5	0	Macro	2	0,708	0,395	12,98	0,314	0,12	0,187	0,147	3,553	0,133	0,081	0,227	1,14	0,287	2,261	0,103	6
48	7,5	0	Macro	3	0,738	0,389	13,14	0,295	0,27	0,163	0,152	3,434	0,257	0,144	0,276	1,24	0,237	1,861	0,104	6
49	7,5	15	Meso	1	0,376	0,430	10,72	0,33	0,25	0,197	0,081	2,765	0,301	0,131	0,288	1,21	0,313	2,406	0,084	5,9
50	7,5	15	Meso	2	0,181	0,447	9,32	0,35	0,22	0,181	0,074	3,037	0,246	0,106	0,383	1,29	0,373	2,091	0,076	5,8
51	7,5	15	Meso	3	0,720	0,417	13,46	0,236	0,21	0,173	0,081	3,055	0,334	0,106	0,426	1,25	0,302	2,825	0,078	5,7
52	7,5	45	Micro	1	0,178	0,422	8,86	0,288	0,33	0,244	0,066	3,770	0,428	0,144	0,402	1,28	0,390	3,399	0,076	5,6
53	7,5	45	Micro	2	0,074	0,428	8,06	0,242	0,39	0,198	0,041	3,005	0,512	0,182	0,475	1,48	0,395	4,378	0,080	5,9
54	7,5	45	Micro	3	0,305	0,434	10,16	0,389	0,34	0,231	0,033	3,880	0,498	0,154	0,460	1,52	0,424	3,414	0,072	5,8

Tabla 9. Composición iónica de la solución del suelo Oxisol

Suelo Oxisol																				
N° Muestra	Dosis	Tiempo Muestreo	Porosidad	Replica	Cr(VI)	Cr(III)	Cromo total	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	K^{+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cl^{-}	NO_3^{-}	SO_4^{-2}	HCO_3^{-}	pH
					meq L^{-1}															
1	0	0	Macro	1	0,137	0,116	3,20	0,507	0,07	0,18	0,186	1,198	0,109	0,003	0,028	5,03	0,140	0,098	0,029	4,8
2	0	0	Macro	2	0,149	0,116	3,30	0,509	0,05	0,13	0,176	1,193	0,120	0,004	0,025	4,91	0,200	0,054	0,033	4,8
3	0	0	Macro	3	0,149	0,104	3,10	0,496	0,08	0,15	0,078	1,195	0,130	0,004	0,028	4,95	0,159	0,073	0,038	4,7
4	0	15	Meso	1	0,126	0,110	3,00	0,521	0,07	0,125	0,111	1,186	0,116	0,005	0,022	4,99	0,104	0,046	0,042	4,8
5	0	15	Meso	2	0,114	0,116	3,00	0,505	0,07	0,14	0,109	1,191	0,116	0,006	0,016	4,99	0,136	0,048	0,050	4,8
6	0	15	Meso	3	0,137	0,104	3,00	0,521	0,06	0,18	0,114	1,189	0,125	0,004	0,016	5,07	0,123	0,049	0,053	4,8
7	0	45	Micro	1	0,126	0,122	3,20	0,531	0,07	0,236	0,124	1,184	0,104	0,004	0,035	5,27	0,101	0,019	0,042	4,6
8	0	45	Micro	2	0,126	0,116	3,10	0,542	0,08	0,266	0,121	1,186	0,111	0,005	0,032	5,31	0,088	0,026	0,051	5
9	0	45	Micro	3	0,114	0,104	2,80	0,533	0,09	0,233	0,133	1,190	0,134	0,006	0,035	4,899	0,086	0,003	0,053	4,9
10	0	0	Macro	1	0,154	0,120	3,41	0,427	0,19	0,183	0,15	1,198	0,109	0,004	0,025	1,88	0,286	0,266	0,029	4,5
11	0	0	Macro	2	0,153	0,120	3,40	0,488	0,16	0,188	0,154	1,193	0,120	0,004	0,022	2,09	0,283	0,246	0,035	4,7
12	0	0	Macro	3	0,191	0,103	3,44	0,466	0,14	0,234	0,147	1,195	0,130	0,004	0,025	2,15	0,209	0,229	0,038	4,8
13	0	15	Meso	1	0,120	0,125	3,20	0,432	0,2	0,211	0,132	1,188	0,117	0,007	0,028	2,10	0,212	0,146	0,043	4,6
14	0	15	Meso	2	0,128	0,128	3,33	0,507	0,21	0,21	0,123	1,193	0,116	0,006	0,019	2,18	0,183	0,109	0,042	4,6
15	0	15	Meso	3	0,183	0,116	3,60	0,537	0,23	0,208	0,127	1,191	0,125	0,007	0,022	2,17	0,203	0,150	0,053	4,7
16	0	45	Micro	1	0,092	0,166	3,67	0,478	0,22	0,204	0,107	1,186	0,104	0,005	0,071	2,27	0,144	0,095	0,042	4,8
17	0	45	Micro	2	0,094	0,172	3,80	0,603	0,24	0,25	0,103	1,188	0,111	0,007	0,038	1,94	0,176	0,088	0,051	4,7
18	0	45	Micro	3	0,097	0,168	3,76	0,605	0,25	0,234	0,11	1,191	0,134	0,007	0,035	2,03	0,147	0,091	0,056	4,9
19	0	0	Macro	1	0,167	0,136	3,80	0,277	0,13	0,168	0,048	1,198	0,113	0,004	0,032	1,92	0,215	0,219	0,030	4,6
20	0	0	Macro	2	0,161	0,116	3,40	0,133	0,14	0,288	0,048	1,193	0,124	0,004	0,023	2,10	0,255	0,241	0,035	4,8
21	0	0	Macro	3	0,170	0,117	3,50	0,205	0,16	0,257	0,042	1,426	0,134	0,004	0,035	2,14	0,181	0,303	0,040	4,5
22	0	15	Meso	1	0,117	0,126	3,20	0,301	0,14	0,249	0,063	1,418	0,120	0,028	0,032	2,11	0,184	0,171	0,043	4,7
23	0	15	Meso	2	0,121	0,136	3,40	0,305	0,16	0,267	0,073	1,424	0,120	0,022	0,028	2,18	0,155	0,151	0,045	4,8
24	0	15	Meso	3	0,130	0,143	3,60	0,366	0,39	0,233	0,071	1,423	0,128	0,021	0,028	2,19	0,175	0,167	0,053	4,5
25	0	45	Micro	1	0,045	0,191	3,70	0,271	1,19	0,21	0,139	1,417	0,108	0,005	0,084	2,21	0,115	0,100	0,045	4,7
26	0	45	Micro	2	0,057	0,185	3,70	0,489	1,11	0,256	0,156	1,419	0,115	0,007	0,044	5,66	0,125	0,130	0,051	4,8
27	0	45	Micro	3	0,039	0,200	3,80	0,577	0,89	0,294	0,164	1,422	0,137	0,007	0,047	5,34	0,119	0,150	0,065	4,7
28	7,5	0	Macro	1	0,203	0,134	4,09	0,604	0,06	0,302	0,224	3,096	0,266	0,011	0,120	6,15	0,307	0,428	0,025	4,8
29	7,5	0	Macro	2	0,208	0,134	4,12	0,605	0,09	0,304	0,227	3,422	0,240	0,015	0,077	5,07	0,362	0,470	0,030	4,8
30	7,5	0	Macro	3	0,202	0,131	4,02	0,624	0,08	0,321	0,234	3,232	0,346	0,014	0,148	5,34	0,346	0,470	0,034	5,3
31	7,5	15	Meso	1	0,161	0,156	4,09	0,678	0,08	0,319	0,097	2,276	0,524	0,048	0,126	5,88	0,398	0,325	0,038	5,5
32	7,5	15	Meso	2	0,158	0,168	4,29	0,665	0,087	0,287	0,102	2,391	0,397	0,055	0,096	4,93	0,470	0,327	0,046	5,4
33	7,5	15	Meso	3	0,142	0,171	4,19	0,663	0,09	0,324	0,104	2,298	0,346	0,061	0,157	5,70	0,435	0,326	0,049	5,6
34	7,5	45	Micro	1	0,061	0,214	4,24	0,669	0,14	0,389	0,089	1,760	0,521	0,062	0,151	5,09	0,470	0,129	0,038	5,5
35	7,5	45	Micro	2	0,054	0,226	4,38	0,771	0,11	0,344	0,078	2,323	0,568	0,059	0,188	5,72	0,484	0,121	0,048	5,6
36	7,5	45	Micro	3	0,039	0,223	4,21	0,668	0,13	0,355	0,098	1,880	0,502	0,069	0,296	5,40	0,526	0,196	0,049	5,4
37	7,5	0	Macro	1	0,189	0,197	5,05	1,045	0,21	0,476	0,148	3,135	0,251	0,030	0,088	6,32	0,314	0,446	0,025	5,7
38	7,5	0	Macro	2	0,189	0,208	5,25	1,056	0,22	0,443	0,134	3,322	0,277	0,034	0,181	5,24	0,432	0,463	0,031	5,6
39	7,5	0	Macro	3	0,208	0,182	4,95	1,132	0,26	0,367	0,141	3,440	0,247	0,031	0,157	5,51	0,470	0,379	0,034	5,7
40	7,5	15	Meso	1	0,154	0,243	5,55	1,444	0,18	0,435	0,105	2,634	0,426	0,038	0,203	6,00	0,569	1,014	0,039	5,7
41	7,5	15	Meso	2	0,150	0,260	5,81	1,389	0,17	0,506	0,113	2,391	0,324	0,049	0,191	5,04	0,505	1,307	0,038	5,6
42	7,5	15	Meso	3	0,162	0,202	4,91	1,376	0,14	0,543	0,118	2,656	0,338	0,059	0,282	5,81	0,553	1,350	0,049	5,8
43	7,5	45	Micro	1	0,077	0,403	7,66	1,43	0,11	0,508	0,103	2,248	0,480	0,069	0,281	5,17	0,615	1,733	0,038	5,5
44	7,5	45	Micro	2	0,016	0,380	6,72	1,45	0,09	0,564	0,102	2,209	0,419	0,073	0,315	5,91	0,687	1,760	0,048	5,6
45	7,5	45	Micro	3	0,031	0,370	6,68	1,56	0,13	0,532	0,098	1,970	0,524	0,078	0,414	5,47	2,883	1,852	0,052	5,4
46	7,5	0	Macro	1	0,221	0,403	8,90	1,346	0,43	0,569	0,233	3,284	0,298	0,087	0,475	5,38	3,012	1,987	0,026	5,7
47	7,5	0	Macro	2	0,231	0,421	9,30	1,173	0,63	0,542	0,235	3,433	0,211	0,100	0,200	5,82	3,026	2,226	0,031	5,6
48	7,5	0	Macro	3	0,240	0,370	8,50	1,234	0,58	0,36	0,238	3,314	0,335	0,163	0,249	5,68	3,103	2,204	0,036	5,7
49	7,5	15	Meso	1	0,186	0,461	9,60	6,453	0,76	0,608	0,024	2,645	0,379	0,150	0,261	6,00	3,445	2,371	0,039	5,7
50	7,5	15	Meso	2	0,177	0,498	10,16	6,786	0,76	0,444	0,029	2,340	0,324	0,125	0,356	5,82	3,314	2,410	0,041	5,6
51	7,5	15	Meso	3	0,162	0,424	8,76	5,899	0,68	0,661	0,049	2,480	0,411	0,125	0,399	5,95	3,359	2,791	0,049	5,8
52	7,5	45	Micro	1	0,082	0,687	12,61	6,665	0,7	0,665	0,033	2,100	0,506	0,163	0,374	6,76	3,574	3,365	0,041	6
53	7,5	45	Micro	2	0,071	0,638	11,67	7,001	0,5	0,589	0,023	1,870	0,590	0,200	0,448	6,92	3,570	3,728	0,048	5,8
54	7,5	45	Micro	3	0,068	0,649	11,83	6,891	0,59	0,663	0,017	1,760	0,575	0,173	0,432	6,68	3,614	3,380	0,061	5,8

Tabla 10. Niveles de significancia (P) de las fuentes de variación del ANAVA para cada una de los iones estudiados para el suelo Andisol, testigo.

Fuente de Variación / Variable		Testigo vs (Suelo+ biosólidos)	Tiempo de incubación	Condiciones de óxido-reducción	CV (%)
pH		*	ns	ns	1.4
HCO_3^-	(mg L^{-1})	*	ns	ns	1.2
Ca^{+2}		*	ns	ns	4.9
Mg^{+2}		*	ns	*	2.7
Na^+		*	ns	ns	2.3
K^+		*	ns	ns	3.9
SO_4^{-2}		***	*	*	2.2
NO_3^-		***	*	*	2.0
Cl^-		***	ns	ns	1.8
Mn^{2+}		***	ns	ns	3.2
$Fe^{2+} + Fe^{3+}$		***	ns	ns	1.6
Cu^{2+}		**	ns	ns	2.9
Zn^{2+}		**	ns	ns	1.0
ns: no significativo; * valor P≤0.05; ** valor P≤0.01, *** valor P<0.001.					

Tabla 11. Niveles de significancia (P) de las fuentes de variación del ANAVA para cada una de los iones estudiados para el suelo Andisol con aplicación de biosólidos.

Fuente de Variación / Variable		Testigo vs (Suelo+ biosólidos)	Tiempo de incubación	Condiciones de óxido-reducción	CV (%)
pH		*	ns	ns	1.4
HCO_3^-	(mg L^{-1})	*	ns	ns	1.4
Ca^{+2}		*	*	ns	4.0
Mg^{+2}		*	ns	*	2.1
Na^+		*	ns	ns	1.8
K^+		*	ns	ns	3.1
SO_4^{-2}		***	*	*	2.0
NO_3^-		***	ns	ns	2.0
Cl^-		***	ns	ns	1.2
Mn^{2+}		***	ns	ns	2.8
$Fe^{2+} + Fe^{3+}$		***	***	*	1.1
Cu^{2+}		**	*	*	2.3
Zn^{2+}		**	*	*	1.4
ns: no significativo; * valor P≤0.05; ** valor P≤0.01, *** valor P<0.001.					

Tabla 12. Niveles de significancia (P) de las fuentes de variación del ANAVA para cada una de los iones estudiados para el suelo Inceptisol, testigo.

Fuente de Variación / Variable		Testigo vs (Suelo+ biosólidos)	Tiempo de incubación	Condiciones de óxido-reducción	CV (%)
pH		*	ns	ns	1.1
HCO_3^-	(mg L^{-1})	*	ns	ns	1.0
Ca^{+2}		*	*	*	4.2
Mg^{+2}		*	ns	Ns	2.0
Na^+		*	ns	ns	1.2
K^+		*	ns	ns	3.3
SO_4^{-2}		***	*	ns	2.4
NO_3^-		***	ns	ns	2.1
Cl^-		***	ns	ns	1.4
Mn^{2+}		***	*	*	2.4
Fe^{2+} + Fe^{3+}		***	***	ns	1.2
Cu^{2+}		**	ns	ns	2.1
Zn^{2+}		**	*	ns	1.1
ns: no significativo; * valor P≤0.05; ** valor P≤0.01, *** valor P<0.001.					

Tabla 13. Niveles de significancia (P) de las fuentes de variación del ANAVA para cada una de los iones estudiados para el suelo Inceptisol, con aplicación de biosólidos.

Fuente de Variación / Variable		Testigo vs (Suelo+ biosólidos)	Tiempo de incubación	Condiciones de óxido-reducción	CV (%)
pH		*	ns	ns	
HCO_3^-	(mg L^{-1})	*	*	ns	1.1
Ca^{+2}		*	*	*	3.4
Mg^{+2}		*	*	ns	2.4
Na^+		*	ns	ns	1.3
K^+		*	ns	ns	3.2
SO_4^{-2}		***	*	ns	2.1
NO_3^-		***	*	ns	2.4
Cl^-		***	ns	ns	1.4
Mn^{2+}		***	*	*	2.3
Fe^{2+} + Fe^{3+}		***	***	**	1.5
Cu^{2+}		**	*	*	2.5
Zn^{2+}		**	*	*	1.4
ns: no significativo; * valor P≤0.05; ** valor P≤0.01, *** valor P<0.001.					

Tabla 14. Niveles de significancia (P) de las fuentes de variación del ANAVA para cada una de los iones estudiados para el suelo Oxisol, testigo.

Fuente de Variación / Variable		Testigo vs (Suelo+ biosólidos)	Tiempo de incubación	Condiciones de óxido-reducción	CV (%)
pH		*	ns	ns	1.4
HCO_3^-	(mg L^{-1})	*	ns	ns	1.3
Ca^{+2}		*	ns	ns	3.4
Mg^{+2}		*	ns	ns	2.1
Na^+		*	ns	ns	1.2
K^+		*	ns	ns	3.3
SO_4^{-2}		***	*	*	2.2
NO_3^-		***	**	*	2.1
Cl^-		***	**	**	1.4
Mn^{2+}		***	ns	ns	2.1
Fe^{2+} + Fe^{3+}		***	ns	ns	1.5
Cu^{2+}		**	ns	ns	2.3
Zn^{2+}		**	ns	ns	1.6
ns: no significativo; * valor P≤0.05; ** valor P≤0.01, *** valor P<0.001.					

Tabla 15. Niveles de significancia (P) de las fuentes de variación del ANAVA para cada una de los iones estudiados para el suelo Oxisol, con aplicación de biosólidos.

Fuente de Variación		Testigo vs (Suelo+ biosólidos)	Tiempo de incubación	Condiciones de óxido-reducción	CV (%)
Variable					
pH		*	ns	ns	1.2
HCO_3^-	(mg L^{-1})	*	*	ns	1.2
Ca^{+2}		*	ns	**	3.5
Mg^{+2}		*	ns	*	2.5
Na^+		*	ns	*	1.3
K^+		*	ns	*	2,6
SO_4^{-2}		***	*	*	2.3
NO_3^-		***	*	***	2.3
Cl^-		***	ns	***	1.2
Mn^{2+}		***	*	*	2.2
Fe^{2+} + Fe^{3+}		***	***	**	1.6
Cu^{2+}		**	*	*	2.5
Zn^{2+}		**	*	*	1.6
ns: no significativo; * valor P≤0.05; ** valor P≤0.01, *** valor P<0.001.					

Anexo III.

Análisis estadístico de las variables estudiadas sobre las formas de Cr (III) y (VI) y las especies de dichas formas.

Tabla 16. Anava del modelo total para Andisol.

Factor	G. Libertad	Valor F	Valor P
Tipo Cr	1	48.59	0.00003583 ***
Tiempo	2	10.45	0.0002625 ***
Porosidad	2	2.20	0.1246282
Tipo Cr X tiempo	2	0.83	0.4428176
Tipo Cr X porosidad	2	1.14	0.3294660
Tiempo X porosidad	4	0.46	0.7606954
Tipo Cr X tiempo X porosidad	4	0.70	0.5956080

Tabla 17. Anava del modelo final del análisis de varianza del suelo Andisol

Factor	G. Libertad	Valor F	Valor P
Tipo Cr	1	49.54	0.000005219***
Tiempo	2	10.66	0.0002625 ***

Tabla 18. Anava del modelo total para Inceptisol

Factor	G. Libertad	Valor F	Valor P
Tipo Cr	1	900.4809	< 2.2e-16 ***
Tiempo	2	38.6678	1.084e-09 ***
Porosidad	2	8.3518	0.001048 **
Tipo Cr X tiempo	2	8.3864	0.001023 **
Tipo Cr X porosidad	2	2.7998	0.074102
Tiempo X porosidad	4	0.2519	0.906593
Tipo Cr X tiempo porosidad	4	0.9561	0.443300

Tabla 19. Anava del modelo final del análisis de varianza del suelo Inceptisol.

Factor	G. Libertad	Valor F	Valor P
Tipo Cr	1	970.3445	< 2.2e-16 ***
Tiempo	2	41.6678	7.032e-11 ***
Porosidad	2	8.9997	0.0005290 ***
Tipo Cr X tiempo	2	9.0371	0.0005151 ***

Tabla 20. Anava del modelo total para Oxisol

Factor	G. Libertad	Valor F	Valor P
Tipo Cr	1	1116.4806	< 2.2e-16 ***
Tiempo	2	18.4071	3.116e-06 ***
Porosidad	2	3.8456	0.03064 *
Tipo Cr X tiempo	2	43.4982	2.485e-10 ***
Tipo Cr X porosidad	2	124.3562	< 2.2e-16 ***
Tiempo X porosidad	4	1.4840	0.22742
Tipo Cr X tiempo X porosidad	4	24.5244	0.07433

Tabla 21. Anava del modelo final del análisis de varianza del suelo Oxisol.

Factor	G. Libertad	Valor F	Valor P
Tipo Cr	1	1116.4806	< 2.2e-16 ***
Tiempo	2	18.4071	3.116e-06 ***
Porosidad	2	3.8456	0.03064 *
Tipo Cr X tiempo	2	43.4982	2.485e-10 ***
Tipo Cr X porosidad	2	124.3562	< 2.2e-16 ***

Anexo IV

Tabla 22 Niveles de significancia (P) de las fuentes de variación del ANAVA para las especies de Cr (III) y Cr (VI) en solución del suelo Andisol, testigo.

Fuente de Variación / **Variable**	**Tiempo de incubación**	**Condiciones de óxido-reducción**	**CV%**
CrO_4^{-2}	ns	ns	12.3
$KCrO_4^{-}$	ns	ns	13.4
$CaCrO_4^{0}$	ns	ns	14.5
$NaCrO_4^{-}$	ns	ns	12.4
$Cr(OH)_2^{+1}$	ns	ns	16.2
ns: no significativo; * valor P≤0.05; ** valor P≤0.01.			

Tabla 23 Niveles de significancia (P) de las fuentes de variación del ANAVA para las especies de Cr (III) y Cr (VI) en solución del suelo Andisol con aplicación de biosólidos.

Fuente de Variación / **Variable**	**Tiempo de incubación**	**Condiciones de óxido-reducción**	**CV%**
CrO_4^{-2}	ns	ns	13.6
$KCrO_4^{-}$	ns	ns	16.3
$CaCrO_4^{0}$	ns	ns	14.2
$NaCrO_4^{-}$	ns	ns	14.2
$Cr(OH)_2^{+1}$	ns	ns	13.5
ns: no significativo; * valor P≤0.05; ** valor P≤0.01.			

Tabla 24. Niveles de significancia (P) de las fuentes de variación del ANAVA para las especies de Cr (III) y Cr (VI) en solución del suelo Inceptisol, testigo.

Fuente de Variación / **Variable**	**Tiempo de incubación**	**Condiciones de óxido-reducción**	**CV%**
CrO_4^{-2}	ns	ns	11.2
$HCrO_4^{-}$	ns	ns	11.4
$Cr(OH)_2^{+1}$	ns	ns	12.3
$Cr(OH)^{+2}$	ns	ns	14,2
ns: no significativo; * valor P≤0.05; ** valor P≤0.01			

Tabla 25. Niveles de significancia (P) de las fuentes de variación del ANAVA para las especies de Cr (III) y Cr (VI) en solución del suelo Inceptisol, con aplicación de biosólidos,.

Fuente de Variación / **Variable**	**Tiempo de incubación**	**Condiciones de óxido-reducción**	**CV%**
CrO_4^{-2}	ns	*	13.4
$CaCrO_4°$	ns	ns	24.5
$FeCrO_4$	ns	*	13.4
$Cr(OH)_2^{+1}$	ns	ns	15.1
ns: no significativo; * valor P≤0.05; ** valor P≤0.01.			

Tabla 26. Niveles de significancia (P) de las fuentes de variación del ANAVA para las especies de Cr (III) y Cr (VI) en solución del suelo Oxisol, testigo.

Fuente de Variación / **Variable**	**Tiempo de incubación**	**Condiciones de óxido-reducción**	**CV%**
CrO_4^{-2}	ns	ns	12.4
$KCrO_4^{-}$	ns	ns	13.2
$FeCrO_4$	ns	ns	14.7
$Cr(OH)_2^{+1}$	ns	ns	17.9
Cr-ácidos Orgánicos	ns	ns	12.4
$Cr(OH)^{+2}$	ns	ns	11.2
ns: no significativo; * valor P≤0.05; ** valor P≤0.01.			

Tabla 27. Niveles de significancia (P) de las fuentes de variación del ANAVA para las especies de Cr (III) y Cr (VI) en solución del suelo Oxisol, con aplicación de biosólidos.

Fuente de Variación / **Variable**	**Tiempo de incubación**	**Condiciones de óxido-reducción**	**CV%**
CrO_4^{-2}	ns	*	17.4
$NaCrO_4^{-}$	ns	ns	12.2
$FeCrO_4$	ns	*	19.7
$Cr(OH)_2^{+1}$	ns	*	11.9
Cr-ácidos Orgánicos	ns	*	13.4
$Cr(OH)^{+2}$	ns	*	12.4
ns: no significativo; * valor P≤0.05; ** valor P≤0.01.			